

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР  

---

ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. Л. МАРКМАН

ХИМИЯ  
ЛИПИДОВ

вып. 2

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ФАН» УЗБЕКСКОЙ ССР

ТАШКЕНТ - 1970

*Монография «Химия липидов» издается несколькими выпусками. В ней рассматриваются вопросы химии глицеридов и веществ, сопутствующих им в натуральных жирах, излагается учение о метаболизме жиров, приводятся основные методы исследования жиров, дается описание природных растительных и животных жиров и восков.*

*Во втором выпуске книги рассматриваются вопросы строения жирных кислот на основе данных физического и физико-химического их исследования, характеризуются спирты, и в частности глицерин, входящие в качестве второго основного структурного компонента в состав жиров и восков, дается представление о глицеридах. Особый раздел посвящается учению о глицеридном составе жиров.*

*Книга предназначена для исследователей, работающих в области химии и технологии жиров, для инженеров предприятий жировой промышленности и для студентов, специализирующихся по химии жиров.*

Ответственный редактор  
доктор техн. наук  
Д. Т. ЗАБРАМНЫЙ

## I. СТРОЕНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Все данные, приведенные нами в первом выпуске настоящей книги [1], по строению жирных кислот, основанные на чисто химическом исследовании, а именно систематическом укорочении или, наоборот, удлинении молекул насыщенных кислот и деструктивном окислении ненасыщенных, привели нас к выводу о прямоцепочечном строении обеих групп кислот, находящихся в природных жирах, и позволили установить положение кратных связей в непредельных кислотах.

Выяснение более тонкой структуры кислот стало возможным путем применения некоторых физических методов исследования, в частности рентгеноструктурного анализа [2]. Этот метод основан на явлении дифракции рентгеновых лучей при прохождении их через кристалл. Кристалл в этом случае — как бы естественная дифракционная решетка, поскольку атомы (ионы, молекулы) расположены в нем в строгом порядке (в узлах кристаллической решетки) и расстояние между ними примерно такое же, как и длина волны рентгеновского излучения.

Для пояснения представим кристалл в виде пространственной решетки (рис. 1, *a*), в узлах которой лежат его структурные элементы (молекулы, атомы, ионы). Изображенный на рисунке кристалл принадлежит по кристаллографической классификации к ромбической системе. Оси кристаллов такого типа пересекаются под углами  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; длины их *AB*, *CD* и *EF* относятся как  $a : b : c$ , причем  $a \neq b \neq c$ . На рис. 1, *b* представлена грань, лежащая в основании кристалла (ромбической призмы), на рис. 1, *b* — боковая грань с показом расположения его структурных элементов в узлах плоских решеток, из которых складывается пространственная решетка. По трем взаимно перпендикулярным направлениям расстояния между плоскими решетками различны и относятся как  $a : b : c$ . Однако,

кроме решеток, параллельных осям симметрии кристалла, г. е. лежащих в сечениях  $m_1 m_1^1$ ,  $m_2 m_2^1$ ,  $m_3 m_3^1 \dots$ ,  $m_1 n_1$ ,

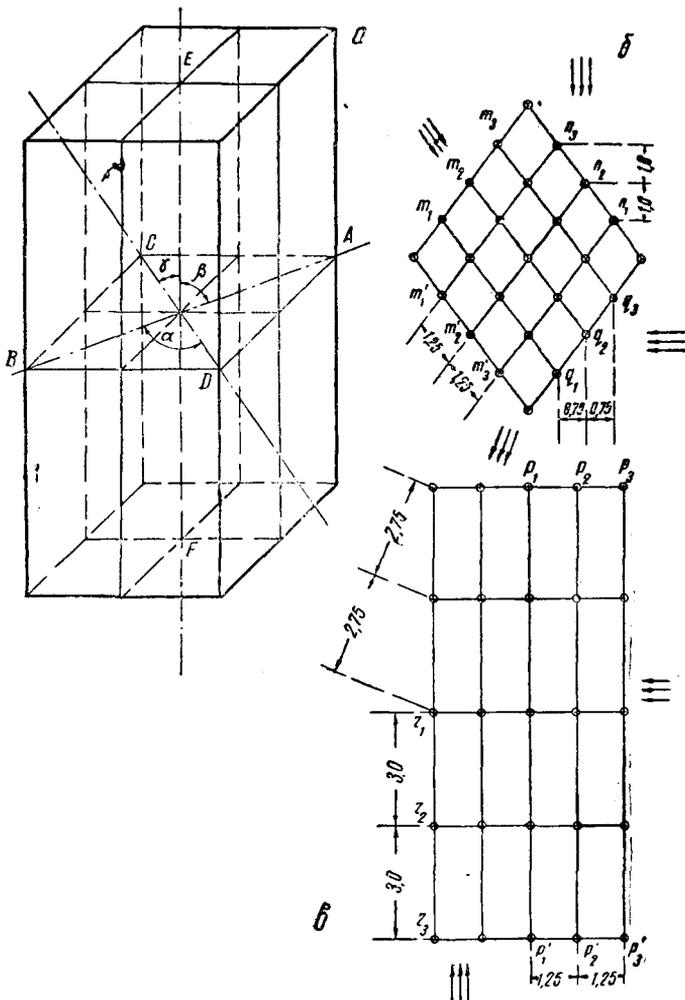


Рис. 1. Строение кристалла.

$m_2 n_2$ ,  $m_3 n_3$ , ... и  $p_1 p_1^1$ ,  $p_2 p_2^1$ ,  $p_3 p_3^1 \dots$ , имеются еще и другие решетки, получающиеся при рассечении кристалла плоскостями  $m_1 q_1$ ,  $m_2 q_2$ ,  $m_3 q_3 \dots$ ,  $p_1 r_1$ ,  $p_2 r_2$ ,  $p_3 r_3 \dots$  и т. д. В каж-

дой из этих плоскостей во всем объеме кристалла структурные элементы кристалла распределены тоже закономерно. Расстояния между всеми плоскостями одной группы одинаковы, а между плоскостями разных групп различны.

Совокупность плоскостей одной группы, как параллельных, так и не параллельных той или иной грани кристалла, образует дифракционную решетку, обуславливающую дифракцию рентгеновских лучей при отражении их от поверхности кристалла (рассеяние) с последующей интерференцией и образованием селективных максимумов почернения и диффузного фона. На фотопленке получается картина линейчатого спектра (рентгенограмма) [3].

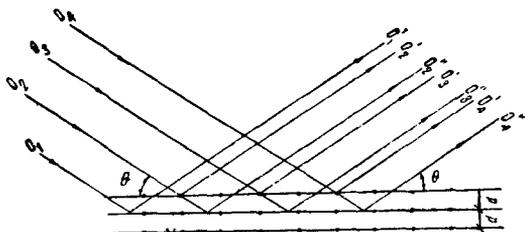


Рис. 2. Условие Вульфа — Брэгга.

Установлено [4, стр. 479], что интерференционные максимумы образуются в направлениях, для которых падающий и рассеянный лучи образуют одинаковые углы с атомной плоскостью кристалла, удовлетворяющие условию Вульфа — Брэгга:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta,$$

где  $n$  — целое число,

$\lambda$  — длина волны падающего рентгеновского излучения,

$\theta$  — угол между лучом и отражающей плоскостью,

$d$  — расстояние между отражающими плоскостями в кристалле (межплоскостные расстояния) (рис. 2).

Рентгеноструктурное исследование достаточно крупного, свободного от дефектов монокристалла можно проводить методом вращения [4, стр. 481]. Пучок монохроматического рентгеновского излучения с длиной волны  $\lambda$  пропускают через узкую щель в свинцовой диафрагме  $BB'$  (рис. 3). Луч падает на кристалл  $K$ , который с помощью специального приспособления вращается вокруг оси  $C$ , перпендикулярной к плоскости чертежа. По дуге круга  $PP'$ , центр которого лежит на оси вращения  $C$  кристалла, закрепляется фотоплен-

ка. По мере вращения кристалла меняется угол  $\Theta$ . Когда  $\Theta$  примет значение, удовлетворяющее условию Вульфа—Брэгга, возникает интерференционный максимум в направлении зеркального отражения. При всех других значениях отраженный луч практически отсутствует.

Рассеяние происходит как от систем плоскостей, параллельных естественным граням кристалла, так и от других равноотстоящих друг от друга плоскостей, проведенных через совокупность структурных элементов кристалла, как это показано на рис. 1. Отражение от каждой совокупности одной

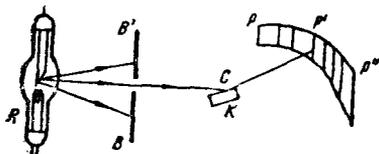


Рис. 3. Схема рентгеноспектрографа с вращающимся кристаллом.

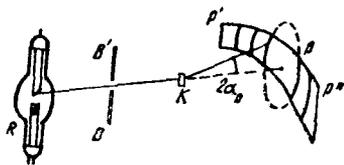


Рис. 4. Схема рентгеноспектрографа для работы с кристаллическими порошками.

серии плоскостей с присущим им межплоскостным расстоянием  $d$  дает серию максимумов при соответствующих значениях угла  $\Theta$ . Таким образом, по значению  $\Theta$  определяют межплоскостные расстояния в кристалле, а отсюда—расположение структурных элементов в нем, т. е. строение. Все это позволяет рассчитать величину элементарной ячейки кристалла.

Обычно для рентгеноструктурного исследования кристалла используют метод порошков [4, стр. 482]. В этом случае на столбик прессованного кристаллического порошка (рис. 4) направляют узкий пучок параллельных монохроматических рентгеновских лучей. Среди беспорядочно ориентированных в столбике кристалликов всегда находятся расположенные к направлению луча под углом  $\Theta$ , удовлетворяющим условию Вульфа—Брэгга. Для каждой серии параллельных плоскостей из таких отраженных различными кристаллами лучей образуется конус. Эти конические поверхности на фотопленке дают систему линий. На рентгенограмме получается отражение от всех плоскостей кристалла, для которых  $d > \frac{n\lambda}{2}$ , поскольку  $\sin\Theta \leq 1$ . По расположению же линий можно рассчитать межплоскостные расстояния в кристалле и определить его структуру. Этот метод в сочетании с химическими и другими физико-химическими методами исследования дал заме-

чательные результаты при установлении тонкой структуры сложных молекул органических соединений.

В частности, рентгеноструктурный метод был с успехом применен при определении строения длинноцепочечных углеводородов, спиртов, предельных и непредельных кислот и их сложных эфиров. На основании исследований такого рода были сделаны следующие выводы [2, стр. 295].

Элементарная ячейка кристаллической решетки длинноцепочечных органических соединений представляет собой удлиненный параллелепипед квадратного или прямоугольного сечения. Два малых ребра параллелепипеда (равные или не равные между собой) много меньше третьего. У всех соединений одного и того же гомологического ряда размеры и форма сечения одинаковы, длина же растет пропорционально числу метиленовых групп в отдельных членах ряда. Сказанное относится и к гомологическому ряду алифатических насыщенных карбоновых кислот, входящих в состав глицеридов, восков и других липидов.

Если предположить, что углеродные атомы стеариновой кислоты  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{COOH}$  вытянуты в монотонную прямолинейную цепочку, к которой в качестве последнего звена примыкает карбоксил, то, исходя из установленных значений атомных радиусов и расстояний между центрами ковалентно связанных атомов [5], мы получим длину молекулы стеариновой кислоты:

17 С — С связей по 1,541 Å	26,197
1 С — Н связь (в метильной группе)	1,091
1 С — О связь (в карбоксиле)	1,360
1 О — Н связь (в карбоксиле)	0,970
2 радиуса концевых Н-атомов по 0,280 Å	0,560
	<hr/>
	30,178 Å

Кристаллографические измерения [6] показали, что стеариновая кислота кристаллизуется в моноклинической призматической системе; аксиальные размеры элементарного параллелепипеда в кристалле. (рис. 5):  $a = 5,546$ ,  $b = 7,381$ ,  $c = 48,84$  Å;  $b$ -ось перпендикулярна к плоскости  $ABCD$ ,  $c$ -ось наклонна так, что образует с плоскостью  $CDEF$  угол  $63^\circ 38'$ . Отсюда высота элементарной ячейки кристалла  $h = 48,84$ .  $\sin 63^\circ 38' = 43,76$  Å. Таким образом, объем элементарной ячейки равен  $5,546 \times 7,381 \times 43,76 = 1790$  Å<sup>3</sup> =  $= 1,79 \cdot 10^{-21}$  см<sup>3</sup>.

Удельный вес твердой стеариновой кислоты  $1,05 \text{ г/мл}$ . Вес ее в объеме одного элементарного параллелепипеда  $1,79 \cdot 10^{-21} \cdot 1,05 = 1,88 \cdot 10^{-21} \text{ г}$ . Молекулярный вес стеариновой кислоты  $284,48$ . Принимая 1 *авограмм* равным  $1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ , получаем вес молекулы стеариновой кислоты равным  $1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 284,48 = 4,72 \cdot 10^{-22} \text{ г}$ . Таким образом, в одной элементарной ячейке кристалла вмещается

$$\frac{1,88 \cdot 10^{-21}}{4,72 \cdot 10^{-22}} = 4$$

молекулы стеариновой кислоты.

Собственный объем каждой молекулы стеариновой кислоты  $\approx 310 \text{ \AA}^3$ ; общий объем четырех молекул  $1240 \text{ \AA}^3$ . Отсюда коэффициент упаковки молекул в кристалле равен  $\frac{1240}{1790} = 0,7$ , что надо признать нормальным.

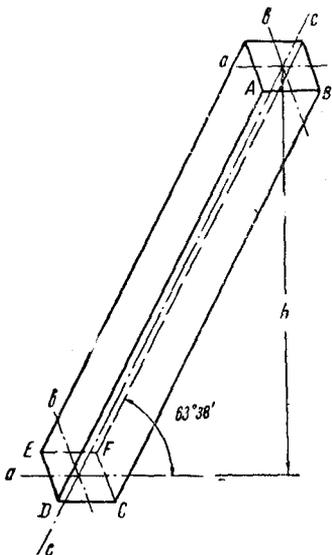


Рис. 5. Элементарный параллелепипед в кристалле стеариновой кислоты

Очевидно, 4 молекулы одной элементарной ячейки не могут быть вытянуты в одну цепочку. Следует сделать другое допущение: а) 4 молекулы располагаются в элементарной ячейке в два слоя, каждый длиной  $\frac{48,84}{2} = 24,42 \text{ \AA}$ ; б) молекулы кислоты не вытянуты в форме монотонной цепочки длиной  $\approx 30 \text{ \AA}$ , а сжаты в форме гармоник.

При площади поперечного сечения элементарного параллелепипеда  $5,546 \times 7,381 = 40,94 \text{ \AA}^2$  на долю каждой из двух рядом лежащих молекул приходится  $20,47 \text{ \AA}^2$ . Основываясь на величинах площади поперечного сечения и общей длины молекулы  $24,42 \text{ \AA}$ , соответствующим геометрическим построением приходим к зигзагообразной структуре углеводородной цепочки стеариновой кислоты (рис. 6). На

фрагменте этой молекулы, представленном на рис. 7, изображена цепочка правильных тетраэдров, в центрах которых лежат углеродные атомы; жирной линией выделены связи

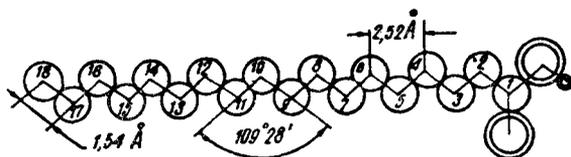


Рис. 6. Строение молекулы стеариновой кислоты (прямоцепочечная конфигурация).

С—С. Конечно, правильными могут быть тетраэдры только в соединениях типа  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  и т. п. Если же углеродный атом связан с разноименными атомами или радикала-

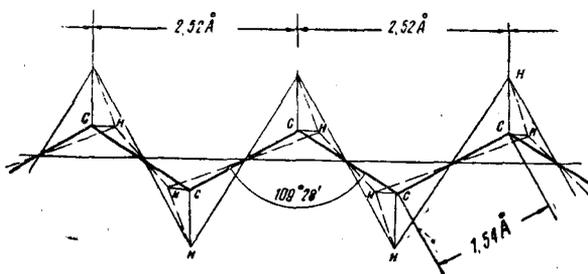


Рис. 7. Фрагмент молекулы стеариновой кислоты.

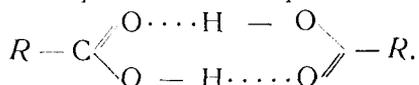
ми, тетраэдр получается более или менее искаженным. В частности, в углеводородной цепочке углы  $\text{HCH}$ ,  $\text{HCC}$  и  $\text{CCC}$  не совсем равны между собой.

Из рис. 7 видно, что расстояние между центрами двух углеродных атомов, находящихся в одном ряду зигзагообразной цепи жирной кислоты, составляет 2,52 Å. Зная, что длина связи С—С равна 1,541 Å, находим угол между связями трех последовательно расположенных С-атомов равным  $109^\circ 28'$ , что достаточно близко к величине угла между направлениями главных валентностей углеродного атома [7, стр. 218—226].

Очевидно, что возрастание числа углеродных атомов в молекуле на два должно сопровождаться удлинением ее на

2,52 Å, а элементарной ячейки кристалла—на 5,04 Å. Действительно, лауриновая кислота  $C_{12}H_{24}O_2$ , длина молекулы которой, по данным рентгеноструктурного анализа, равна  $\approx 17$  Å, отличается от стеариновой  $C_{18}H_{38}O_2$  на  $24,42 - 17 = 7,42 \approx 2,52 \times 3$  (Å).

Характерно, что в двухслойной элементарной ячейке жирных кислот противолежащие молекулы обращены друг к другу карбоксильными группами, что, очевидно, обусловлено относительной прочностью водородных связей



В пользу этого представления говорит то, что в двухслойном сочетании, подобно жирным кислотам, кристаллизуются и другие длинноцепочечные соединения, в одном конце которых есть активная группировка, например метилкетоны  $CH_3 \cdot CH_2 \dots CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  и углеводороды с концевой фенильной группой  $CH_3 \cdot CH_2 \dots CH_2 \cdot C_6H_5$ , в то время, как парафиновые прямоцепочечные углеводороды  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \dots CH_2 \cdot CH_3$ , сложные эфиры  $CH_3 \cdot CH_2 \dots COOR$ , кетоны, кроме метилкетонов,  $CH_3 \cdot CH_2 \dots CO \cdot (CH_2)_n \cdot CH_3$ , образуют однослойные кристаллические ячейки.

Интересно, что дикарбоновые кислоты с четным числом углеродных атомов образуют кристаллы с однослойными ячейками, а с нечетным—двухслойные [8].

Рентгеноструктурным методом установлено, что расстояния между соседними параллельными цепями жирных кислот равно 3—4 Å, т. е. в 2—3 раза больше, чем между атомами углерода в направлении главных валентностей. Следовательно, между цепями действуют более слабые, очевидно, не химические, а Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения [9].

Некоторые физические свойства насыщенных жирных кислот меняются с возрастанием их молекулярного веса не монотонно, а по некоторой зигзагообразной кривой. Это относится и к температурам плавления кислот [1, стр. 15, 18]. Такое же чередование повышения и понижения температуры плавления, скрытых теплот кристаллизации и некоторых других физических свойств характерно и для других длинноцепочечных соединений, например, для сложных эфиров жирных кислот, для дикарбоновых кислот и др.

Некоторые авторы [10] объясняют это явление различным положением концевых групп в молекулах длинноцепочечных соединений с четным и нечетным числом углеродных атомов

(рис. 8). Малкин [Г. Malkin, 11] же связывает чередование в значениях физических свойств не с числом углеродных атомов в цепи, а с наклоном оси  $c$  к плоскости  $CDEF$  (рис. 5). Он отмечает тот факт, что у некоторых длинноцепочечных соединений с зигзагообразным строением цепи, например, у парафинов, первичных спиртов, этиловых эфиров жирных кислот, не наблюдается чередования температур плавления и других свойств. Вместе с тем цепочки соединений этих типов в противоположность цепочкам монокарбоновых кислот, метилкетонов и других расположены не наклонно, а вертикально. Принято считать, что чередование свойств членов гомологических рядов с четным и нечетным числом  $C$ -атомов

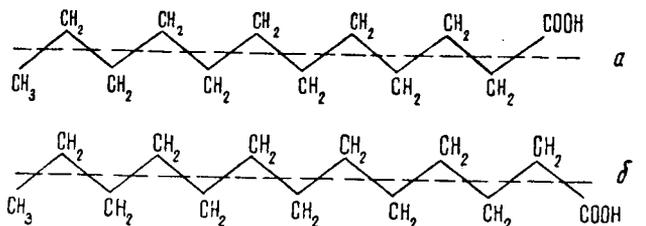


Рис. 8.

*a*—лауриновая кислота  $C_{12}H_{24}O_2$ . Концевые группы  $CH_3$  и  $COOH$  расположены по разные стороны от осевой линии; *b*—тридекановая кислота  $C_{13}H_{26}O_2$ . Концевые группы расположены по одну сторону от оси.

обусловлено зигзагообразным строением углеродной цепи, но проявляется только при угле наклона длинной оси молекулы к плоскости малых осей  $< 90^\circ$ .

Из приведенного выше следует, что высота элементарной ячейки кристаллов твердых жирных кислот является функцией числа  $C$ -атомов в длинноцепочечной молекуле (в частности, в молекулах одноосновных алифатических кислот), числа молекул в ячейке кристалла (одно-или двухслойные ячейки) и угла наклона длинной оси ячейки к плоскости малых осей. Роль угла наклона иллюстрируется на рис. 9 [12, 13].

Значительно меньше изучено строение непредельных кислот. Некоторые данные есть только в отношении олеиновой кислоты и ее геометрического изомера—элаидиновой.

Для олеиновой кислоты с присущей ей *цис*-конфигурацией принимается строение, представленное на рис. 10. Для установления его приняты в расчет результаты рентгеноструктурного исследования [5].

Расстояние между центрами атомов

C—C	1,54 Å
C=C	1,53
C—H	1,09
C—O	1,36
C=O	1,24
O—H	0,97

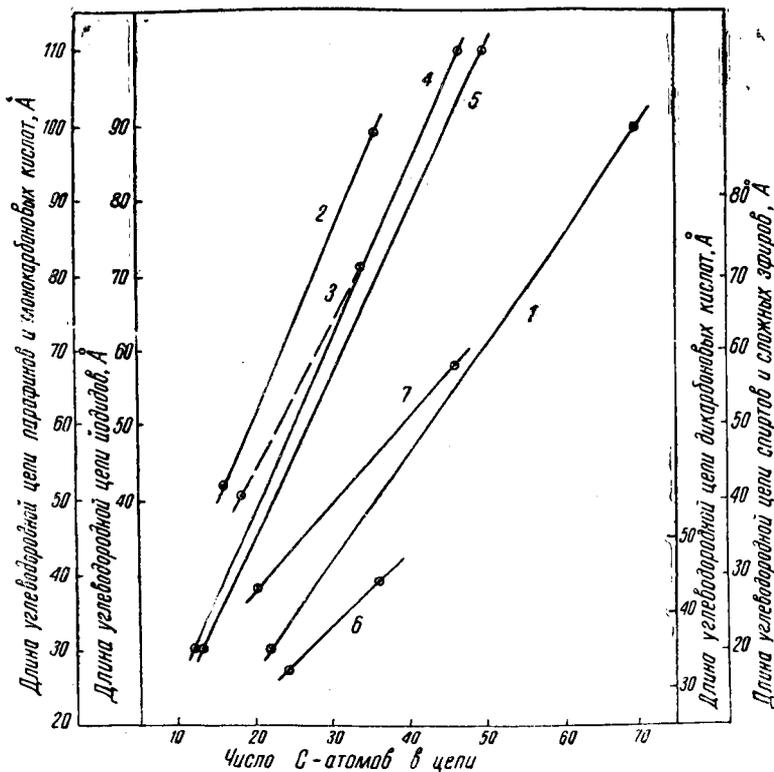


Рис. 9. Зависимость длины элементарной ячейки в кристалле длинноцепочечного соединения от числа C-атомов и угла наклона длинной оси.

1—парафины, 2—алкалоиды, 3—спирты, 4—кислоты В, 5—кислоты С, 6—дикарбоновые кислоты, 7—сложные эфиры монокарбоновых кислот.

Угол между направлениями связей

C—C—C	109°28'
C—C=C	109°28'
O—C=O	130°
C—C=O	120°30'
H—C=O	118°48'
C—O—H	105°

Углеводородная часть молекулы 1—18 складывается из трех участков: 1—9, 9—10 и 10—18. Длина участка 9—10 равна 1,53 Å. Участки 1—9 и 10—18 построены по тому же типу, что и молекулы насыщенных жирных кислот. Поэтому расстояние 1—9 равно  $2,52 \times 4 = 10,08$  Å. Угол 1—9—10 равен сумме углов 7—9—8 и 8—9—10.

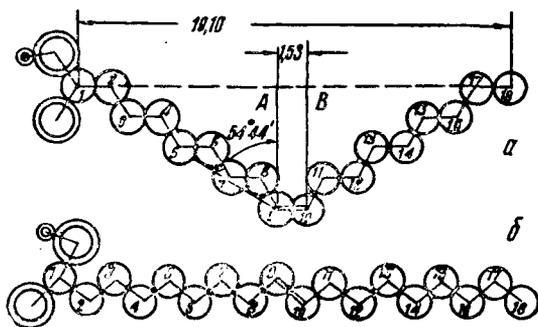


Рис. 10. Строение молекул  $\Delta$  9, 10-октадеценовых кислот.

*a*—оленновая кислота, *б*—элаидиновая кислота.

Сумма углов равнобедренного треугольника 7—8—9 равна  $180^\circ$ , отсюда  $\sphericalangle 7-9-8 = \frac{180^\circ - 109^\circ 28'}{2} = 35^\circ 16'$ . Таким образом,  $\sphericalangle 1-9-10 = 35^\circ 16' + 109^\circ 28' = 144^\circ 44'$ ; отсюда  $\sphericalangle 1-9-A = 144^\circ 44' - 90^\circ = 54^\circ 44'$ . Из  $\triangle 1-9-A$  определяется длина катета 1—A; она равна  $10,08 \cdot \sin 54^\circ 44' = 8,23$  Å. Длина B—18 тоже равна 8,23 Å. Кислородные атомы карбоксильной группы и концевые полуатомы углерода увеличивают длину молекулы еще на 1,11 Å. Общая длина ее составляет, таким образом,  $8,23 \times 2 + 1,53 + 1,11 = 19,1$  Å, что совпадает с экспериментально найденным значением на основе данных рентгеноструктурного анализа [14]<sup>1</sup>.

1 Некоторые авторы дают несколько иные значения длин связей и углов между ними; Так, в частности, Б. Н. Тютюнников [15, стр. 32] принимает  $\sphericalangle C-C-C$  в углеводородной цепочке жирных кислот равным  $116^\circ$  (вместо  $109^\circ 28'$ ). В этом случае расстояние C—C—C становится равным 2,6 Å (вместо 2,52 Å); соответственно меняется и длина связи C=C. Однако внесение этих пока еще не общепринятых поправок ничего не меняет в существе соображений о строении молекул жирных кислот.

Таким образом, если насыщенные неразветвленные жирные кислоты характеризуются в основном прямоцепочечной конфигурацией при зигзагообразном расположении углеродных атомов, присутствие одной двойной связи с *цис*-размещением примыкающих к ней водородных атомов обуславливает перелом на прямолинейной цепочке при сохранении зигзагообразного расположения С-атомов, что ведет к уменьшению высоты элементарной двухслойной ячейки кристаллической решетки.

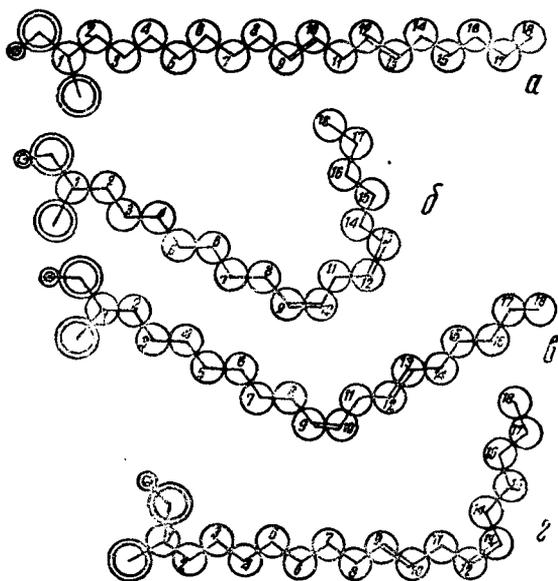


Рис. 11. Строение молекул изомерных линолевых кислот.

*a* — транс, транс-кислота, *б* — цис, цис-кислота, *в* — цис, транс-кислота, *z* — транс, цис-кислота.

По-иному выглядит молекула элаидиновой кислоты (рис. 10), т. е. *транс*-изомера той же олеиновой кислоты. В этом случае двойная связь не влечет за собой перегиба в молекуле по длине ее, и потому высоты ячеек этой и стеариновой кислот одинаковы. По аналогии с олеиновой построены (рис. 11) модели четырех стереоизомерных линолевых кислот [16, стр. 131].

На рис. 12 представлена структура *цис*-9, *цис*-12, *цис*-15-линоленовой кислоты и трех стереоизомерных кислот с со-

пряженными системами трех двойных связей:  $\alpha$ -элеостеариновой (*цис*-9, *транс*-11, *транс*-13-октадекатриеновой), пуниковой (*цис*-9, *цис*-11, *транс*-13-октадекатриеновой) — и получаемой из них путем элаидинирования  $\beta$ -элеостеариновой (*транс*-9, *транс*-11, *транс*-13-октадекатриеновой) кислот.

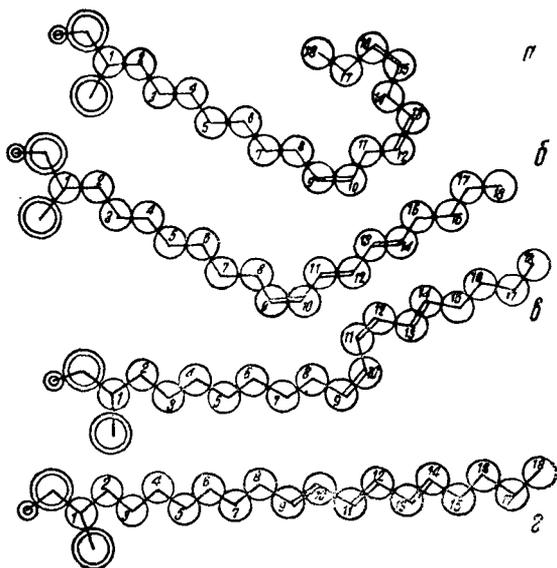


Рис. 12. Строение молекул октадекатриеновых кислот.

*а* — *цис*, *цис*, *цис*-линоленовая кислота, *б* — *цис*, *транс*, *транс*-элеостеариновая ( $\alpha$ ) кислота, *в* — *цис*, *цис*, *транс*-элеостеариновая (пуниковая) кислота, *г* — *транс*, *транс*, *транс*-элеостеариновая ( $\beta$ ) кислота.

Все приведенные конфигурации жирных кислот относятся к кристаллическому их состоянию, в котором проявляется тенденция к возможно более плотной упаковке молекул, какой, очевидно, при их нитевидности является форма пучков. Этим и объясняется укладка их в виде параллельных слоев (рис. 13). Два рядом лежащих слоя обращены друг к другу карбоксильными группами. Водородные связи между карбоксиллами обуславливают довольно прочное сцепление двух таких слоев, образующих один бимолекулярный (по толщине) слой. Сцепление между двумя бимолекулярными слоями, обращенными друг к другу метильными группами, весьма слабое, отсюда и легкость скольжения одного слоя по другому: этим определяется возможность использования жиров в качестве смазочных препаратов.

В условиях размещения молекул жирной кислоты в кристалле, требующих возможно более плотной упаковки, из всех структур, очевидно, больше всего шансов на существование

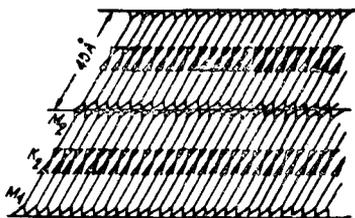


Рис. 13. Расположение молекул в кристаллах монокарбоновых прямоцепочечных кислот,  $\rightarrow$  карбоксильная группа,  $>\rightarrow$  метильная группа.

имеют нитевидные прямоцепочечные, каковы, например, стеариновая кислота (рис. 6) или элаидиновая (рис. 10, б), или приближающиеся к нитевидным с минимальным поперечным сечением. Однако в расплавах и растворах жирных кислот можно ожидать наличия различных резонирующих поворотных изомерных структур, таких, как кислота  $C_{18}$  (рис. 14, а). Это изомер стеариновой кислоты, возникающий в результате поворота

части прямоцепочечной молекулы 1—6 вокруг оси 6—7 и части 13—18 вокруг оси 12—13. Аналогичные повороты частей молекулы *цис*, *цис*-линолевой кислоты могут привести

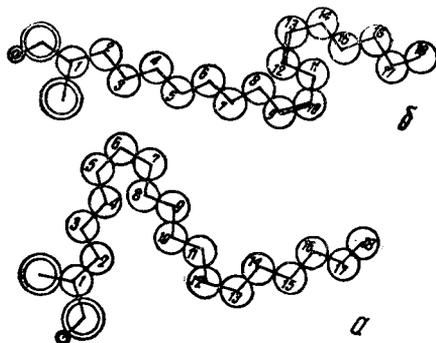


Рис. 14. Поворотные изомеры жирных кислот:

$\alpha$ —псевдодидециклопентеновый изомер *цис*, *цис*-линолевой кислоты,  $\beta$ —изомер стеариновой кислоты.

к своеобразной конфигурации, условно нами названной псевдодидециклопентеновой (рис. 14, б).

Как известно, для такого простого соединения, как сим. дихлорэтан, возможны три поворотных изомера (конформации), схематически представленные [16, стр 22] на рис. 15: конфигурация I рассматривается как *транс*-изомер, а конфи-

гурации II и III — как «скошенные» или «свернутые» изомеры. Принято *транс*-изомеры обозначать буквой *t*, скошенный правый изомер — *d* и левый — *l*.

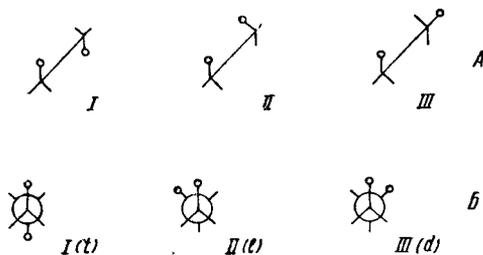


Рис. 15. Конформации молекулы дихлорэтана.

А — перспективное изображение изомеров, Б — проекции по Ньюмену.

Переход молекулы из одной конфигурации в другую сопровождается тепловым эффектом: минимальная потенциальная энергия присуща *транс*-форме, наиболее устойчивой при обычных температурах и потому количественно преобладающей. Условно содержание потенциальной энергии этой формы принимается равным нулю. Изменение ее при переходе из одной конфигурации в другую видно из рис. 16.

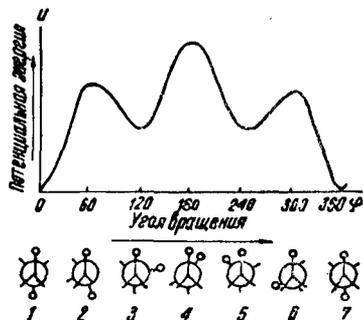


Рис. 16. Изменение потенциальной энергии внутреннего вращения в молекуле дихлорэтана.

Энергия внутреннего вращения вокруг одинарной С—С-связи равна 2,7 — 4,4 ккал/моль; таким образом, вращение до некоторой степени заторможено. Потенциальный барьер вращения вокруг одинарной С—С-связи, соседней с двойной, значительно меньше; так, вращение вокруг С—С-связи в пропилене  $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$  требует затраты только 0,8 ккал/моль. С понижением температуры растет степень заторможенности внутреннего вращения вокруг одинарной оси, так что при достаточно низких температурах вещество представляет собой равновесную смесь поворотных изомеров.

В случае этиленовых соединений, в частности этиленовых кислот, возможно, как известно, существование *цис*- и *транс*-

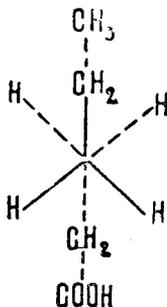
модификаций. Такие соединения способны к взаимным переходам; *цис*-изомеры характеризуются более высоким энергосодержанием и потому термодинамически менее устойчивы, чем *транс*-изомеры. Однако превращение *цис*-формы в *транс*-форму все же обычно протекает с измеримыми, а иногда и достаточно малыми скоростями. При поворотной изомерии скорость взаимного превращения составляет  $10^{10}$  сек<sup>-1</sup>. Таким образом, не может быть и речи о выделении индивидуальных поворотных изомеров. Их присутствие обнаруживается такими физическими методами, как измерение величины дипольного момента [18, стр. 137—139, 239].

Следует допустить, что в длинноцепочечных соединениях должно быть очень большое число поворотных изомеров, тем большее, чем длиннее цепочка. Так, из парафинов для бутана, как и дихлорэтана, возможно существование одного *транс*- и двух (*d*- и *l*-) скошенных изомеров (бутан можно рассматривать как дихлорэтан, у которого оба хлорных атома замещены метильными группами). Для пентана, у которого есть две внутренние  $\sigma$ -связи, вращение вокруг каждой из них определяет наличие следующих изомеров: *t, t, t, d*; *t, l, d, e; d, d, \equiv l, l*.

Изомеры *d, d* и *l, l* тождественны, поскольку от одного к другому можно перейти поворотом всей молекулы.

Для гексана число возможных изомеров еще больше, из них, как показали спектроскопические данные, наиболее устойчивы *t, t, t*-изомер (прямоцепочечный) и *t, t, d*-изомер (с одним поворотом) [18].

Очевидно, все изложенное относится и к жирным кислотам. В молекуле стеариновой кислоты 15 внутренних одинарных связей; вращение вокруг каждой из них должно быть причиной возникновения поворотных изомеров, общее число которых чрезвычайно велико. Однако по термодинамическим соображениям наиболее устойчив *t, t, t, \dots*-изомер, вытянутый в цепочку с *транс*-расположением радикалов, связанных с двумя соседними углеродными атомами:



Это, однако, не исключает возможности возникновения хотя бы в небольших количествах и таких поворотных изомеров, как представленный на рис. 14, *a*. Само собой разумеется, что из числа теоретически мыслимых конформаций должны быть исключены, такие, которые оказываются невозможными в силу пространственных препятствий.

Исходя из тех же термодинамических соображений, однако связанных не столько с поворотной, сколько с *цис-транс*-изомерией, мы можем считать элаидиновую кислоту более устойчивой, чем оленовая, линолэлаидиновую — более устойчивой, чем линолсвая, и т. д., а из всех элеостеариновых кислот — наиболее устойчивой  $\beta$ -модификацию, которой приписывают конфигурацию *транс*-9-, *транс*-11-, *транс*-13-октадекатриеновой кислоты. Как известно, под действием элаидинирующих агентов (окислы азота, сера, селен и др.) *цис*-изомеры непредельных кислот превращаются в более устойчивые *транс*-изомеры, причем между обеими формами устанавливается равновесие. Элаидинирование наблюдается также при каталитической гидрогенизации жиров.

В натуральных жирах присутствуют почти исключительно *цис*-изомерные кислоты, наиболее богатые энергосодержанием: это, очевидно, результат приспособления растений и животных к условиям существования и удачного решения задачи накопления запасного вещества с наиболее высокой калорийностью.

---

## II. ПОЛИМОРФИЗМ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Многочисленными исследованиями установлено, что почти все длинноцепочечные соединения в зависимости от внешних условий образуют несколько различных кристаллических модификаций. Это явление называется полиморфизмом. Различие между модификациями исчезает с переходом вещества в жидкое или парообразное состояние или с растворением его, что обуславливает отличие полиморфизма от изомерии. Полиморфные модификации при одинаковом химическом составе различаются кристаллической формой, величиной свободной энергии, удельным весом, упругостью пара и другими физическими свойствами.

Существует два типа полиморфных модификаций — моно- и энантиотропные. У монотропных модификаций кривые изменения упругости пара с температурой идут почти параллельно, нигде не пересекаясь (рис. 17, а). Поэтому одновременное существование обеих форм оказывается невозможным. Одна форма (II) — с более низкой упругостью пара — устойчива (стабильная модификация), другая (I) — с более высокой упругостью пара — малоустойчива (метастабильная модификация). При определенных условиях последняя необратимо превращается в стабильную форму.

Кривые упругости пара энантиотропных модификаций пересекаются в точке *A* (рис. 17, б), где упругости пара обеих модификаций одинаковы. Это точка перехода одной модификации в другую. На участке температур до *A* устойчива модификация II, выше *A* — модификация I. При температуре, соответствующей точке *A*, переход одной модификации в другую носит обратимый характер, при остальных температурах метастабильная модификация необратимо превращается в стабильную [19, стр. 50—51].

Различные полиморфные модификации одного и того же вещества являются отдельными фазами, и переход из одного фазового состояния в другое сопровождается определен-

ным тепловым эффектом, как и при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое. В соответствии с этим на кривых охлаждения или нагревания вещества наблюдаются остановки в монотонном падении или повышении температуры со временем, т. е. благодаря выделению или поглощению скрытой теплоты перехода из одного фазового состояния в другое возникают горизонтальные участки: это явление наблюдается при расплавлении твердого или замерзании жидкого вещества, при испарении жидкости или конденсации пара, а также при переходе одной полиморфной модификации твердого вещества в другую. Дифференциальная запись кривых охлаждения или нагревания делает метод обнаружения фазовых, в том числе и полиморфных, превращений еще более четким и чувствительным (рис. 18) [20, стр. 67—73, 215—224]. Этот способ исследования фазовых превращений называется термографическим.

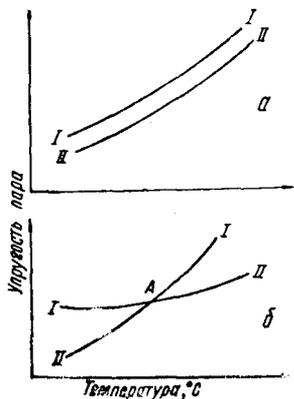


Рис. 17. Полиморфные модификации.

*a* — монотропный полиморфизм,  
*б* — энантиотропный полиморфизм.

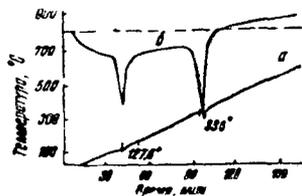


Рис. 18. Термографическое исследование фазовых превращений.

*a* — кривая нагревания, *б* — дифференциальная кривая нагревания.

Рентгеноструктурное исследование насыщенных алифатических кислот [2, стр. 307—310; 20, 21, стр. 323—324] позволило установить существование трех монотропных полиморфных модификаций (*A*, *B*, *C*) для кислот с четным числом углеродных атомов и четырех модификаций (*A'*, *B'*, *C'*, *D'*) — для кислот с нечетным числом. Эти полиморфные модификации различаются углом наклона оси *c* к плоскости *CDEF* (рис. 5). Наибольший угол наклона у модификаций *A* и *A'*.

С изменением угла наклона молекул, разумеется, меняется и высота элементарной ячейки *h* (большого периода). Чем меньше угол наклона, тем меньше *h*; таким образом, у

модификаций  $A$  и  $A'$  большой период должен быть максимальным, что и подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Модификации  $A$  были получены прессованием пальмитиновой и стеариновой кислот на стеклянных пластинках. Они наименее изучены. Модификация  $B$  образуется при медленной кристаллизации из неполярных растворителей,  $B'$  — при кристаллизации из любых подходящих растворителей, а также при медленном охлаждении расплава. Модификация  $C$  получается при быстрой кристаллизации из полярных растворителей или при застывании расплава;  $C'$  — также при застывании расплава, однако при дальнейшем охлаждении превращается в  $B'$ -модификацию. Модификацию  $C'$  удается стабилизировать только при чрезвычайно быстром охлаждении. Модификация  $D'$  возникает редко; трудно указать на условия ее возникновения. Чаще всего встречаются модификации  $B$ ,  $B'$  и  $C$ ,  $C'$ , которые обычно обозначают как  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы насыщенных кислот.

В табл. 1 приводим значения  $h$  для различных полиморфных модификаций насыщенных кислот. Указанные температуры плавления относятся к наиболее стойким модификациям, поскольку только для них при необратимом характере монокристаллических превращений можно установить эти значения [2, стр. 309; 12—14, 22].

Полиморфизм непредельных жирных кислот изучен меньше. Данные по этому вопросу иногда противоречивы. Для олеиновой кислоты установлено существование двух модификаций — нестабильной (т. пл.  $13,3^\circ\text{C}$ ,  $h$  кристаллической ячейки  $40,5 \text{ \AA}$ ) и стабильной (т. пл.  $16,2^\circ\text{C}$ ,  $h = 84,4 \text{ \AA}$ ). Это заставляет предполагать, что в первой две молекулы вытянуты в одну нить, во второй — в четыре [23].

Для элаидиновой кислоты (т. пл.  $44, 5^\circ\text{C}$ )  $h = 48,9 \text{ \AA}$ . Очевидно, в этом случае цепочки кислоты вытянуты перпендикулярно к плоскости малых осей кристаллической ячейки. У синтетической вакценовой (*транс*-, 11-октадеценовая) кислоты (т. пл.  $44^\circ\text{C}$ )  $h$  тоже равна  $48,9 \text{ \AA}$ . Натуральная вакценовая кислота (т. пл.  $39,9^\circ\text{C}$ ), судя по ИК-спектру, тоже отличается *транс*-конфигурацией, однако, по данным рентгеноструктурного анализа,  $h = 42,5 \text{ \AA}$ . По-видимому, она отличается от синтетической кислоты углом наклона большой оси и является полиморфной ее модификацией [24].

Интересно наблюдение, сделанное Е. Лэттоном и Д. Кольпом [Lutton, Kolp, 25], исследовавшими методом рентгено-

структурного анализа семь *транс*-октадеценовых кислот с двойными связями в положениях от  $\Delta^6$  до  $\Delta^{12}$ . Ими установлено, что у кислот с двойной связью в нечетном положении, т. е.  $\Delta^9$  (элаидиновая) и  $\Delta^{11}$  (вакценовая),

Таблица I

Высоты кристаллических ячеек и температуры плавления насыщенных жирных кислот

Число С-атомов	Температура плавления, °С	Высота ячейки А <sup>o</sup>				
		А	В	С		
Кислоты с четным числом С-атомов						
10	—	—	—	23,0		
12	—	—	30,6	27,22		
14	54,4	36,6	34,9	31,6		
16	62,9	41,1	39,1	35,6		
18	69,6	46,6	43,75	39,75		
20	75,35	48,45	48,45	44,15		
22	79,95	—	52,95	48,3		
24	84,15	—	57,75	52,6		
26	87,7	—	62,2	56,25		
28	90,9	—	67,15	61,05		
30	93,6	—	71,4	65,2		
32	96,0	—	76,3	69,25		
34	98,2	—	80,5	73,3		
36	99,9	—	85,25	78,1		
38	101,6	—	90,0	82,1		
46	106,85	—	108,2	99,05		
			А'	В'	С'	Д'

Кислоты с нечетным числом С-атомов

11	—	30,1	—	25,3	—
13	—	34,9	31,3	30,0	25,8
15	52,1	39,9	35,7	34,2	29,9
17	61,3	44,4	40,45	38,6	33,9
19	68,65	—	44,5	43,15	—
21	74,3	—	49,25	47,8	—
23	79,1	—	53,4	51,8	—
25	83,5	—	57,65	56,2	—
27	87,6	—	61,95	60,5	—
29	90,3	—	66,35	64,8	—
31	93,1	—	70,4	—	—
35	98,4	—	78,75	—	—

$h = 49,5 \text{ \AA}^1$ , а у кислот с двойной связью в четном положении ( $\Delta 6, 8, 10, 12$ )  $h = 45,5 \text{ \AA}$ . Это явление пока не объяснено.

<sup>1</sup> Доберт [В. F. Daubert, 24] приводит несколько иные данные.

### III. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

#### 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Очень важным вспомогательным средством при определении строения жирных кислот, их производных, в том числе сложных эфиров, и в частности глицеридов, а также других многочисленных липидов являются различные формы спектроскопии.

Спектроскопия объединяет несколько методов спектрального анализа, основанных на исследовании спектров испускания и абсорбции атомов и молекул. Если не говорить о масс-спектрометрии, построенной на иных основах, и масс-спектрах, возникающих в особых условиях, все остальные спектры определяются свойствами электронных оболочек атомов и молекул, колебаниями атомных ядер в молекулах и вращением молекул, воздействием массы и структуры атомных ядер на положение энергетических уровней, взаимодействием атомов и молекул с окружающей средой [26, стр. 6—8].

Оптическая спектроскопия использует широкий диапазон длин волн — от рентгеновых до микрорадиоволн.

В целях определения строения липидов широко применяется абсорбционный метод, использующий спектры поглощения молекул и их структурных частей, и эмиссионный, использующий спектры комбинационного рассеяния, возбуждаемые тем или иным монохроматическим излучением.

Поскольку основным приемом молекулярного спектрального анализа является абсорбционный, считаем необходимым привести основные формулы, характеризующие законы поглощения света при прохождении его через исследуемую среду, и способы выражения спектрофотометрических величин.

Основной закон светопоглощения Бугера — Ламберта — Бера выражается уравнением

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon' c l}, \quad (1)$$

где  $I$  — интенсивность светового потока на выходе из поглощающей среды (в частности, из раствора);

$I_0$  — интенсивность светового потока на входе в поглощающую среду (раствор);

$C$  — концентрация светопоглощающего вещества в растворе, *г-моль/л*;

$l$  — толщина слоя раствора, *см*;

$\epsilon'$  — молярный коэффициент погашения, независимый от концентрации растворенного вещества, но зависящий от длины волны падающего света и температуры раствора.

Уравнение (1) в логарифмической форме принимает вид

$$\ln \frac{I_0}{I} = \epsilon' Cl, \quad (2)$$

или при пользовании десятичными логарифмами

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl, \quad (2)$$

где  $\epsilon = 0,4343\epsilon'$ .

$\epsilon$  называется десятичным молярным коэффициентом погашения.

Величина

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon Cl}, \quad (3)$$

отнесенная к толщине слоя  $l$  *см*, называется коэффициентом пропускания.

Логарифм величины, обратной пропусканию, носит название оптической плотности  $D$ , или экстинкции  $E$ :

$$E = D = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl. \quad (4)$$

Как видно из (4), оптическая плотность пропорциональна концентрации светопоглощающего вещества в растворе. Из этого же уравнения следует, что  $\epsilon$  представляет собой оптическую плотность раствора концентрации  $1$  *г-мол/л*, измеренную в слое толщиной  $1$  *см*. Если концентрация выражается в процентах, соответствующий ей коэффициент погашения относится к раствору с  $1\%$ -ной концентрацией; он обозначается  $E_{1\%}$ .

Ввиду того, что молярный коэффициент погашения зависит от длины волны падающего света, очевидно, и величина экстинкции также меняется с длиной волны. Поэтому уравнению (4) правильнее дать форму

$$E_\lambda = D_\lambda = \epsilon_\lambda Cl, \quad (4')$$

которая подчеркивает эту зависимость. Определяя значения оптической плотности того или иного раствора при разных значениях  $\lambda$  и нанося их на график, характеризующий зависимость  $D$ — $\lambda$ , получаем спектрограмму. Она строится в прямоугольной системе координат, где по оси абсцисс откладываются значения  $\lambda$ , а по оси ординат — оптическая плотность  $D$ , или коэффициент молярного ( $\epsilon$ ) или процентного ( $E_{1\text{ см}}^{1\%}$ ) погашения, или коэффициент пропускания  $T$ .

По оси абсцисс, вместо длины волны  $\lambda$ , часто откладывают волновые числа, показывающие, сколько волн данной длины может вестись на участке длиной 1 см. Связь волнового числа с длиной волны выражается так:

$$V = \frac{1}{\lambda} \text{ см}^{-1} \quad (5)$$

(если  $\lambda$  выражена в см). Длины волн для излучений в рентгеновской области обычно выражаются в ангстремах, в ультрафиолетовой и видимой областях — в нанометрах и в инфракрасной области — в микрометрах. В соответствии с этим перевод длины волны в волновые числа осуществляется по формулам:

$$\begin{aligned} \text{для рентгеновского излучения} \quad V &= \frac{10^8}{\lambda} \text{ см}^{-1}, \\ \text{для ультрафиолетового и ви-} \quad V &= \frac{10^7}{\lambda} \text{ см}^{-1} \quad \text{и} \\ \text{димого} \\ \text{для инфракрасного} \quad V &= \frac{10^6}{\lambda} \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

## 2. УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Из ультрафиолетовых излучений нам доступна пока ограниченная область 200—400 нм. В этой узкой области жирные кислоты дают относительно немного характерных полос абсорбции. Однако все же некоторые ценные выводы, относящиеся к строению кислот, могут быть сделаны на основе УФ-спектров [16, стр. 754—764; 27, 28].

Все жирные кислоты обнаруживают широкую, но малой интенсивности полосу поглощения в дальней ультрафиолетовой области при 205—210 нм. Это явление обнаружено для кислот от уксусной до стеариновой и высших [29]. Эта полоса, обязанная своим происхождением карбоксильной группе, становится более резко выраженной для разветвленных жирных кислот [30].

Для непредельных кислот типа олеиновой максимум поглощения обнаруживается при 183 нм. Приблизительно в

этой же области лежит максимум абсорбционной полосы полиненасыщенных кислот — линолевой, линоленовой и арахидоновой. Интенсивность ее тем больше, чем больше двойных связей в молекуле кислоты. Высказывалось даже предположение об аддитивности интенсивности поглощения и о возможности определения числа двойных связей по интенсивности этой полосы. Однако Рузов и др. [I. I. Rusoff и др., 29] опровергают это мнение, отмечая, что абсорбция в области около 190 *нм* у арахидоновой кислоты лишь ненамного больше, чем у линолевой; напротив, в области 210—220 *нм* разница в интенсивности поглощения кислот с различным числом двойных связей выражена гораздо резче и, по Рузову, скорее может служить мерилем числа двойных связей. Однако и это мнение подверглось критике, поскольку было найдено, что гексадекатетраеновая кислота [31] абсорбирует слабее арахидоновой, а эйкозапентаеновая [32] — так же, как арахидоновая.

Питт и Мортон [A. Pitt, P. Morton, 28] по этому вопросу пришли к следующему заключению: «хотя причина абсорбции около 210 *нм* неясна, все же можно сделать такого рода обобщающий вывод, что присутствие в жирах полиненасыщенных кислот обуславливает значительную интенсификацию абсорбции в области 220 *нм* без образования максимума».

Особый интерес представляют спектры кислот с сопряженными двойными связями. Для кислот с двумя такими связями — 9,11- и 10,12-линолевых — обнаружена резко выраженная полоса поглощения с максимумом при 232 *нм*; для кислот с тремя сопряженными двойными связями — полосы с тремя максимумами при 261, 271 и 281 *нм* (например, у  $\alpha$ -элеостеариновой кислоты) с самым высоким средним максимумом; наконец, для кислот с четырьмя такими связями (например, для  $\alpha$ -паринаровой) — полосы тоже с тремя максимумами (также самый высокий — средний) при  $\lambda = 292, 305$  и 319 *нм* (рис. 19). С ростом числа конъюгированных двойных связей максимум смещается в сторону больших длин волн, и вместе с тем растет величина экстинкции, как это видно из рисунка 19. Синтетические пентаеновые кислоты с сопряженными двойными связями имеют самый высокий максимум при 330 *нм* и гексаеновые — при 350.

Замена одного растворителя другим влияет в основном не на положение максимума в спектре, а на величину экстинкции. Так, для одной и той же  $\alpha$ -элеостеариновой кислоты  $E_{1\text{ см}}^{1\%}$  для среднего максимума равен в метаноле 1900,

в этаноле — 1834, в бензоле — 1890, в изооктане — 1700, в циклогексане — 1783. Впрочем расхождения в значениях экстинкции для той или иной кислоты в одном и том же растворителе, по данным различных авторов, тоже весьма значительны, что, очевидно, обусловлено различиями в постановке опытов, технике снятия спектров и количественной их оценке. Так, для той же  $\alpha$ -элеостеариновой кислоты, для которой О'Коннор [R. T. O'Connor, 33] определил в этаноле  $E_{1\text{ см}}^{1\%} = 1834$ , Крэмби [L. Crombie] и Тэйлор [J. Taylor, 34] нашли  $E = 1690$ ; в циклогексане Пашке и Уилер [R. F. Paschke, D. H. Wheeler, 35] установили значение  $E = 1783$ , а Мэй [P. May, 36] — 1730.

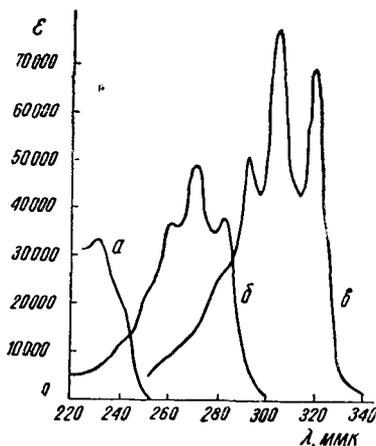


Рис. 19. УФ-спектры поглощения кислот.

$\alpha$  — 9, 11-линолевой.  $\beta$  —  $\alpha$ -элеостеариновой,  $\gamma$  —  $\alpha$ -паринаровой. Растворитель — этанол.

Различия в строении молекулы кислоты, обусловленные ее *цис*- или *транс*-конфигурацией, отражаются на положении максимумов светопоглощения, однако не в такой мере, чтобы на основе этих показателей можно было уверенно говорить о геометрическом строении кислоты. В частности, для 10,12-*транс*, *транс*-октадекаиеновой кислоты в этаноле в литературе [37] приводится положение максимума при  $\lambda = 231$  нм, для *цис*-, *транс*-изомера [38] — при 234 нм для  $\alpha$ -элеостеариновой (*цис*-, *транс*-, *транс*-октадека-9, 11, 13-триеновой) кислоты — при  $\lambda = 270 - 271$ ; для  $\beta$ -изомера (*транс*, *транс*, *транс*-кислоты) — при  $\lambda = 268$  нм; для  $\alpha$ -ликановой (*цис*-, *транс*-, *транс*-4-кето-9, 11, 13-октадекатриеновой) кислоты — при  $\lambda = 271,5$  для  $\beta$ -ликановой (т. е. *транс*-, *транс*-, *транс*-изомера) — при  $\lambda = 268$  нм [39]; для  $\alpha$ -паринаровой (9, 11, 13, 15-октадекатетраеновой) кислоты с двумя *цис*- и двумя *транс*-этиленовыми группировками — при  $\lambda = 306$  и для  $\beta$ -паринаровой с одной *цис*- и тремя *транс*-группировками — при  $\lambda = 301$  нм [16, стр. 757].

Несколько меняется положение и высота максимумов в спектрах карбоновых кислот в тех случаях, когда этиленовая связь сопряжена с карбонильной группой.  $\alpha$ -моноено-

вые кислоты с группировкой  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$  дают полосу поглощения при  $\lambda = 208 - 210 \text{ нм}$  с более низким значением коэффициента погашения, чем конъюгированные диены, поскольку карбоксильная группа — менее эффективный хромофор, чем вторая этиленовая связь.

Кислота масла стиллингии (2,4-декадиеновая кислота)  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$  с двумя двойными связями, образующими вместе с карбонилем тройную сопряженную систему, дает полосу поглощения при  $\lambda = 260 \text{ нм}$  с  $\epsilon_{\text{max}}$ , меньшим, чем триеновые кислоты типа элеостеариновой [40]. Такой же максимум поглощения наблюдается, как мы уже отмечали [1, стр. 156], у 2,4-додекадиеновой кислоты  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$ , однако  $\epsilon_{\text{max}}$  в этом случае больше, чем у 2,4-декадиеновой кислоты. Максимумы обеих названных  $\alpha$ ,  $\gamma$ -диеновых кислот, как и у других синтетических кислот аналогичного строения [41], отличаются от максимумов полиеновых кислот типа элеостеариновой и паринаровой отсутствием тонкой структуры (триплета).

Геометрические изомеры полиеновых кислот различаются абсорбционными спектрами. Наличие только *транс*-связей обуславливает наиболее высокое значение  $E_{1\text{см}}^{1\%}$ . *Цис*-изомеры характеризуются не только более слабой абсорбцией, но и тем, что их максимумы несколько смещены в сторону больших длин воли, а вибрационная структура, находящая отражение во вспомогательных пиках, расположенных по обе стороны от основного, менее резко выражена. В этом отношении интересно сопоставить спектры кислот  $\beta$ -элеостеариновой (*транс*, *транс*, *транс*),  $\alpha$ -элеостеариновой (*цис*, *транс*, *транс*) и пуниковой (*цис*, *цис*, *транс*) (рис. 20).

Ацетиленовые кислоты дают характерные спектры только в тех случаях, когда тройная связь сопряжена с другой тройной [изановая,  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ ] или двойной [хименовая, *транс*- $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ ] связью. Первая из двух названных кислот [42] дает максимумы поглощения при 227, 238 и 253  $\text{нм}$  с невысокими значениями коэффициента погашения  $\epsilon_{\text{max}} = 370, 344$  и 120 в этаноле (рис. 21); вторая — один максимум при 229  $\text{нм}$  с высоким значением  $\epsilon_{\text{max}} = 16200$  [43].

В определенных условиях кислоты с неконъюгированными двойными связями могут подвергнуться позиционной изомеризации, т. е. смещению двойных связей, приводящему их

в сопряженное положение, и тогда в их спектрах появляются характерные полосы поглощения, позволяющие делать заключение о числе двойных связей в исходных кислотах. Такая изомеризация происходит при нагревании кислот в сильнощелочной среде.

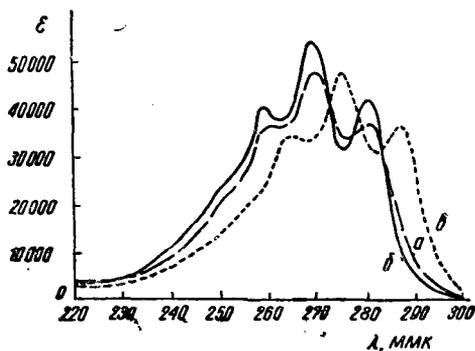


Рис. 20. УФ-спектры поглощения геометрических изомеров.  
α — α-элеостеариновой, β — β-элеостеариновой, γ — пуниковой кислот. Растворитель — циклогексан.

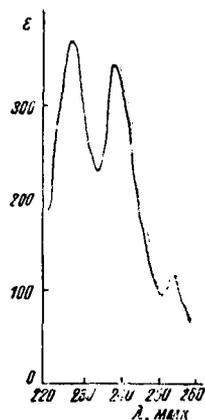


Рис. 21. УФ-спектр поглощения изановой кислоты. Растворитель — этанол.

В результате щелочной изомеризации кислот льняного масла, содержащего, как известно, линолевую и линоленовую кислоты, в УФ-спектре их появляются полосы поглощения при 230 и 268 нм, что говорит о возникновении диеновых и триеновых хромофоров (рис. 22). Образующемуся при этом триену приписывается строение 10, 12, 14-октадекатриеновой (γ-элеостеариновой) кислоты [44].

Было высказано предположение [45], что двойные связи могут переходить в сопряженное положение только в том случае, если они разделены одной метиленовой группой, т. е. если они образуют 1,4-группировку —  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ . Однако многие исследователи не разделяют этой точки зрения. Так, Тойяма и др. [У. Тоуата, 46] указывают на то, что 6, 10, 14-гексадекатриеновая (хирагоновая), 4, 8, 12, 15-октадекатетраеновая (мороктиновая), 4, 8, 12, 16-эйкозатетраеновая и 4, 8, 12, 15, 19-докозапентаеновая (клупанодоновая) кислоты в такой же мере способны изомеризоваться с переходом двойных связей в сопряженное положение, как и линолевая, линоленовая и арахидоновая.

С другой стороны, Гильдич [Т. Р. Hilditch, 47] и мн. др. настаивают на том, что способность изомеризоваться с образованием сопряженных систем присуща только двойным

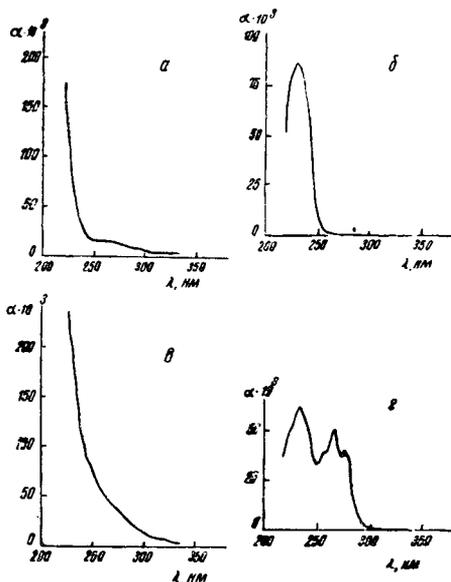


Рис. 22. УФ-спектры поглощения.

$\alpha$ —9, 12-линолевой  $\beta$ —той же кислоты после изомеризации,  $\gamma$ —9, 12, 15-линоленовой,  $\delta$ —той же кислоты после изомеризации.

связям в положении 1,4-, приписывание же этой способности 1,5-системам двойных связей основано на ошибочном представлении о структуре соответствующих исходных полиеновых соединений.

Очевидно, этот вопрос будет разрешен путем исследования на соответствующих модельных синтетических полиенах [28, стр. 245; 32].

### 3. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Наиболее обстоятельную информацию о строении молекул органических соединений, в том числе жирных кислот, дают инфракрасные спектры [16, стр. 765—777; 27, стр. 422, 444; 48—50].

В отношении насыщенных прямоцепочечных кислот мы, естественно, ищем прежде всего показатели, характеризую-

щие активные группировки  $-\text{C}=\text{O}, -\text{C}-\text{O}-\text{H}, -\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ .

Для карбонила в алифатической насыщенной кетонной группировке  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$  установлено присутствие в абсорбционном спектре полосы поглощения при частоте  $1725-1705 \text{ см}^{-1}$ , в такой же альдегидной группировке  $-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$  — при  $\nu = 1740-1720 \text{ см}^{-1}$ ; в насыщенных

карбоновых кислотах  $-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$  — при  $1725-1710 \text{ см}^{-1}$

[51, 52]; в насыщенных сложных эфирах — при  $1750-1735 \text{ см}^{-1}$ ; в ангидридах кислот  $-\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}-\text{CH}_2-$  две полосы в областях  $1850-1800$  и  $1790-1740 \text{ см}^{-1}$ .

Ввиду того что полоса поглощения карбонила карбоксильной группы практически совпадает с карбонилами кетонной и альдегидной группировок, она не характерна для карбоновых кислот. Для идентификации карбоновых кислот следует пользоваться полосами поглощения в других областях спектра. Однако для низкомолекулярных кислот и их солей, растворимых в воде и в большей или меньшей мере диссоциирующих в таких растворах, карбонильная полоса поглощения вообще исчезает; вместо нее появляются две новые полосы при  $1610-1550$  и  $1400-1300 \text{ см}^{-1}$ . Это

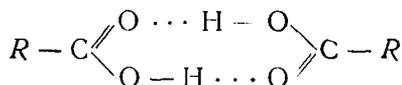
обусловлено тем, что в группировке  $-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{matrix}$  — оба кислорода становятся равнозначными и возникает резонанс между двумя связями  $\text{C}-\text{O}$ . Две полосы соответствуют в этом случае симметричным и антисимметричным колебаниям группы  $-\text{COO}^-$ . Для карбоновых кислот более характерна полоса при  $1610-1550 \text{ см}^{-1}$ , чем при  $1400-1300 \text{ см}^{-1}$ , поскольку последняя попадает в ту область, где наблюдается ряд других полос, обусловленных колебаниями углеводородного скелета молекулы [53, 54].

При добавлении сильных кислот к водным растворам карбоновых кислот степень диссоциации их уменьшается и снова появляется полоса поглощения карбонильной группы.

Низшие члены ряда дикарбоновых кислот несколько отличаются от монокарбоновых в отношении поглощения в

области, характерной для карбонильной группы. Так, щавелевая кислота дает полосу интенсивного поглощения при  $1710\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ , малоновая — две полосы при  $1740$  и  $1710\text{ см}^{-1}$ , янтарная — резкую при  $1700$  и слабую — при  $1780\text{ см}^{-1}$ . Высшие дикарбоновые кислоты, начиная с адипиновой, дают только одну полосу при  $1700\text{ см}^{-1}$ , т. е. примерно в той же области, что и монокарбоновые [51, 55, 56].

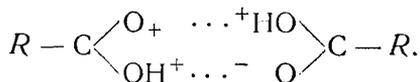
Наличие свободной гидроксильной группы в спиртах обуславливает возникновение узкой полосы  $3650\text{--}3590\text{ см}^{-1}$ ; однако, если эта группа связана водородной связью с другой молекулой, полоса сдвигается в сторону более длинных волн — до  $3550\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ . Соседство гидроксила с карбониллом в карбоксильной группе изменяет положение полосы валентных колебаний гидроксила: для свободной группы OH полоса лежит при  $3560\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ , для связанной так, как это отмечается в димерах



полоса сдвигается в область  $3000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ . При этом наблюдается один четко выраженный максимум вблизи  $3000\text{ см}^{-1}$  со многими подмаксимумами [51, 57 — 63].

Значительно более резкий сдвиг полосы поглощения валентных колебаний гидроксильной группы в кислотах по сравнению со спиртами связан, по Паулингу [64, стр. 299], с большей прочностью водородной связи в димерах жирных кислот. В то время как длина группировки  $O\cdots H\cdots O$ , обусловленной образованием водородной связи в воде, равна  $2,76\text{ \AA}$  и в спиртах —  $2,70\text{ \AA}$ , в кислотах она сокращается до  $2,67\text{ \AA}$ . Теплота образования водородной связи между молекулами воды (льда) равна  $4,5\text{ ккал/моль}$ , между молекулами спирта —  $6,2$ , а для карбоновых кислот она равна  $7,06$  (для муравьиной кислоты) и  $8,2$  (для уксусной).

Повышенную прочность водородной связи в димерах карбоновых кислот Паулинг объясняет межмолекулярным резонансом с передачей протона от одного кислорода к другому и возникновением результирующих зарядов



О роли полос поглощения в области  $3000\text{--}2500$  или уже —  $2700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$  Л. Беллами [48, стр. 236] пишет:

«Поскольку при  $2700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$  поглощают лишь немногие другие соединения, этот интервал особенно удобно использовать для идентификации карбоновых кислот; ...поглощение в области  $2700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$  обычно служит хорошим доказательством присутствия димеров карбоновых кислот, но их идентификацию никогда не следует проводить без учета данных по другим областям спектра и особенно в области поглощения карбонила. Поглощение в интервале  $2700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$  служит только признаком наличия группы ОН с сильной водородной связью, и, хотя такие прочные водородные связи необычны для других соединений, кроме карбоновых кислот, они все-таки в некоторых случаях образуются».

В абсорбционных спектрах насыщенных алифатических кислот наблюдаются еще следующие полосы.

Вблизи  $1400\text{ см}^{-1}$  ( $1440\text{--}1395$ ) отмечается полоса, происхождение которой приписывается [51, 65] колебаниям С—О, связанным с плоскостными деформационными колебаниями О—Н.

По-видимому, с большим основанием эта полоса связывается с наличием группировки —СН<sub>2</sub>—СООН [56, 65] и деформационными колебаниями метиленовой группы, лежащей рядом с карбонилем,

Полоса вблизи  $1250\text{ см}^{-1}$  ( $1320\text{--}1210$ ) в некоторых кислотах распадается в дублет  $1280$  и  $1210\text{ см}^{-1}$ . Ее происхождение тоже связано с деформационными колебаниями связей О—Н и С—О.

Полосу вблизи  $935\text{ см}^{-1}$  ( $953\text{--}844$ ) достаточно обоснованно приписывают [51, 52, 57, 66] внеплоскостным деформационным колебаниям ОН-группы.

Характерная полоса валентных колебаний карбонила  $1725\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  наблюдается не только в прямоцепочечных насыщенных алифатических кислотах, но и в разветвленных и непредельных, у которых двойная связь не сопряжена с карбонилем. Для многочисленных разветвленных кислот найдена полоса абсорбции при  $1712\pm 6\text{ см}^{-1}$  [56, 61, 62, 66]. Для кислот с двойной связью в  $\alpha$ ,  $\beta$ -положении полоса карбонильного поглощения смещается в область меньших частот  $1680\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  [51, 67—69].

Углеводородные радикалы карбоновых кислот характеризуются полосами валентных колебаний С—Н и С—С, присущими алканам, алкенам и алкинам. Данные о поглощении, соответствующем валентным колебаниям С—Н, позволяют отличать насыщенные соединения от ненасыщенных; сведения о деформационных колебаниях позволяют судить

о примерном количественном соотношении групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  в углеводородах и, следовательно, в углеводородных радикалах карбоновых кислот [48, стр. 23].

Наиболее характерные валентные и деформационные колебания ( $\text{см}^{-1}$ )  $\text{C}-\text{H}$ -связей в зависимости от строения углеводородных радикалов следующие [48, стр. 24]:

валентные колебания в группе $-\text{CH}_3$	2962 и 2872 $\pm$ 10,
$>\text{CH}_2$	2926 и 2853 $\pm$ 10;
$-\text{CH}$	2890 $\pm$ 10;
деформационные колебания в группе	
$-\text{CH}_2$	1465 $\pm$ 20,
$-\text{C}-\text{CH}_3$ (симметричные)	1380 — 1370,
$-\text{C}-\text{CH}_3$ (антисимметричные)	1450 $\pm$ 20,
$>\text{C}$ <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> <math>\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}</math> </div>	1385 — 1380 и 1370 — 1365,
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1395 — 1385.

Особый интерес представляет серия полос поглощения в области 1350—1180  $\text{см}^{-1}$ , обнаруживаемая при исследовании кислот в кристаллическом состоянии. По числу этих полос можно определять длину углеводородной цепи прямоцепочечных кислот [70], так как с увеличением длины цепи закономерно возрастает число полос абсорбции в области 1350—1180  $\text{см}^{-1}$ .

Такие же полосы, хотя и меньшей интенсивности, обнаружены в эфирах жирных кислот. Эти полосы относят за счет одной из форм деформационных колебаний (маятниковых или крутильных) метиленовых групп, что связано с *транс*-расположением их в углеводородной цепи [48, стр. 249]. Всякое нарушение такого расположения меняет картину спектра. Так, при расплавлении [56] или растворении [71] кислот вместо серии линий появляется одна широкая полоса сплошного поглощения. Эти выводы, первоначально отнесенные к кислотам  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{21}$ , были потом распространены на  $\text{C}_{24}$ — $\text{C}_{26}$  [71] и далее на кислоты с длиной цепи до  $\text{C}_{36}$  [63]. С усовершенствованием техники спектроскопии и увеличением разрешающей способности аппаратуры накопился материал, который позволил сделать обобщающие выводы, устанавливающие зависимость количества полос поглощения в области 1350—1180  $\text{см}^{-1}$  от числа метиленовых групп в молекулах прямоцепочечных насыщенных кислот: четное число метиленовых групп вдвое больше количества полос; нечетное число  $\text{CH}_2$ -групп на единицу меньше удвоенного количества полос [73, стр. 174].

Из двух полос, относящихся к деформационным колебаниям группировки  $C-CH_3$ , интенсивность полосы симметричных колебаний в области  $1390-1370\text{ см}^{-1}$  значительно больше, чем антисимметричных (около  $1450\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных колебаний, метиленовых групп. Полная ее интенсивность пропорциональна числу  $CH_3$ -групп [72], что и используется для определения степени разветвленности жирных кислот [74].

Для моно- и полиеновых кислот наблюдаются полосы следующих группировок ( $\text{см}^{-1}$ ):

валентные колебания $C=C$	
в случае отдельных связей	1680—1620
в случае связей, сопряженных с $C=C$ и $C=O$ ,	около 1600
валентные колебания $-CH=CH-$	3040—3010
деформационные внеплоскостные	
при <i>транс</i> -конфигурации	970—960
при <i>цис</i> -конфигурации	около 690
деформационные плоскостные	
при <i>транс</i> -конфигурации	1310—1295
валентные колебания винильной группы	
$CH_2=CH-$	3040—3010 и 3095—3075
деформационные:	
внеплоскостные	995—985 и 915—905
плоскостные	1420—1410 и 1300—1290.

Для валентных колебаний изолированной двойной связи характерны следующие значения частот ( $\text{см}^{-1}$ ) в зависимости от степени замещенности этилена [75]:  $CHR=CH_2$   $1643\text{ см}^{-1}$ ;  $CHR'=CHR''$  (*транс*)  $1673$ ;  $CHR'=CHR''$  (*цис*)  $1657$ ;  $CR'R''=CH_2$   $1653$ ;  $CR'R''=CHR'''$  и  $CR'R''=CR''R''''$   $1670$ .

Как мы уже указывали, для отдельных двойных связей  $C=C$  полоса валентных колебаний лежит в области  $1680-1620\text{ см}^{-1}$ . Однако у соединений с *транс*-конфигурацией двойной связи, совпадающей с центром симметрии молекулы, полоса валентных колебаний  $C=C$  в ИК-области отсутствует. Из простейших соединений это характерно для фумаровой кислоты [51]; из более сложных это явление установлено для высших жирных кислот с *транс*-конфигурацией двойной связи, расположенной в середине цепи. У соответствующих *цис*-соединений полоса поглощения  $C=C$  сохраняется. Это различие обнаруживается при сравнении

спектров элаидиновой и олеиновой кислот с 9, 10-положением двойной связи. При расположении двойной связи далеко от центра симметрии, как, например, у *цис*- и *транс*-2,3-октадеценовых кислот  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ , обе модификации дают почти совпадающие полосы абсорбции валентных колебаний ( $1644\text{ см}^{-1}$  для *цис*- и  $1653\text{ см}^{-1}$  для *транс*-изомеров).

Однако резко всего проявляется разница между *цис*- и *транс*-изомерными этиленовыми кислотами в области  $990\text{--}965\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса поглощения внеплоскостных деформационных колебаний водорода при двойной связи присуща только *транс*-модификации этиленового производного; *цис*-этилены не дают такой полосы, что позволяет четко различать *цис*- и *транс*-изомеры (рис. 23) [76, 77]. В частности, этот способ был с успехом применен к жирным кислотам [57]. Установлено, что кислоты с *транс*-конфигурацией поглощают при  $965\text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 10,3\text{ мкм}$ ); если двойная связь лежит в  $\alpha$ ,  $\beta$ -положении по отношению к карбонилу, то полоса абсорбции несколько смещается в сторону более высоких частот.

В случае полиеновых кислот с конъюгированным положением двойных связей полоса абсорбции тоже смещается в сторону больших частот. С увеличением длины сопряженной системы все больше увеличивается частота деформационных колебаний. Если система конъюгированных двойных связей сопряжена еще с карбоксилем или сложноэфирной группировкой, то частота в пределе может достигнуть  $1000\text{ см}^{-1}$  [69, 77].

Сделаны попытки подразделить интервал  $1000\text{--}965\text{ см}^{-1}$  на участки, характерные для различных пространственных форм длинноцепочечных жирных кислот [38, 77, 78]. Так, для *транс*, *транс*-системы установлена полоса поглощения при  $980\text{ см}^{-1}$ , для *цис*, *транс*-системы — при  $984\text{ см}^{-1}$ , для *транс*, *транс*-системы — при  $995\text{ см}^{-1}$  и т. д.

Л. Беллами [48, стр. 71] указывает, что поскольку в области  $1000\text{--}965\text{ см}^{-1}$ , кроме деформационных колебаний

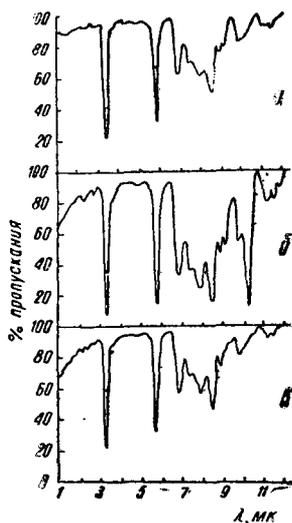


Рис. 23. ИК-спектры поглощения.

*а* - метилолеата, *б* метилэлаидата, *в* - метилстеарата.

водорода *транс*-этиленовой группировки, часто обнаруживаются и многие другие, к трактовке пространственного строения этиленов нужно подходить с осторожностью: отсутствие полосы в этой области можно рассматривать как доказательство отсутствия *транс*-этиленовой связи; в присутствии этой полосы необходимо искать и другие подтверждения наличия этой связи путем измерения интенсивности погашения и использования других спектральных областей, например валентных колебаний C—H и C=C. В частности, коэффициент погашения полосы, обусловленной этиленовой связью с *транс*-конфигурацией, для соединений типа элаидиновой кислоты равен 140—156 [79]. В ряду жирных кислот интенсивность полосы  $965\text{ см}^{-1}$  приблизительно подчиняется закону аддитивности [38, 80], так что отношение интенсивности к числу двойных связей в молекуле оказывается почти постоянным. На основании этого делали попытки определения числа двойных связей по интенсивности полосы. Однако в случае сопряжения этиленовых с ацетиленовыми связями или со сложнэфирными группировками правило аддитивности нарушается [69].

Мы не можем останавливаться на многочисленных формах применения ИК-спектроскопии для решения частных вопросов, относящихся к строению жирных кислот. Поэтому, кроме описанных приемов определения *цис*- или *транс*-конфигурации этиленовых связей в жирных кислотах, отметим только еще прием распознавания числа оксигрупп в оксикислотах.

Байцер с сотр. [H. Bayzer, 81], изучая ИК-спектры ряда оксистеариновых кислот и их сложных эфиров и вычисляя отношение коэффициента погашения полосы O—H при  $3130\text{ см}^{-1}$  ( $3,20\text{ мкм}$ ) к такому же коэффициенту полосы C—H при  $2920\text{ см}^{-1}$  ( $3,42\text{ мкм}$ ), нашли, что это отношение равно 0,443 для 12-оксистеариновой кислоты, 0,885 — для 9, 10-диоксикислоты, 1,033 — для 9, 10, 12, 13-тетраоксикислоты и 1,19 — для 9, 10, 12, 13, 15, 16-гексаоксикислоты. Построив график зависимости отношения  $\epsilon_{\text{OH}}/\epsilon_{\text{CH}}$  от числа оксигрупп в молекуле и используя его в качестве калибровочной кривой, получаем возможность определить число оксигрупп в неизвестных кислотах.

В связи с этим ИК-спектроскопия оказывается весьма полезной при исследовании процессов окисления жиров, тем более что, кроме оксикислот, она позволяет обнаруживать присутствие в жирах еще и эпокисей, альдегидов, кетонов и гидроперекисей.

Для иллюстрации метода трактовки ИК-спектров жирных кислот приведем примеры из литературных источников. На рис. 24 представлена спектрограмма 1%-ного раствора пропионовой кислоты в четыреххлористом углероде [73, стр. 171]. Здесь резко выражена полоса с максимумом при  $3000\text{ см}^{-1}$ , сопровождающаяся рядом подмаксимумов в области  $3000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ . Как мы отмечали, эта полоса принадлежит валентным колебаниям группы  $\text{OH}$ , входящей в состав карбоксила и связанной водородной связью с карбонилем второй молекулы, чем и обусловлена димеризация кислоты.

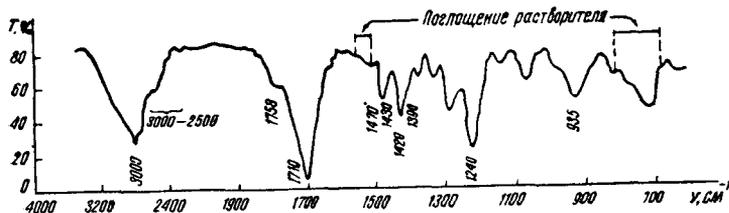


Рис. 24. ИК-спектр поглощения пропионовой кислоты.

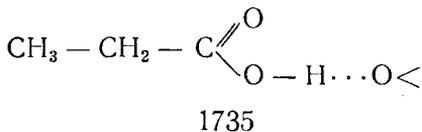
Полоса  $1710\text{ см}^{-1}$  создается валентными колебаниями группы  $\text{C}=\text{O}$  и сопровождается небольшим плечом при  $1758\text{ см}^{-1}$ .

Полосы  $1390$  и  $1470\text{ см}^{-1}$  соответствуют симметричным и антисимметричным деформационным колебаниям группы  $\text{CH}_3\text{—C}$   $1430\text{ см}^{-1}$  — деформационным колебаниям группы  $\text{—CH}_2\text{—}$ , лежащей рядом с карбонилем,  $1420\text{ см}^{-1}$  — деформационным колебаниям гидроксильной группы, связанным с валентными колебаниями  $\text{C—O}$  в димеризованной кислоте. Полоса  $1240\text{ см}^{-1}$  тоже связывается с деформационными колебаниями  $\text{O—H}$  и  $\text{C—O}$ , а  $935\text{ см}^{-1}$  — с внеплоскостными колебаниями группы  $\text{OH}$ .

Вся эта спектральная характеристика относится к кислоте в неполярном растворителе ( $\text{CCl}_4$ ). В зависимости от условий спектрофотометрирования, т. е. от агрегатного состояния кислоты и природы растворителя, полосы спектра могут изменяться по высоте, смещаться по положению; число полос может вообще варьировать в зависимости от того, в какой форме присутствует кислота: мономерной, димерной форме или в виде их смеси.

Наканиси [73, стр. 172--174] приводит следующие показатели расположения полос валентных колебаний карбонила ( $\text{см}^{-1}$ ) для моно- и димерной форм той же пропионовой кислоты в разных условиях спектрофотометрирования:

В парообразном состоянии (рис. 25, а)	Мономер 1780	Димер 1730
В виде жидкой пленки (рис. 25. в)	—	Димер 1710
В неполярном растворителе (CCl <sub>4</sub> ) (рис. 25, г)	Мономер 1760	Димер 1710
В эфирном растворе (или в диоксане) (рис. 25, б)	Сольватированный мономер	



В спиртовом растворе	Сольватированный мономер	
	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \dots \text{H} - \text{O} - \text{R} \\ \searrow \text{O} - \text{H} \end{array}$	
	1720	

В щелочном растворе	Ионная форма
---------------------	--------------

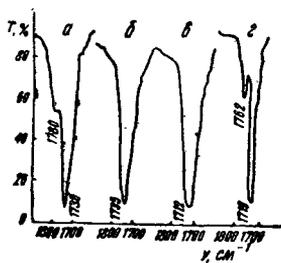
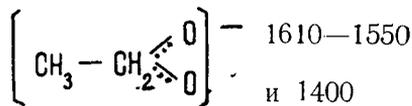


Рис. 25. ИК-спектры поглощения пропионовой кислоты.

соответствующих наличию 16 метиленовых групп в стеариновой кислоте  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{COOH}$ .

На рис. 26 представлен ИК-спектр стеариновой кислоты в твердом состоянии. Полосы в области около 3000, 1435 и 940  $\text{см}^{-1}$ , подобно тому, что мы видели на примере пропионовой кислоты, говорят о наличии димерной формы. Полоса 1412  $\text{см}^{-1}$  соответствует группировке  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Полосы 730 и 722  $\text{см}^{-1}$  обуславливаются маятниковыми колебаниями метиленовой цепи.

В области 1350—1180  $\text{см}^{-1}$  присутствует 8 полос — 1316, 1298, 1280, 1260, 1240, 1218, 1197, 1186  $\text{см}^{-1}$ ,

Таким образом, на основе изучения ИК-спектров жирных кислот можно получить обширную информацию об их строении: о наличии двойных связей, их взаимном положении (изолированность или сопряженность их), их пространственном строении (*цис*-или *транс*-конфигурация), степени разветвленности углеводородных радикалов, а при прямоцепочном строении — о числе метиленовых групп в радикале и т. д.

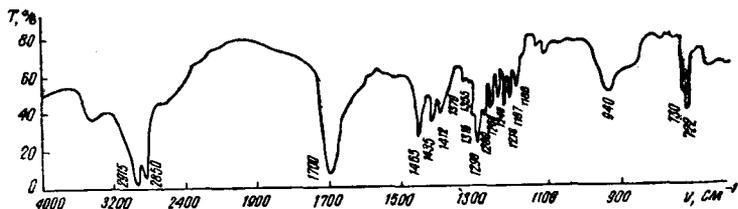


Рис. 26. ИК-спектр поглощения стеариновой кислоты (таблетка с KBr).

Все это свидетельствует о важности ИК-спектроскопии в деле познания строения жирных кислот. Получив представление о их строении на основе структуры спектра, мы, однако, должны искать подтверждения этому путем проведения соответствующих химических реакций, в частности специфических реакций для обнаружения тех или иных функциональных групп, путем деструктивного окисления и главным образом встречного синтеза.

#### 4. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

При прохождении света через слой одноатомного газа наблюдается частичное (так называемое рэлеево) рассеяние его, однако с сохранением длины волны, присущей падающему свету. При прохождении же света через слой газа, состоящего из двухатомных или более сложных молекул, картина несколько усложняется, так как фотон не может быть поглощен атомом или молекулой, если его энергия меньше необходимой для возбуждения атома и перехода его на ближайший высший электронный уровень. На мгновение поглощенный фотон тотчас же снова излучается, как это наблюдается и при рэлеевом рассеянии одноатомными молекулами газа. Однако в случае многоатомных молекул рэлеево рассеяние сопровождается еще одним явлением. Несмотря на кратковременность поглощения и испускания фотона, этот процесс может вызвать деформацию электрон-

ной оболочки и перераспределение внутренней энергии молекулы. При этом возможны два случая. Часть энергии возмущающей волны может пойти на возбуждение нового энергетического (вращательного или колебательного) уровня молекулы. Энергия возмущающей молекулу световой волны уменьшится, т. е. вместо фотона  $h\nu_0$  будут излучаться фотоны  $h\nu$ , меньшие на величину  $h\nu_1$ , где  $\nu_1$  — собственная частота вращения или колебания молекулы.

$$h\nu = h\nu_0 - h\nu_1. \quad (6)$$

Такое явление будет происходить нечасто. Еще реже при внутримолекулярном перераспределении энергии прибавляется вращательная или колебательная энергия молекулы к энергии возмущающей волны:

$$h\nu = h\nu_0 + h\nu_1. \quad (7)$$

Отсюда частота излучаемого света определяется уравнением

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_1, \quad (8)$$

Таким образом, основное свойство комбинационного рассеяния — изменение частоты колебаний падающего света на величину, характерную для самой молекулы (ее колебательного или вращательного движения). В спектре наряду с линией возбуждающего излучения наблюдаются по одну сторону от нее линии меньшей интенсивности с увеличенной длиной волны ( $\nu_0 - \nu_1$ ) (красные спутники, или стоксовы линии), а по другую — еще более слабые линии с меньшей длиной волны ( $\nu_0 + \nu_1$ ) (фиолетовые спутники, или антистоксовы линии). Это явление, открытое в 1928 г. советскими физиками Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом и одновременно индийским физиком Раманом, получило название спектров комбинационного рассеяния.

Спутники расположены симметрично относительно несмещенной рэлеевской линии, частота которой совпадает с частотой  $\nu_0$  возбуждающего света. Разница между частотой линии комбинационного рассеяния и частотой возбуждающего света не зависит от последней и равна по абсолютной величине одной из собственных частот колебаний молекулы  $\nu_1$ . Это позволяет по частотам линий комбинационного рассеяния находить частоты нормальных колебаний молекулы. Определенные группировки атомов в молекуле, например C—H, C—D, C=N, N—H и т. д., характеризующиеся теми или иными валентными колебаниями, сохраняют характеристичные частоты при переходе из одной молекулы в другую.

Это и используется для интерпретации спектров и определения структуры молекул. Важно, что для обнаружения тех или иных структурных сочетаний атомов мы пользуемся разницей между частотами стоксовых и антистоксовых линий, с одной стороны, и частотой падающего света — с другой: эти разницы и именуется частотами комбинационного рассеяния.

Спектры комбинационного рассеяния часто дополняют информацию, полученную от ИК-спектров [16, стр. 782—784; 26, стр. 285—286, 322—325; 27, стр. 414—419; 82].

Назовем некоторые характеристичные частоты комбинационного рассеяния, используемые при исследовании строения молекул липидов ( $см^{-1}$ ):

для связи С—С в алифатических цепях	990
в ароматических соединениях	1580—1620
двойной связи С = С	1620—1670
тройной связи С ≡ С	2210—2250
связи С—Н в алифатических соединениях	2920—2970
С—О в спиртах	820—880
С = О в альдегидах	1720
в кетонах	1710
в карбоновых кислотах	1650
в ангидридах кислот	1750
в сложных эфирах	1720
для связи О—Н	3400.

Для карбоновых кислот характерна полоса карбонила  $1650 см^{-1}$ . В слоях же, образованных карбоновыми кислотами, эта полоса исчезает и появляется новая вблизи  $1430 см^{-1}$  [83], обусловленная симметричными колебаниями ионизированной карбоксильной группы —  $COO^-$ . Она резко выражена в спектре комбинационного рассеяния и слабо — в ИК-спектре.

При определении геометрической конфигурации непредельных жирных кислот можно использовать спектры комбинационного рассеяния. Из табл. 2 видна разница в строении спектров *цис*- и *транс*-модификаций этиленовых кислот [84, 85]. Для *цис*-кислот характерна полоса с числом колебаний  $1655—1658 см^{-1}$ , для *транс*-изомеров — с числом колебаний  $1668—1669 см^{-1}$ . Другие полосы различаются не по частотам, а по интенсивности: интенсивность полосы  $1261—1269 см^{-1}$  для *цис*-изомеров выражается показателем 6—7, для *транс*-изомеров — 1—2; интенсивность полосы  $3008—3013 см^{-1}$  для *цис*-изомеров — 5—8, для *транс*-изомеров 2—3.

Измерением частот комбинационного рассеяния установлено наличие в некоторых животных жирах кислот с тройной связью [85] и кислот с концевой винильной группой  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , а также подтвержден факт образования ди-

Т а б л и ц а 2

Спектры комбинационного рассеяния этиловых эфиров  
непредельных жирных кислот

Олеиновая кислота		Элаидиновая кислота		Линолевая кислота		Линолэлаидиновая кислота		Линоленовая кислота	
частота	интенсивность	частота	интенсивность	частота	интенсивность	частота	интенсивность	частота	интенсивность
—	—	—	—	953	1	—	—	954	1
—	—	962	1	—	—	—	—	—	—
974	3	—	—	972	5	977	1	971	2
1267	7	1269	1	1264	7	1261	2	1265	6
—	—	—	—	1643	6	—	—	—	—
1655	8	—	—	1658	10	—	—	1656	9
—	—	1669	8	—	—	1668	5	—	—
3009	6	3008	3	3012	5	3009	2	3013	8

Примечание. Интенсивность полос выражена в относительных показателях по 10-балльной шкале, частоты — в  $\text{см}^{-1}$ .

меризованных за счет водородной связи молекул жирных кислот [86, 87].

## 5. ЯДЕРНО-МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Этот метод определения структуры органических соединений благодаря высокой разрешающей способности все больше входит в практику химика-исследователя.

Атомные ядра, содержащие нечетное число протонов и нейтронов, обладают магнитными моментами в тысячу раз меньшими, чем у электронов. Однако их можно определять, используя чувствительные методы, основанные на особенностях взаимодействия магнитных моментов ядер с постоянным внешним магнитным полем. Атомные ядра в этих условиях превращаются в колебательную систему с определенной собственной частотой колебаний. Задача исследования сводится, таким образом, к измерению этих частот, что удается осуществить, сочетая сильное постоянное магнитное поле со слабым высокочастотным. В этом случае взаимодействие магнитных моментов ядер с высокочастотным по-

лем приобретает ярко выраженный резонансный характер. Изучение формы резонансной кривой дает важную информацию молекул.

Резонансные частоты одинаковых ядер несколько отличаются друг от друга в зависимости от положения атома в молекуле, степени экранирования его ядра электронной оболочкой атома и характера взаимодействия его магнитного момента с моментами ядер соседних атомов. Накопленный исследователями богатый экспериментальный материал позволяет связать структуру резонанса с особенностями строения молекул. Для этой цели используются в основном измерения резонанса протонов, реже — ядер других легких атомов.

В анализе, основанном на ядерном магнитном резонансе, используются два параметра: химический сдвиг и константа спин-спинового взаимодействия.

Химический сдвиг возникает вследствие взаимодействия окружающих ядро электронов с магнитным полем. Величина сдвига зависит от структуры электронных оболочек и, следовательно, от характера химических связей; это обстоятельство позволяет судить о строении молекулы по спектру ЯМР. Ясно, что величина химического сдвига зависит от напряженности поля. Поэтому ее измеряют в долях напряженности поля (обычно в миллионных, для которых принят обозначение  $\delta$ )

$$\delta = \frac{H - H_r}{H_r}, \quad (9)$$

где  $H$  — напряженность магнитного поля для исследуемого сигнала;

$H_r$  — для опорного.

Таким образом, в то время как напряженность магнитного поля выражается в гауссах (или миллигауссах), химический сдвиг — величина безразмерная.

В качестве опорного сигнала избирается сигнал вещества, все водородные атомы которого по положению в молекуле совершенно равноценны: это вещество дает единственный и четко выраженный сигнал (пик). Чаще всего в качестве опорного принимается сигнал тетраметилсилана  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , добавляемого в небольшом количестве к исследуемому веществу. Этому сигналу условно приписывается значение химического сдвига, равное 10.

Спин-спиновое взаимодействие — вторичное явление, обусловленное поляризацией электронных оболочек полем ядер-

ных моментов. Оно усложняет спектр, однако позволяет получить дополнительную информацию о строении молекулы исследуемого вещества. Константа спин-спинового взаимодействия измеряется либс в тех же единицах, что и химический сдвиг, либо в герцах.

Третий параметр, очень важный для количественной оценки сигналов, — это их интенсивность.

Спектр автоматически записывается на спектрограмму, где ось абсцисс калибрована в миллионных долях магнитного поля, а ось ординат — в единицах интенсивности сигналов. Таким образом, спектр ЯМР состоит из ряда пиков (сигналов), создаваемых протонами, различными по характеру их положения в молекуле. Площадь под каждым пиком пропорциональна числу водородных атомов той или иной специфической группы [27, стр. 478—484; 88—90].

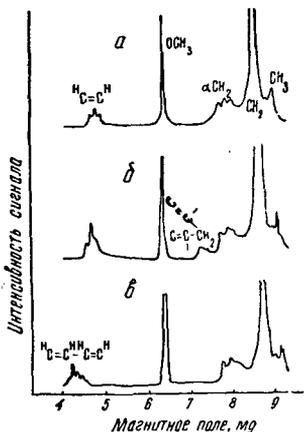
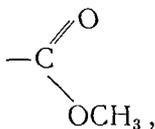


Рис. 27. Спектры ЯМР метиловых эфиров.

*а* — олеиновой кислоты, *б* — линолевой кислоты, *в* — 10, 12-октадекадиеновой кислоты.

Эти пики при 9,1 мд соответствуют концевой метильной группе —CH<sub>3</sub>. Широкий пик при 8,7 мд принадлежит обычным метиленовым группам —CH<sub>2</sub>—; для α-метиленовой группы, соседней с карбонилем, —CH<sub>2</sub>—CO—, получается особый сигнал при 8,0 мд; он сливается с сигналом, характерным для метиленовых групп, соседних с олефиновой группировкой —CH<sub>2</sub>·CH=CH·CH<sub>2</sub>—. Другой большой пик при 6,3 мд соответствует водородным атомам метила сложноэфирной группировки —

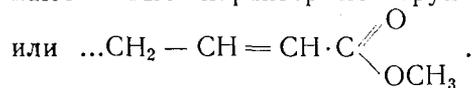


и наконец, пик при 4,7 мд — водородам олефиновой группировки —CH=CH—. Положение этих сигналов в короткоцепочечных кислотах может немного изменяться.

Метил-линолеат имеет добавочный пик при 7,2, относя-

щийся к водородам метиленовой группы, лежащей между двумя олефиновыми группировками —  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ . В случае конъюгированной системы (например, в метил-10, 12-октадекадиеноате) пик двойных связей сдвинут от 4,7 *мд* к 4,2.

Таким образом, этим методом невозможно отличить друг от друга позиционные изомеры олеиновой кислоты, за исключением тех, у которых двойная связь сдвинута к одному или другому концу молекулы, где, таким образом, возникают новые характерные группировки  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\dots$



Ясно, что из четырех гексадекадиеновых кислот [1, стр. 147, 148] нельзя отличить одну от другой кислоты (а равно и их эфиры) 6,9-диеновую  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{COOCH}_3$ , 7,10-диеновую  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{COOCH}_3$  и 9,12-диеновую  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COOCH}_3$  и легко отличить 6,12-диеновую  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{COOCH}_3$  благодаря отсутствию в ней активной метиленовой группы.

Равным образом можно отличить обычную *цис*-9, *цис*-12, *цис*-15-линоленовую кислоту от  $\gamma$ -линоленовой (*цис*-6, *цис*-9, *цис*-12-октадекагтриеновой) [1, стр. 151, 152], потому что в первой концевой метил расположен относительно близко к 15, 16-двойной связи ( $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\dots$ ) и потому дает сигнал, несколько отличающийся по своему положению от обычного [91].

Положение водородных атомов карбоксильной группы и оксигруппы меняется в зависимости от концентрации веществ в растворе, что обусловлено склонностью гидроксидов и карбоксидов к образованию водородных связей. Водород карбоксила дает очень слабый, почти незаметный пик. 12-оксистеариновая кислота (рис. 28) дает в условиях опыта пик гидроксила при 3,3 *мд*. Для того, чтобы убедиться, что это действительно пик гидроксильного водорода, нужно повторить опыт при другой концентрации. Если пик сдвинется, значит, это действительно сигнал гидроксила. Следует отметить, что группа  $\text{CH}$ , с которой связан гидроксил, дает отличительный сигнал при 6,4 *мд*.

Стеароловая кислота  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  не дает пика, характерного для ацетиленовой группы, потому что с нею в данном случае не связаны Н-атомы. Концевая ацетиленовая группа  $\text{HC}\equiv\text{C}-\dots$  дает сигнал при 7,5.

Таким же образом обнаруживаются и различные другие функциональные группы в молекулах жирных кислот, как, например, циклопропановая группа  $\text{—C=C—}$  в стеркулино-

вой кислоте [1, стр. 164] (дает сигнал при 9,2 мд) и циклопропановая группа  $\text{—CH—CH—}$  в дигидростеркулиновой (дает сигналы при 9,4 и 10,3 мд) (рис. 29) и мн. др. [92].

Особый интерес представляет возможность различения геометрически изомерных кислот. На рис. 30 представлены

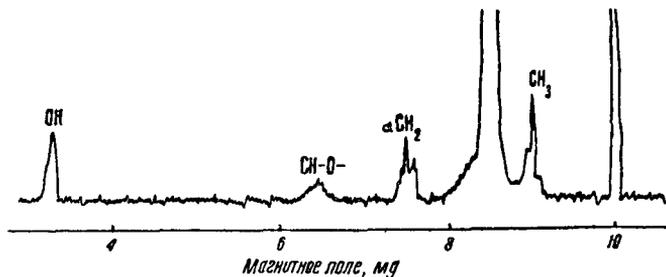


Рис. 28. Спектр ЯМР 12-оксистеариновой кислоты.

спектры ЯМР линолевой (а) и линолэлаидиновой (б) кислот [27, стр. 482]. Единственное различие этих спектров в том,

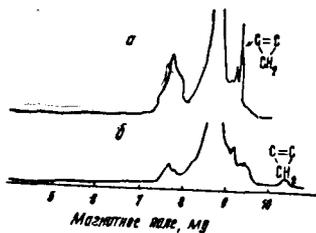


Рис. 29. ЯМР-спектры.

а — стеркулиновой, б — дигидростеркулиновой кислот.

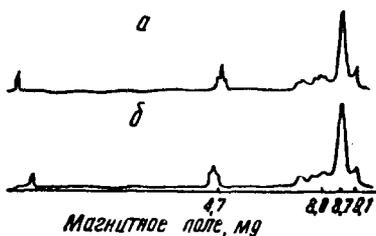


Рис. 30. ЯМР-спектры.

а — линолевой, б — линолэлаидиновой кислот.

что у линолевой *цис*, *цис*-кислоты наблюдается более тесная связь протонов, принадлежащих метиновым группам  $\text{—CH=}$  (т. е.  $\text{C}_9, \text{C}_{10}, \text{C}_{12}$  и  $\text{C}_{13}$ ), со спинами протонов рядом расположенных метиленовых групп ( $\text{C}_8, \text{C}_{11}, \text{C}_{14}$ ), чем у линолэлаидиновой *транс*, *транс*-кислоты. Триплет при 4,7 мд у линоле-

вой кислоты несколько более растянут, чем у линолэлаидиновой.

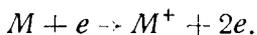
Для распознавания столь тонких различий в спектрах ЯМР недостаточно показателей химического сдвига; приходится использовать и константы спин-спинового взаимодействия.

Большое число показателей ЯМР можно найти в работах К. Наканиси [73, стр. 208, 209.] и Бхака (N. S. Bhacca) и др. [93].

## 6. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ

Масс-спектроскопией называется метод разделения ионизированных атомов, молекул и радикалов при прохождении в электрическом и магнитом полях за счет разницы в значениях  $m/e$  (т. е. отношения массы иона к заряду его) и на основе этого — точного определения их масс. В зависимости от приемов регистрации разделенных таким образом ионов электрическим или фотографическим способом метод именуется масс-спектрометрией или масс-спектрографией и аппараты для разделения и выполнения определения массовых чисел — масс-спектрометрами и масс-спектрографами.

Сущность метода заключается в том, что органические соединения подвергаются бомбардировке электронами с заранее заданной энергией, достаточной для их ионизации, т. е. с энергией, не намного превышающей ионизационный потенциал. Таким образом, возникают молекулярные ионы, что сопровождается вырыванием из молекулы одного электрона по уравнению



Знание масс молекулярных ионов позволяет определить молекулярный вес и эмпирическую формулу изучаемого вещества, но не дает еще представления о строении молекулы.

Ионизацию нельзя рассматривать как простое удаление электрона от одной из связей. Она сопровождается перераспределением плотности электронного облака в молекуле, ведущим к ослаблению одних связей в большей, других в меньшей степени. При энергии бомбардирующих электронов, много большей, чем требуется для простой ионизации молекулы, возникают за счет ее разрушения осколочные ионы с соответственно меньшими массовыми числами, тоже регистрируемые масс-спектрометрами. Из сопоставления массовых чисел ионизированных исходных молекул и осколочных ионов дела-

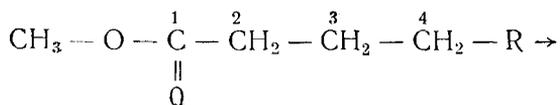
ются выводы о строении молекулы исследуемого вещества. Для полного анализа структуры молекулы нужно, используя материал многочисленных предварительных исследований, иметь ясное представление о корреляции между структурами и направлением ионизационного распада [94—98].

В 1952 г. появляются первые работы по масс-спектрометрии соединений, представляющие интерес для специалистов по химии липидов. Хепп и Стьюарт [G. P. Hupp, D. W. Stewart, 99] получили спектры 10 алифатических кислот, которые они распознавали по тому признаку, что массовое число иона исходной кислоты  $(R\cdot COOH)^+$  всегда только на 2 единицы больше массового числа иона углеводорода с длиной углеродной цепи на 2 С большею, чем у кислоты. Поскольку углеводороды были изучены методом масс-спектрометрии раньше, чем карбоновые кислоты, представилось возможным определить положение пиков кислот по их близости к пикам соответственно подобранных углеводородов  $R\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ . Так, массовое число масляной кислоты 88 на 2 единицы больше, чем массовое число *n*-гексана 86 лауриновой кислоты 200 — на 2 единицы больше, чем тетрадекана 198.

Один из самых интенсивных пиков в масс-спектрах жирных кислот — пик молекулярного иона  $(R\cdot COOH)^+$ . Он обычно доминирует в спектре. Интенсивность этого пика увеличивается в ряду кислот от валерьяновой до стеариновой, а затем падает с удлинением алкильной цепи.

Если массовое число исходной кислоты равно  $M$ , то за счет отрыва отдельных осколков образуются остаточные фрагменты с соответственно меньшими массовыми числами. Так, при отрыве группы  $COOH$  появляется пик, соответствующий иону  $(COOH)^+$  с массовым числом 45, в то же время появляется пик, соответствующий остаточному фрагменту  $R^+$  с массовым числом  $M - 45$ . Интенсивный пик отвечает также иону  $(OH)^+$  с массовым числом 17.

При исследовании метиловых или иных эфиров жирных кислот, характеризующихся большей летучестью, чем сами кислоты, часто наблюдается отрыв группы с массовым числом 74 и получением пиков, соответствующих массовым числам 74 и  $M - 74$  (рис. 31, а). Процесс протекает согласно уравнению



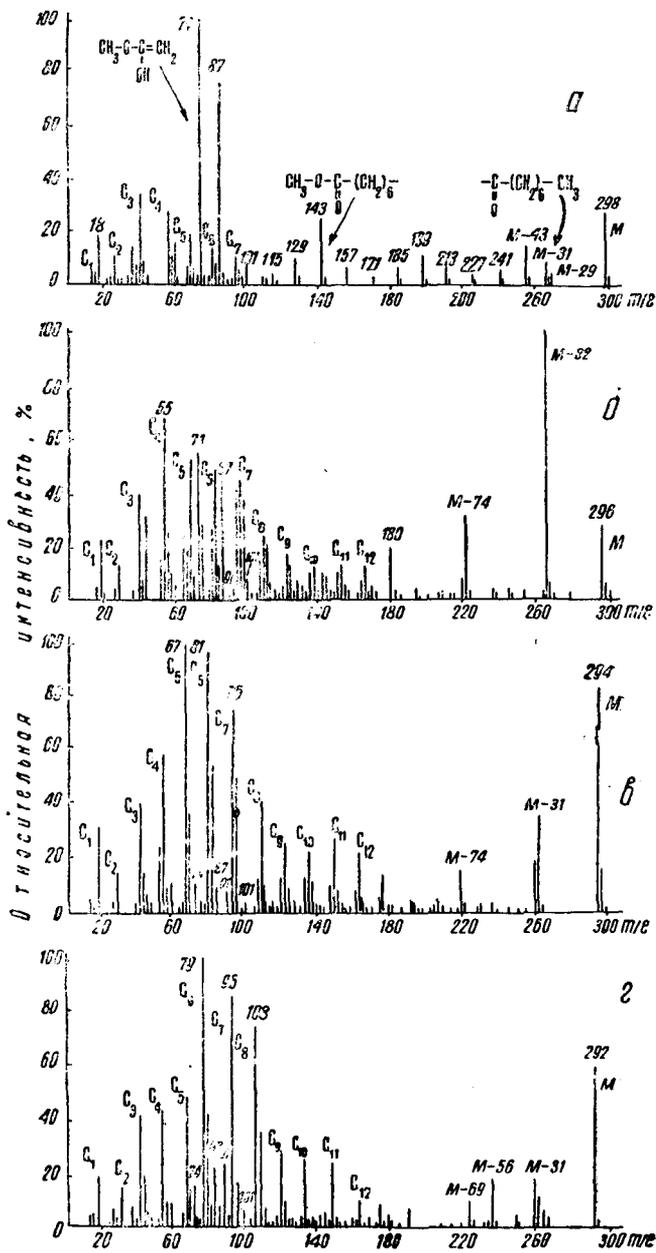
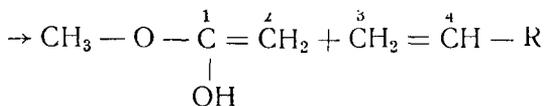


Рис. 31. Масс-спектры метиловых эфиров.

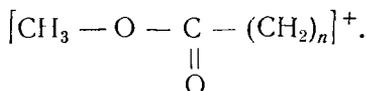
а - стеариновой, б - олеиновой, в - линолевой, г - линоленовой кислот.



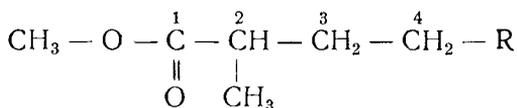
$$m/e = 74 \quad m/e = M - 74.$$

Сделанное в данном случае допущение, что водород переходит от  $\text{C}_4$  к карбонильному кислороду, было подтверждено масс-спектрометрическим исследованием дейтеризованного препарата. Таким образом, одним из продуктов расщепления молекулы являются перегруппировочные этиленовые фрагменты.

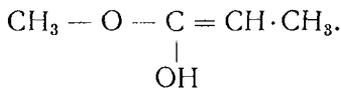
За счет отрыва метоксильной группы  $(\text{CH}_3\text{O})^+$  с массовым числом 31 образуются ацильные группы с  $m/e = M - 31$ . И кроме того, в спектрах метиловых эфиров обнаруживаются кислородсодержащие фрагменты общего типа



При масс-спектрометрическом исследовании метиловых эфиров разветвленных кислот с боковой метильной группой в 2-положении



в спектре получают пики, соответствующие фрагментам с  $m/e = 88$  и  $M = 88$ , что обусловлено расщеплением с образованием осколка:



Кроме того, наблюдаются пики фрагментов с  $m/e = M - 43$  и  $M - 57$ , обязанные происхождением отрыву ионов  $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 + \text{H}$  и  $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 + \text{H}$  от молекулярного иона.

Подобно тому как интенсивный пик с  $m/e = 88$  указывает на положение боковой метильной группы при  $\text{C}_2$ , возникновение пиков с  $m/e = 101, 115, 129, 143, 157, 171, 185, 199, 213$  говорит о наличии боковых метильных или этильных групп при углеродных атомах  $\text{C}_4, \text{C}_6, \text{C}_8$ , или  $\text{C}_{10}$ .

На основе соответствующих фрагментов определяется положение окси- и метоксигрупп в оксикислотах. Строение

метиловых эфиров двухосновных кислот распознается по мало интенсивному пику молекулярного иона, интенсивному пику  $M-31$ , умеренно интенсивным пикам с  $m/e=M-64$ ,  $M-73$ ,  $M-92$ ,  $M-105$  и по серии достаточно интенсивных пиков с  $m/e=84+14n$ , отсутствующих в масс-спектрах метиловых эфиров одноосновных кислот.

Весьма характерны масс-спектры метиловых эфиров непредельных кислот (рис. 31, б, в, г). Спектры метил-олеата, метил-линолеата и метил-линолената резко отличаются один от другого. Из непредельных кислот получают совсем иные осколки, чем из предельных. Метил-олеат дает характерный пик  $m/e=M-32$ , что соответствует иону, образовавшемуся за счет отрыва молекулы метанола  $(\text{CH}_3\text{OH})^+$ . Спектры метил-элаидата и метил-олеата одинаковы, как и спектры *цис*- и *транс*-петрозелиновых кислот. Таким образом, ни геометрические, ни позиционные изомеры, за исключением тех, у которых двойная связь находится в 2,3-положении, т. е. сопряжена с карбонильной группой, не различаются по масс-спектрам.

Метил-линолеат дает характерные пики с  $m/e=67,81$  и 95. В спектре метил-линолената наблюдается характерный пик осколка  $\text{C}_6\text{H}_7^+$  с  $m/e=79$ .

Была сделана попытка различить позиционные изомеры путем масс-спектрометрирования их после дейтерирования. Однако каталитическое дейтерирование, как выяснилось, в этом отношении почти бесполезно, поскольку процесс сопровождается смещением двойных связей вдоль углеводородной цепи. Кроме того, установлено, что в процессе дейтерирования метил-олеата над платиновым катализатором Адамса происходит не только присоединение дейтерия по местам двойных связей, но и интенсивное замещение водорода дейтерием. Вместо молекулярно-ионного пика, отвечающего  $m/e=330$  ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{D}_2 \cdot \text{COOCH}_3$ ), как должно было бы быть при присоединении  $\text{D}_2$ , получен был целый ряд молекулярно-ионных пиков все меньшей интенсивности по мере роста массового числа вплоть до  $m/e=330$ . Очевидно, для этого последнего продукта нужно допустить замещение всех H-атомов, кроме шести, дейтерием. Столь обширное внедрение D-атомов, по-видимому, тесно связано с наличием двойной связи в молекуле исходного соединения, потому что при такой же обработке в таких же условиях метил-стеарата дейтеризации его не происходит.

Опытами присоединения  $\text{D}_2$  к двойной связи действием дейтерогидразина  $\text{N}_2\text{D}_4$  было установлено, что дейтерий при-

соединяется только по местам двойных связей исходного соединения, причем этот процесс не сопровождается ни замещением водорода дейтерием, ни смещением двойных связей.

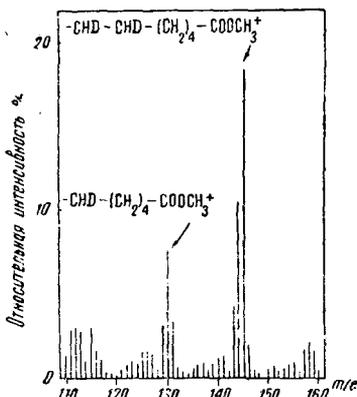


Рис. 32. Масс-спектр метил-дидейтеростеарата, полученного дейтеризацией петрозелиновой кислоты.

При сравнении масс-спектра метил-дидейтеростеарата, полученного дейтеризацией метил-олеата в указанных условиях, со спектром обычного метил-стеарата оказалось возможным установить положение двойной связи в исходном непредельном соединении. Этот метод применен к таким объектам, как метил-олеат, метил элаидат и метил-цис-петрозелинат. В масс-спектрах дейтеризованных продуктов обнаружены ионизированные фрагменты  $[\text{CHD} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOCH}_3]^+$  и  $[\text{CHD}-\text{CHD} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOCH}_3]^+$ . Для олеата и элаидата найдены фрагменты  $[\text{CHD} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOCH}_3]^+$  с  $m/e = 172$  и  $[\text{CHD}-\text{CHD} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOCH}_3]^+$  с  $m/e = 187$ ; для метил-стеарата — соответствующие фрагменты  $[(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOCH}_3]^+$  с  $m/e = 171$  и  $[(\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOCH}_3]^+$  с  $m/e = 185$ . Для петрозелиновой кислоты обнаружены осколочные фрагменты  $[\text{CHD} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOCH}_3]^+$  с  $m/e = 130$  и  $[\text{CHD} \cdot \text{CHD} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOCH}_3]^+$  с  $m/e = 145$  (рис. 32). Соответствующие фрагменты из метил-стеарата имели массовые числа для  $[(\text{CH}_2)_5 \text{COOCH}_3]^+ - 129$  и для  $[(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOCH}_3]^+ - 143$ .

Сочетание масс-спектрометрии с газо-жидкостной хроматографией должно дать очень интересные результаты при исследовании жирных кислот и глицеридов в натуральных жирах и продуктах их превращений [97].

## IV. СПИРТЫ

### 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Как нами уже указывалось [1, стр. 5], основная составная часть натуральных жиров — глицериды, т. е. сложные эфиры жирных кислот с трехосновным спиртом — глицерином. Из других липидов с глицеридами сходны по химической природе воски, фосфатиды, цереброзиды и стериды. Все это сложные эфиры. Одним из структурных элементов этих сложных эфиров являются жирные кислоты, часто те же, что и в глицеридах — жирах в узком понимании этого слова, а иногда и отличающиеся от них. Второй структурный элемент этих липидов, т. е. спиртовый компонент — иногда это тот же глицерин (например, в фосфатидах типа кефалинов и лецитинов), иногда одноосновные алифатические спирты (в восках), конденсированные многокольчатые спирты (в стероидах), аминок спирты (в фосфатидах и цереброзидах), альдегидоспирты, т. е. альдозы (например, галактоза в цереброзидах) и др.

В последнее время в составе жиров обнаружены (правда, в незначительных количествах) сложные эфиры жирных кислот с двухосновными спиртами — гликолями [100]. Эти гликолиды присутствуют в «глицеридной» фракции, которая, таким образом, оказывается более сложной, чем это до сих пор представляли.

После ознакомления с важнейшей составной частью большинства липидов — жирными кислотами — следует столь же подробно ознакомиться со спиртами, входящими в качестве второго структурного элемента в состав липидов.

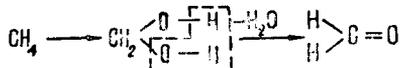
Алифатические спирты — это производные парафиновых углеводородов, а именно продукты замещения одного или нескольких водородных атомов в углеводородах гидроксильными группами.

Следовательно, подобно тому, как кислоты состоят из углеводородного радикала (алкил, арил) и карбоксильной группы, спирты состоят из таких же радикалов и гидроксиль-

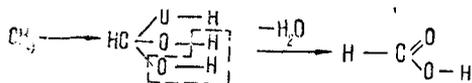
ных групп. Как карбоксил обладает характерными кислотными свойствами, так и гидроксил, непосредственно связанный с углеводородным радикалом, обуславливает характерные свойства спиртов, является спиртовой функцией.

У каждого из углеродных атомов может быть не более одного гидроксила. Накопление большего числа гидроксильных групп у одного углеродного атома сопровождается отщеплением воды и образованием соединений иных типов с совсем другими, чем у спиртов, свойствами.

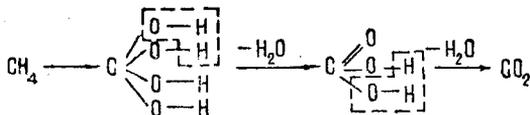
Так, замена одного водородного атома у простейшего углеводорода—метана  $\text{CH}_4$ —на гидроксил приводит к образованию простейшего спирта — метилового, или древесного,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , а замена двух водородных атомов на гидроксилы— к образованию первого представителя класса альдегидов, так называемого муравьиного альдегида, или формальдегида.



В результате замены трех водородных атомов на гидроксилы получается самая низкомолекулярная из монокарбоновых муравьиная кислота:



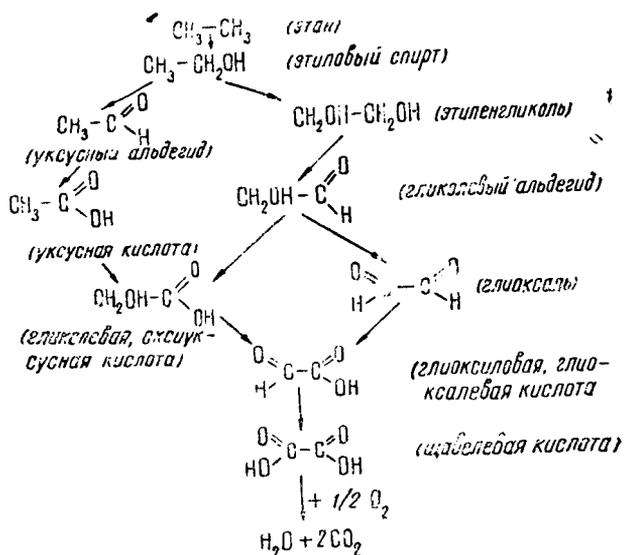
При замене всех четырех водородных атомов метана гидроксилы образует ортоугольная кислота  $\text{C}(\text{OH})_4$ , неспособная к сколько-нибудь длительному существованию и известная лишь в форме эфиров, например  $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Эта кислота, теряя одну молекулу воды, превращается в очень нестойкую угольную кислоту, которая, в свою очередь, тоже легко теряет еще одну молекулу воды, образуя угольный ангидрид (углекислый газ):



Поскольку замена водорода гидроксильной группой рассматривается как реакция окисления, мы можем всю эту последовательность реакций считать многостадийным окислением: первич-

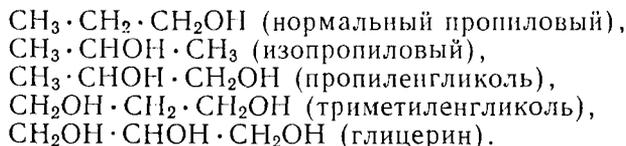
ный продукт окисления метана — метиловый спирт, конечный — углекислый газ.

Для следующего за метаном парафинового углеводорода — этана  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$  — последовательные стадии окисления будут такими:



Конечный продукт окисления и здесь — углекислый газ. Среди промежуточных продуктов реакции мы находим два спирта — этиловый и этиленгликоль; первый содержит один гидроксил, второй — два. В соответствии с этим первый относится к одноосновным (одноатомным) спиртам, второй — к двухосновным (двухатомным).

Значительно большее число производных на пути многостадийного окисления дает пропан. Не останавливаясь на всех стадиях процесса, отметим только, что он может образовывать 5 различных спиртов:



Они различаются числом гидроксильных групп: нормальный пропиловый и изопропиловый — одноосновные спирты, пропилен- и триметиленгликоли — двухосновные и глицерин —

трехосновный. Два одноосновных спирта, как и два двухосновных, отличаются друг от друга расположением гидроксильных групп, как это видно из приведенных формул. Они являются соответственно позиционными изомерами.

Спиртов, которые могут быть образованы из н-бутана  $\text{СН}_3 \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{СН}_3$  и его структурного изомера 2-метилпропана  $(\text{СН}_3)_2 \cdot \text{СН} \cdot \text{СН}_3$ , еще больше: известно 16, из них 4 одноатомных, 6 двухатомных, 4 трехатомных и 2 четырехатомных.

Мы не включаем в наши расчеты такие спирты, которые, кроме спиртовых функций, содержат в молекуле еще и другие, как, например, альдегидоспирты (гликолевый аль-

дегид  $\text{СН}_2\text{ОН} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{С} - \text{Н}$  и др., кетоспирты  $(\text{СН}_2\text{ОН} \cdot \text{СО} \cdot \text{СН}_3$  и др.), оксикислоты (гликолевая кислота  $\text{СН}_2\text{ОН} - \text{СООН}$  и др.) и т. д.

## 2. КЛАССИФИКАЦИЯ СПИРТОВ

В зависимости от природы углеводородных радикалов, с которыми связаны один или несколько спиртовых гидроксильных групп, спирты делятся на алифатические (прямоцепочечные и разветвленные, предельные и непредельные), алициклические и ароматические (фенолы).

Алифатические спирты в соответствии с числом спиртовых гидроксильных групп в молекуле делятся на одно-, двухатомные (гликоли), трехатомные (глицерины), четырехатомные (тетриты), пятиатомные (пентиты), шестиатомные (гекситы) и т. д.

По положению гидроксильной группы в молекуле различаются спирты первичные, вторичные и третичные. Спирт, гидроксильная группа которого стоит у углеродного атома, связанного с двумя или тремя водородными атомами, называется первичным; если около углерода, связанного с гидроксильной группой, стоит только один водородный атом, то это вторичный спирт, и, наконец, если углерод, связанный с гидроксильной группой, вовсе не имеет около себя водородных атомов, то спирт принадлежит к категории третичных.

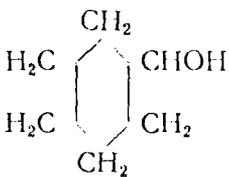
К первичным относятся алифатические одноосновные спирты с гидроксильной группой, лежащей у одного из концевых углеродных атомов, например метиловый спирт  $\text{СН}_3\text{ОН}$ , этиловый  $\text{СН}_3 \cdot \text{СН}_2\text{ОН}$ , н-пропиловый  $\text{СН}_3 \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{СН}_2\text{ОН}$ , лауриловый  $\text{СН}_3 \cdot (\text{СН}_2)_{10} \cdot \text{СН}_2\text{ОН}$ , стеариловый  $\text{СН}_3 \cdot (\text{СН}_2)_{16} \cdot \text{СН}_2\text{ОН}$ , триметилэтиловый (неопентиловый)  $(\text{СН}_3)_3\text{С} \cdot \text{СН}_2\text{ОН}$  и др.

Для вторичных спиртов характерна группа  $>\text{СНОН}$ , связанная с двумя одинаковыми или неодинаковыми радикалами, как, например, изопропиловый спирт  $\text{СН}_3 \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СН}_3$ , изобутиловый  $\text{С}_2\text{Н}_5 \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СН}_3$  и др.

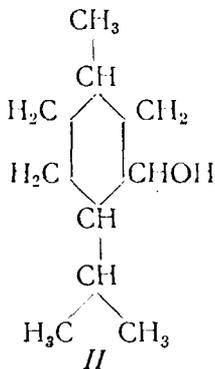
В третичных спиртах группа  $\text{>СОН}$  связана с тремя радикалами; примерами могут служить третичный изобутиловый спирт  $(\text{СН}_3)_3\text{СОН}$  или третичный амиловый  $(\text{СН}_3)_2 \cdot \text{СОН} \cdot \text{С}_2\text{Н}_5$ .

Кроме спиртов с предельными алифатическими радикалами, известны спирты с непредельными радикалами с двойными (алкеновые спирты) и тройными (алкиновые) связями. В зависимости от числа кратных связей алкеновые спирты подразделяются на моно-, ди-, триеновые и т. д., алкиновые — на моно-, ди-, три-, и т. д. Примерами алкеновых спиртов служат аллиловый  $\text{СН}_2=\text{СН} \cdot \text{СН}_2\text{ОН}$ , кротиловый  $\text{СН}_3 \cdot \text{СН}=\text{СН} \cdot \text{СН}_2\text{ОН}$ , олеиловый (9-октадеценол)  $\text{СН}_3 \cdot (\text{СН}_2)_7 \cdot \text{СН}=\text{СН} \cdot (\text{СН}_2)_7 \cdot \text{СН}_2\text{ОН}$ , цитронеллол  $(\text{СН}_3)_2 \cdot \text{С}=\text{СН} \cdot (\text{СН}_2)_2 \cdot \text{СН}(\text{СН}_3) \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{СН}_2\text{ОН}$ , гераннол с двумя двойными связями  $(\text{СН}_3)_2\text{С}=\text{СН} \cdot (\text{СН}_2)_2 \cdot \text{С}(\text{СН}_3)=\text{СН} \cdot \text{СН}_2\text{ОН}$  и др.; примером алкиновых — пропаргилового  $\text{СН} \equiv \text{С} - \text{СН}_2\text{ОН}$ .

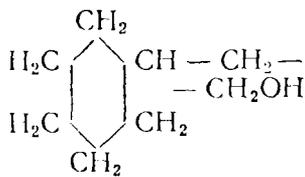
Спирты с алициклическими радикалами подразделяются на спирты, у которых гидроксил связан непосредственно с углеродным атомом циклоалкана, и спирты с гидроксильной группой, стоящей у углерода боковой цепи, в свою очередь связанной с циклоалканом. К первой группе относятся циклогексано-*л* (I) и ментол (II), ко второй — циклогексилэтиловый спирт (III):



I



II



III

В нашей работе мы будем подробно рассматривать только спирты первой категории с полициклическим скелетом, принадлежащие к группе стерinov и обычно входящие в состав сырых жиров, а также шестиатомный спирт инозит, входящий в состав фосфоинозитидов.

### 3. НОМЕНКЛАТУРА СПИРТОВ

Как видно из приведенных примеров, наименование спиртов производится от названия соответствующего углеводородного радикала: метану соответствует радикал «метил» и «метиловый спирт», гексану—«гексил» и «гексильовый спирт» и. д. Многие из спиртов носят тривиальные названия (древесный  $(\text{CH}_3\text{OH})$ , винный  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH})$ , стеариловый  $[\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{CH}_2\text{OH}]$  и т. д.).

В практике органической химии широко применяются названия спиртов по женевской номенклатуре, происходящие от наименований соответствующих углеводородов с присоединением к ним окончания «-ол» с цифровым указанием местоположения спиртового гидроксильного. Так, из метана получается название «метанол», из этана — «этанол», из пропана — «пропанол-1» для первичного пропилового спирта  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  и «пропанол-2» для вторичного  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ . Соответственно для стеарилового спирта принято название октадеканол-1, для олеилового — октадецен-9-ол-1 и т. д. Для двухатомных спиртов вводится окончание «диол», для трехатомных — «триол» и пр. Таким образом, этиленгликоль по женевской номенклатуре именуется «этандиол», глицерин — «пропантриол», двухатомные бутиловые спирты — «бутандиол-1,2»  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH})$ , «бутандиол-1,3»  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})$ , «бутандиол-1,4»  $(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})$  и «бутандиол-2,3»  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3)$ .

Наконец, алифатические спирты часто рассматриваются как производные метилового спирта—карбинола. В таком случае первичные спирты можно считать моноалкилкарбинолами, вторичные—диалкилкарбинолами и третичные — триалкилкарбинолами. При такой номенклатуре наименование спирта производится от слова «карбинол», которому предшествуют названия алкилов, замещающих водородные атомы в радикале  $\text{CH}_3$ . Так, этанол  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  по этой системе именуется метилкарбинолом, нормальный, или первичный, пропиловый спирт  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  — этилкарбинолом, изопропиловый, или вторичный, пропиловый спирт

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$  — диметилкарбинолом, олеиловый спирт—  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  — гептадецен-9-карбинолом и т. д.

Аминоспирты, циклические и полициклические (стерины), альдегидоспирты рассмотрим в соответствующих разделах вместе с фосфатидами, цереброзидами, стероидами, в состав которых они входят. Здесь же подробнее остановимся на алифатических одно- и многоатомных спиртах (кроме глицерина), относящихся к воскам и жирам в узком смысле слова. Глицерину ввиду его особо важного значения посвятим отдельную главу.

#### 4. ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Большинство одноатомных алифатических спиртов, встречающихся в липидах, прямоцепочечного строения. Они принадлежат к первичным спиртам и подразделяются на насыщенные и ненасыщенные. Однако есть указания на присутствие в некоторых жирах и восках спиртов с разветвленным углеводородным скелетом или даже алициклических.

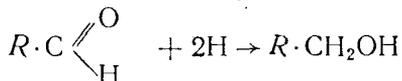
##### А. Методы получения спиртов

1. Поскольку спирты, как выше указывалось, — первичный продукт окисления предельных алифатических углеводородов, простейшим методом их синтеза, казалось бы, должна быть реакция прямого окисления парафинов. Однако реакция эта протекает чрезвычайно трудно, и лишь сравнительно недавно было установлено, что прямое окисление кислородом воздуха возможно при длительной продувке его через расплавленный парафин при повышенной ( $100\text{—}160^\circ$ ) температуре, в особенности в присутствии каталитически действующих металлов, их окислов или солей, значительно ускоряющих реакцию. Такое окисление углеводородов не останавливается на стадии получения спиртов: в смеси с одноосновными спиртами получают полиолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, оксикислоты, а также продукты окислительной деструкции исходных соединений. Конечно, из такой сложной смеси продуктов можно выделить спиртовую фракцию, однако метод разделения очень сложен, и выход спиртов получается небольшим.

С целью значительного повышения выхода спиртов к жидкому или расплавленному парафину прибавляют 3—5% борной кислоты; через эту смесь продувают при  $170^\circ\text{C}$  азото-кислородную смесь, содержащую около 4 об. % кислоро-

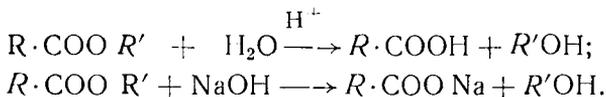
да. За 3—4,5 часа такой продувки значительная часть углеводородов окисляется до спиртов. Этот метод, предложенный Башкировым, нашел промышленное применение [101].

2. Другой способ получения спиртов заключается в восстановлении продуктов высших степеней окисления, т. е. альдегидов, кетонов и карбоновых кислот (точнее, их сложных эфиров). Восстановление альдегидов и кетонов осуществляется водородом *in situ nascendi*; образующимся при взаимодействии цинка с соляной или уксусной кислотой

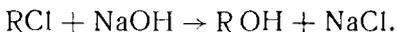
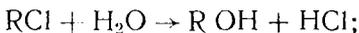


или каталитическим гидрированием. О восстановлении сложных эфиров до спиртов мы говорили ранее [1, стр. 45].

3. Кислотный или щелочной гидролиз сложных эфиров приводит к образованию спиртов и свободных кислот или их солей:



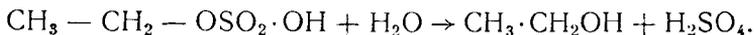
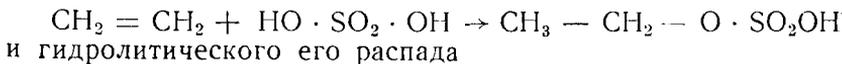
Это относится и к галоидалкилам, которые могут рассматриваться как сложные эфиры одноосновных спиртов с галоидоводородными кислотами



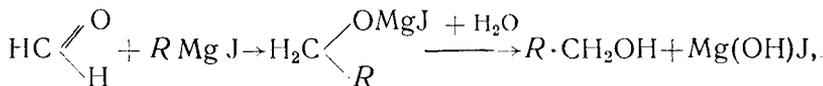
Чаще всего для осуществления этой реакции и доведения ее до конца применяют влажную окись серебра:



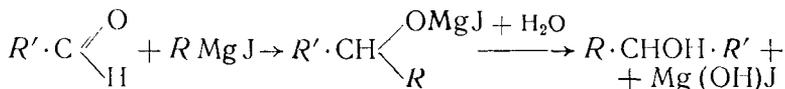
4. Гидратация этиленовых углеводородов протекает при нагревании их с водой в присутствии каталитически действующих агентов — минеральных кислот, окиси алюминия и некоторых солей. Реакция, по-видимому, проходит через две последовательные стадии: образования промежуточного соединения этилена с катализатором



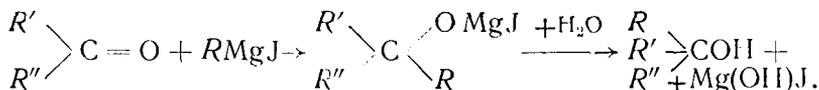
5. Подбирая соответственно тот или иной альдегид или кетон, с одной стороны, и то или иное металлоорганическое соединение (главным образом, алкилмагниггалогениды) — с другой, можно получать по реакции Гриньяра любые спирты. При взаимодействии металлоорганических соединений с формальдегидом получаются первичные спирты



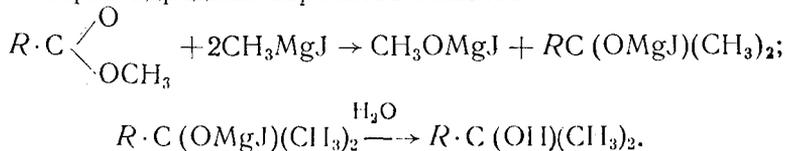
с любыми другими альдегидами — вторичные



и с кетонами — третичные



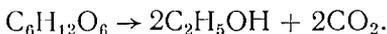
Третичные спирты образуются также при взаимодействии магнигорганических соединений со сложными эфирами или хлорангидридами карбоновых кислот:



6. Спирты образуются под действием азотистой кислоты на первичные амины:



7. Некоторые спирты, главным образом низкомолекулярные, получают брожением. Так, этанол готовится спиртовым брожением виноградного сахара, который под действием грибка *Saccharomyces cerevisiae*, а точнее — вырабатываемого из энзима-зимазы, распадается по уравнению



Одновременно образуются небольшие количества амиловых спиртов — сивушных масел, придающих характерный неприятный запах спирту-сырцу. От них избавляются последующей ректификацией спирта.

n-Бутиловый спирт получается сбраживанием крахмала (действие *Bacterium acetobutylicum*).

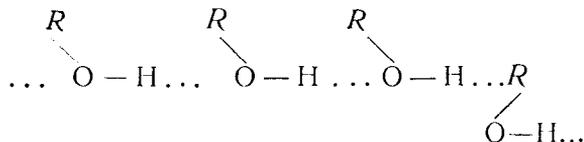
## Б. Физические свойства спиртов

Температуры кипения спиртов [1, стр. 48] возрастают с увеличением длины цепи (табл. 3). Так, с увеличением молекулы спирта на две метиленовые группы т. кип. сначала возрастает на 37—40° (до додецилового); при дальнейшем увеличении молекулы эти разности уменьшаются, так что разница между температурами кипения стеарилового (C<sub>18</sub>) и пальмитилового (C<sub>16</sub>) спиртов при одинаковом давлении (15 мм рт. ст.) становится равной только 20°.

Т а б л и ц а 3

Радикал	Температура кипения, °С			
	углеводородов	эфиров	меркаптанов	спиртов
CH <sub>3</sub> —	—161,6	—23,6	5,8	61,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	—88,6	35,6	37	78,3
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —	—42,2	91,0	67	97,2
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —	— 0,5	—	97	117,4
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> —	68,8	—	149	157,0
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	125,7	—	—	194,5
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> —	173,0	—	—	231,0

Обращают на себя внимание значительно более высокие температуры кипения спиртов по сравнению с углеводородами и меркаптанами с той же длиной цепи или с эфирами с двумя радикалами той же длины (табл. 3). Высокая температура кипения спиртов обуславливается ассоциацией их молекул за счет водородных связей [1, стр. 45]:



Энергия такой водородной связи невелика — всего 4—5 ккал/моль. Поэтому с повышением температуры спирта эти связи частично разрываются. Степень ассоциации, высокая при низких температурах, с возрастанием температуры падает. При испарении спиртов все водородные связи разрываются [102, стр. 432—434].

Как известно, еще более ярким примером молекулярной ассоциации служит поведение воды, характеризующейся при

очень малом молекулярном весе еще более высокой температурой кипения, чем даже метиловый, этиловый и пропиловый спирты.

Как видно из приведенной формулы строения ассоциата спиртовых молекул, водородный атом одновременно связан с двумя кислородными атомами. Измерения, произведенные методом дифракции нейтронов, показывают, что характер этих двух связей различен: расстояние между водородом и кислородом, с которым он связан валентной связью, равно  $1,0 \text{ \AA}$ , а расстояние от водорода до второго кислорода, с которым он соединен водородной связью, —  $1,7 \text{ \AA}$ .

Наличие водородной связи между молекулами спирта подтверждается данными инфракрасной спектроскопии. Валентные колебания, обусловленные кислород-водородной связью O—H в неассоциированных молекулах спиртов (в парообразном состоянии), ведут к возникновению в спектре полосы поглощения  $3690 \text{ см}^{-1}$ . В сильно разбавленном растворе спирта в четыреххлористом углероде, где ассоциация практически отсутствует, полоса несколько (до  $3620 \text{ см}^{-1}$ ) смещается, что обуславливается образованием Ван-дер-Ваальсовых связей с молекулами растворителя. В концентрированных растворах интенсивность этой полосы уменьшается, но появляется новая полоса — при  $3485 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная возникновением димеров спирта. При еще больших концентрациях спирта в растворе или в неразбавленных спиртах обе полосы исчезают, заменяясь широкой полосой  $3350\text{—}3320 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей высшим ассоциатам спирта (три-, тетрамеры и т. д.) [48, стр. 138—145; 73, стр. 36].

Температуры плавления спиртов непрерывно растут с повышением их молекулярного веса. Они заметно ниже температур плавления жирных кислот с тем же числом углеродных атомов: так, в то время как т. пл. стеариновой кислоты равна  $69,6^\circ$ , стеариловый спирт плавится при  $57,9^\circ\text{C}$ .

Спирты кристаллизуются, образуя при этом sdвоенные молекулы с обращенными друг к другу гидроксильными группами, т. е. ведут себя в этом отношении подобно жирным кислотам.

В твердом состоянии спирты диморфны, т. е. могут существовать в двух модификациях. Низшие кристаллизуются при замерзании в прозрачной  $\alpha$ -форме, которая при стоянии монотропно переходит в более высокоплавкую, непрозрачную  $\beta$ -форму. Так, лауриловый спирт существует в  $\alpha$ -модификации с т. пл.  $21,6^\circ$  и в  $\beta$ -модификации с т. пл.  $23,8^\circ$ .

Высшие спирты тоже застывают в  $\alpha$ -форме, но при стоянии энантиотропно переходят в непрозрачную  $\beta$ -форму с более низкой температурой плавления. Эта форма при нагреве снова переходит в  $\alpha$ -форму.

### Физические свойства предельных

Наименование спиртов		Число С-атомов
по Женевской номенклатуре	тривиальное	
Метанол	Древесный, метиловый	1
Этанол	Винный, этиловый	2
Пропанол-1	н-Пропиловый	3
Бутанол-1	н-Бутиловый	4
Пентанол-1	н-Амиловый	5
Гексанол-1	Каприловый, н-гексилловый	6
Гептанол-1	н-Гептиловый	7
Октанол-1	Каприловый, н-октиловый	8
Нонанол-1	н-Нониловый	9
Деканол-1	Каприниловый, н-дециловый	10
		—
Додеканол-1	Лауриловый, н-додециловый	12
		—
Тетрадеканол-1	Миристиловый	14
		—
Гексадеканол-1	Пальмитиловый, цетиловый	16
		—
Октадеканол-1	Стеариловый	18
		—
Эйкозанол-1	Арахидиловый	20
		—
Докозанол-1	Бегениловый	22
Тетракозанол-1	Лигноцерилловый	24
Гексакозанол-1	Церилловый	26
Октакозанол-1	Монтаниловый	28
Триаконтанол-1	Мирициловый	30
Дотриаконтанол-1	Лакцерилловый	32
Тетрагтриаконтанол-1	Геддиловый	34
Гексатриаконтанол-1	Гексатриаконтаниловый	36

Таким образом, низшие спирты плавятся в  $\beta$ -форме, высшие — в  $\alpha$ -форме [16, стр. 181].

Температуры плавления и кипения, удельные веса и показатели преломления н-алифатических предельных спиртов.

представлены в табл. 4 [16, стр. 180—181, 315—320; 103, стр. 81; 117, стр. 524, 590]. Показатели растворимости ( $g/100 g$ ) низших спиртов ( $C_1—C_{10}$ ) таковы. Растворимость в воде ме-

Т а б л и ц а 4

алифатических одноосновных спиртов

Темп. пл., °С	Темп. кипения		Уд. вес.		$n_D^{20}$
	$p$ , мм	$t$ , °С	$t$ , °С	$d_4$	
— 97,0	760	+64,72	—	—	—
—114,1	760	78,32	—	—	—
—127,0	760	97,17	—	—	—
— 79,9	760	117,4	20	0,8098	1,39931
— 78,8	760	138,0	20	0,8144	1,40994
— 51,6	760	157,0	20	0,8186	1,41790
— 34,1	760	176,3	20	0,8219	1,42410
— 17,9	760	194,5	20	0,8246	1,42920
— 5,0	760	215,0	20	0,8274	1,43347
+ 6,8	760	231,0	7	0,8389	1,43682
—	15	94,0	20	0,8297	—
—	—	—	98,7	0,7734	—
23,9	760	243,0	24	0,8309	—
—	20	150,0	40	0,8209	—
—	15	143,5	99	0,7781	—
38,2	15	167,0	38	0,8236	—
—	—	—	50	0,8154	—
—	—	—	99	0,7813	—
49,6	760	344,0	50	0,8176	—
—	15	190,0	60	0,8105	—
—	—	—	98,7	0,7837	—
57,9	15	210,0	59	0,8124	—
—	—	—	70	0,8048	—
—	—	—	99,1	0,7849	—
71,0	3	220	73	0,8060	—
—	0,25	178	—	—	—
73,5	0,22	180	73	0,8000	—
77,0	0,40	210	77	0,7950	—
80,0	0,02	175	81	0,7890	—
84,5	—	—	85	0,7830	—
88,0	0,5	244	88	0,7770	—
91,0	0,5	257	91	0,7710	—
94,0	0,5	267	—	—	—
96,0	—	—	—	—	—

танола, этанола и пропанола  $\infty^1$ , н-бутанола 9(15°), н-пентанола 2,7(22°), н-гексанола 0,59, н-гептанола 0,09 (13°) и

<sup>1</sup>  $\infty$  — смешивается во всех отношениях, т. р. — труднорастворимый, н. р. — нерастворимый, р. — растворимый

Таблица 5

## Растворимость (г/100 г) n-алифатических спиртов

t, °C	Деканол	Додеканол	Тетрадеканол	Гексадеканол	Октадеканол
В 95%-ном этаноле					
-40	7,1	0,6	—	—	—
-20	43,6	4,2	0,4	—	—
0	1150	52	6,4	1,8	0,2
20	∞	2120	105	15,9	5,0
30	∞	∞	630	89	22,2
40	∞	∞	∞	430	120
В ацетоне					
-20	13,6	1,6	0,1	—	—
0	335	12,9	2,4	0,1	—
10	~	75	8,7	1,3	0,1
20	~	1150	38,6	6,7	1,1
30	~	~	340	30,9	7,0
40	~	~	~	290	41,4
В диэтиловом эфире					
-40	8,0	1,4	0,1	—	—
-20	38,9	5,3	1,2	0,1	—
0	520	44,2	9,3	3,0	0,5
20	∞	960	100	26,1	7,7
30	∞	∞	380	76	26,4
34,5	∞	∞	1180	123	46

Таблица 6

## Эвтектические смеси высших алифатических спиртов с неполярными растворителями

Растворитель	Показатель	Число C-атомов в спиртах				
		10	12	14	16	18
Бензол	Вес. % спирта	38,0	23,9	6,5	1,7	0,8
	Температура плавления, °C	-7,5	2,5	5,2	∞5,5	∞5,5
Циклогексан	Вес. % спирта	29,3	15,8	5,6	1,4	0,4
	Температура плавления, °C	-10,8	-0,9	4,8	6,0	6,5
Четыреххлористый углерод	Вес. % спирта	5,7	1,1	0,1	—	—
	Температура плавления, °C	-25,2	-23,3	-23,3	—	—

0,28(100°), *n*-октанол т. р., а *n*-нонанол и *n*-деканол р. Растворимость всех названных спиртов в этаноле и эфире ∞; лишь *n*-деканол в этаноле т. р.

Данные о растворимости высших (C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub>) спиртов в органических растворителях по Херру [С. W. Hoerr, 104] приведены в табл. 5.

Те же авторы [104] нашли, что высшие алифатические спирты C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub> образуют эвтектические смеси с бензолом, циклогексаном и четыреххлористым углеродом (табл. 6).

## В. Химические свойства спиртов

Химические свойства спиртов R—O—H определяются реакциями, в которых они участвуют. Эти реакции можно подразделить на осуществляемые за счет 1) реакционной способности водорода гидроксильной группы; 2) участия гидроксила в целом; 3) участия углеводородного радикала спирта.

### а. Реакции с участием водорода гидроксильной группы спиртов

Наиболее характерная реакция такого рода — реакция образования алкоголятов, т. е. продуктов вытеснения водорода спиртовой гидроксильной группы металлами



Полученные при этом солеобразные соединения именуют по названию участвующего в их образовании спирта метилатами, этилатами, пропилатами и т. д. Таким образом, мы рассматриваем спирты как кислоты, которые в результате вытеснения активного водорода металлом образуют соли.

Действительно, спирты обладают свойствами очень слабых кислот. Это подтверждается сравнением констант диссоциации спиртов и карбоновых кислот или соответственно значений  $pK = -\lg K$  [1, стр. 29].

Показатель	<i>K</i>	<i>pK</i>
Кислота		
муравьиная	$2,1 \cdot 10^{-4}$	3,68
уксусная	$1,82 \cdot 10^{-5}$	4,74
угольная	$4,45 \cdot 10^{-7}$	6,35
снильная	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
Вода (25°С)	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74
Метанол	$1,0 \cdot 10^{-16}$	16,00

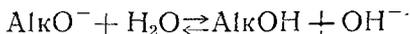
Этанол	}	$1,0 \cdot 10^{-18}$	18,00
Изопропанол $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$			
Трет. бутанол $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$		$1,0 \cdot 10^{-19}$	19,00

Как видно из приведенных данных, диссоциация спиртов  $\text{ROH} \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}^+$  протекает в значительно меньшей степени, чем даже столь слабых кислот, как уксусная, угольная и синильная; константа диссоциации падает с удлинением цепи углеводородного радикала; вторичные спирты диссоциируют в меньшей степени, чем первичные, но в большей, чем третичные.

Обладая столь слабо кислотными свойствами, спирты по отношению к обычным индикаторам проявляют нейтральную реакцию, а их солеобразные производные — алкоголяты, как и все соли сильных оснований и слабых кислот, — резко выраженную щелочную реакцию. В водных растворах они диссоциируют с образованием метоксильных, этоксильных, а в общей форме — алкоксильных анионов:

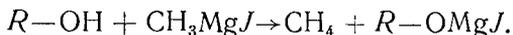


Алкоксильные анионы взаимодействуют с водой



с образованием свободных гидроксидов. При большом избытке воды реакция целиком смещается вправо. Поэтому для получения алкоголятов реакцию взаимодействия металла со спиртом нужно проводить в безводной среде.

С водородом спиртового гидроксидов взаимодействуют не только активные металлы, но и металлоорганические соединения типа метил-магниий-йодида. Углеводородный радикал магниийорганического соединения образует с водородом спиртового гидроксидов предельный углеводород; в молекулу спирта вместо водорода вступает остаток металлоорганического соединения



Этой реакцией пользуются в аналитических целях — для определения числа гидроксидов в спиртах путем измерения объема выделяющегося метана.

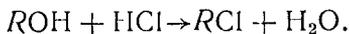
Важнейшей реакцией спиртов, протекающей с участием водорода гидроксильной группы, является этерификация. О ее механизме и влиянии строения спиртов на скорость ее протекания мы уже достаточно подробно говорили ранее [1, стр. 9—10, 40—45].

### б. Реакция с участием спиртового гидроксила

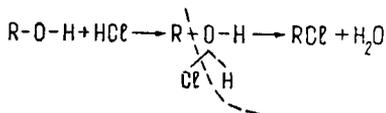
Алифатические спирты неспособны диссоциировать с отщеплением гидроксильного иона, тем не менее во многих реакциях замещения участвует гидроксил спирта.

#### Реакция замещения гидроксила галогеном

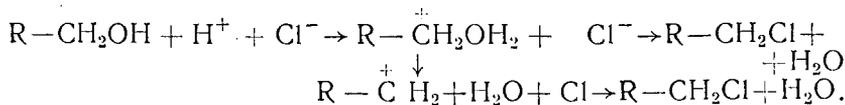
Такое замещение происходит при взаимодействии спирта с галоидоводородными кислотами:



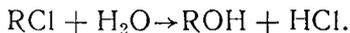
Поскольку в данном случае исключена возможность предварительной диссоциации  $ROH \rightarrow R^+ + OH^-$ , было высказано предположение о промежуточном образовании оксониевого соединения



Другая гипотеза строится на допущении промежуточного присоединения протона. В этом случае можно представить себе две последовательные стадии реакции:



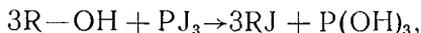
Как бы ни протекала эта реакция, нужно иметь в виду, что при всех обстоятельствах она остается обратимой, так как наряду с превращением спиртов в галоидалкилы под действием воды может протекать и гидролиз последних.



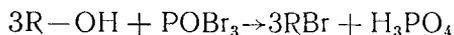
Поэтому галоидирование спиртов следует проводить в безводной среде или в присутствии возможно малых коли-

честв воды, т. е. воздействием концентрированных галоидоводородных кислот или, еще лучше, газообразных галоидоводородов на безводные спирты. Легче других реагирует со спиртами йодистоводородная кислота и труднее—хлористоводородная. Из спиртов лучше всех реагируют третичные и хуже всех — первичные.

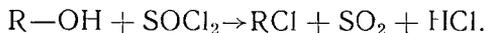
В препаративных целях для превращения спиртов в алкилгалогениды чаще всего прибегают к действию пяти- или трехгалоидных соединений фосфора



галоидокисей фосфора при нагревании



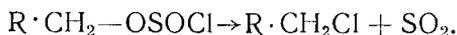
или хлористого тионила в присутствии пиридина



Все эти реакции протекают с образованием промежуточных продуктов типа сложных эфиров. Так, реакция с хлористым тионилем идет в две стадии

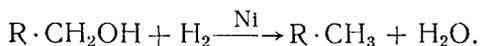


Полученный таким образом хлорангидрид сернистокислого эфира при нагревании до  $120^\circ$  распадается с образованием алкилгалогенида [105, стр. 275]:

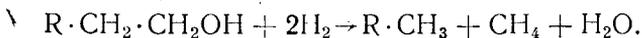


В табл. 7 приводятся показатели температур плавления и кипения некоторых алкилгалогенидов [16, стр. 183] и в табл. 8 — показатели дипольных моментов галогенидов и спиртов [17, стр. 668, 669].

Гидрогенизацией спиртов в присутствии никелевого и других катализаторов при  $250-350^\circ$  и давлении  $100-200$  атм можно восстановить спирты до углеводородов

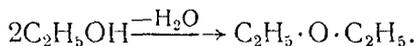


Есть указания [106], что в особо жестких условиях гидрирования удается получать углеводороды, число углеродных атомов которых на один меньше, чем в исходном спирте (гидрогенолиз):





Под действием водоотнимающих агентов происходит межмолекулярная дегидратация спиртов с образованием простых эфиров



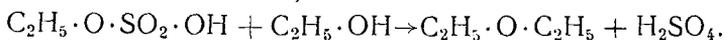
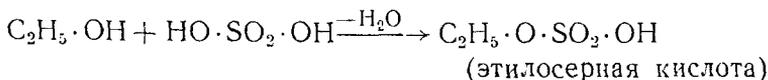
Фактически реакция протекает через стадию образования промежуточного соединения: так, в случае отнятия воды от

Т а б л и ц а 8

Дипольные моменты спиртов и алкилгалогенидов

Алкилы	Фториды (газ)	Хлориды		Бромиды		Йодиды		Спирты	
		рас-твор	газ	рас-твор	газ	рас-твор	газ	рас-твор	газ
CH <sub>3</sub> —	1,81	1,86	1,83	1,82	1,79	—	1,60	1,66	1,69
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	1,92	—	2,00	1,88	2,01	—	1,93	1,66	1,69
n—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —	—	—	2,04	1,93	2,15	1,84	1,97	1,71	1,64
i—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —	—	2,04	2,15	2,04	2,9	—	2,08	1,70	1,68
n—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —	—	1,93	2,11	1,93	2,15	1,88	2,08	1,66	1,63
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C—	—	—	2,13	2,21	—	2,13	—	1,66	—
n—C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> —	—	—	—	—	2,07	1,89	—	—	—
CH <sub>2</sub> =CH—	—	—	1,44	—	1,41	—	1,26	—	—
CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> —   CH <sub>2</sub>	—	—	2,08	—	—	—	—	—	—
CH <sub>2</sub> =CH—   C—	—	—	1,42	—	—	—	—	—	—
CH <sub>2</sub> =CH—   CH≡C—	—	—	0,44	—	—	—	—	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·C≡C—	—	1,23	—	1,06	—	0,75	—	—	—
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ·C≡C—	—	1,27	—	1,05	—	0,80	—	—	—

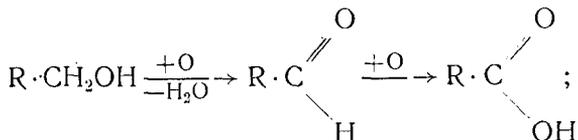
этилового спирта под действием серной кислоты—через стадию образования этилосерной кислоты



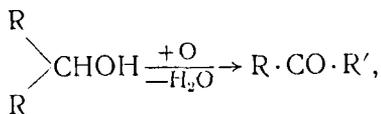
Кроме серной кислоты, в качестве водоотнимающих агентов для образования простых эфиров используют безводный сульфат алюминия или безводные квасцы.

В реакциях окисления, дегидрирования и внутримолекулярной дегидратации наряду с гидроксилом спирта принимают участие водородные атомы карбинола или водородные атомы метиленовой группы, соседней с карбинолом.

Реакция окисления. Окисление спиртов под действием хромовой кислоты, перманганата калия, галлоидов или других окисляющих агентов затрагивает в первую очередь водородные атомы, связанные с карбинольным углеродом. При этом первичные спирты превращаются в альдегиды или— под действием сильных окислителей— в карбоновые кислоты:

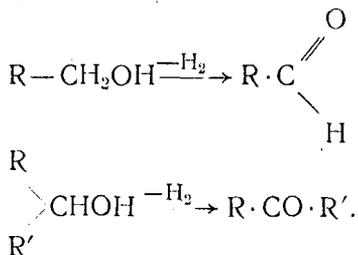


вторичные спирты окисляются до кетонов



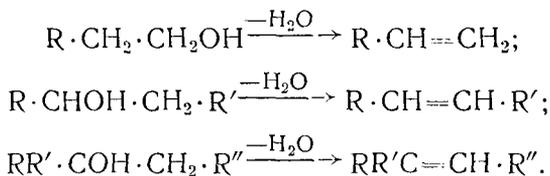
а третичные— только в очень жестких условиях с распадом молекулы и образованием более мелких молекул.

Реакция дегидрирования — по существу тоже является реакцией окисления, хотя и не сопровождается присоединением кислорода:



Она протекает под действием металлических катализаторов — никеля, меди, цинка и др.

Под действием водоотнимающих агентов или катализаторов при высоких температурах протекает реакция дегидратации с образованием этиленовых углеводородов:



Для осуществления этой реакции в качестве катализаторов применяют окись алюминия, фосфат или силикат алюминия, кварцевый песок и др., в качестве водоотнимающих—серную кислоту, хлористый; цинк, пятиокись фосфора и др.

#### в. Реакции с участием углеводородного радикала спирта

К числу реакций за счет углеводородного радикала спиртов относятся те же реакции, какие описаны и для жирных кислот [1, стр. 56—80]. Важнейшие из них—реакции присоединения по местам кратных связей в непредельных спиртах, т. е. гидрирования с превращением их в предельные спирты; окисления — с образованием многоатомных спиртов; галогенирования и гидрогалогенирования—с образованием галодоспиртов.

### 5. ХАРАКТЕРИСТИКА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СПИРТОВ

#### А. Насыщенные, или предельные, одноосновные спирты $C_n H_{2n+1} OH$ (алкановые спирты)

Одноосновные алифатические спирты входят главным образом в состав восков, где они встречаются как в свободном состоянии, так и в форме сложных эфиров с высшими жирными кислотами. Присутствие их в жирах, в частности в растительных маслах, большей частью объясняется, по-видимому, условиями извлечения жира. Так как шелуха некоторых семян, листья, стебли и другие органы растения часто покрыты тонким восковым налетом, то присутствие их в перерабатываемом маслonoсном семенном материале ведет к частичному выделению воска одновременно с маслом в процессе производства, например, в условиях экстракции.

Ни в жирах, ни в восках почти нет спиртов с числом углеродных атомов меньше 10. Почти все восковые спирты содержат четное число С-атомов в прямой углеводородной цепи. Исключением являются спирты  $C_6 H_{13}OH$  (т. пл.  $62^\circ$ , т. пл. ацетата  $55^\circ$ ),  $C_{10}H_{21}OH$  (т. пл.  $49,5^\circ$ , т. пл. ацетата  $28^\circ$ ) и  $C_{10}H_{21}OH$  (т. пл.  $43^\circ$ , ацетат жидкий, запах перечной мяты),—очевидно, разветвленные изомеры н-гексанола и н-деканола. Они найдены в воске цветов *Rosa centifolia* в количествах соответственно 8,0; 1,5 и 1,0% от суммы неомыляемых [107].

Спирты каприниловый  $CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2OH$ , лауриловый  $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_2OH$  и миристиловый

$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  обнаружены лишь в весьма незначительных количествах в жирах некоторых морских животных и низших организмов [108, 109]. Миристиловый спирт содержится в спермацете [109].

Наиболее распространенный из одноосновных прямоцепочечных спиртов цетиловый  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . Его открыл Шеврель [M. E. Chevreul, 110] в 1817 г. в спермацетовом масле кашалота и синтезировал Крафт восстановлением пальмитинового альдегида, чем доказывалось его строение как прямоцепочечного первичного спирта. Этот вывод подтверждается превращением его при окислении хромовой смесью в уксуснокислом растворе в пальмитиновую кислоту.

Установлено, что в спермацетовом масле из головы кашалота из общей суммы спиртов на долю цетилового приходится 40%, в туловищном жире—25%: Этот же спирт найден в тюленьей, китовой и других ворваньях, печеночном жире *Chlamydoselachius anguineus* [111, стр. 376], утином и гусином жирах из подхвостовых желез [112], некоторых простейших (*Veella spirans*, *Rhizotoma cuvieri* [111, стр. 489], воске сосновой хвои [113] и некоторых других растительных восках) *Protaea ruga*, *Protaea oziza bensis* и др. [114]).

Цетиловый спирт имеет вид белых листочков без запаха и вкуса, нерастворим в воде, хорошо растворим в этаноле, эфире и бензоле. Применяется в косметике для изготовления мазей, смягчающих кожу, или используется в лечебных целях (против экземы и других кожных заболеваний) [115].

Октадециловый (стеариловый) спирт  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . Строение его доказывается превращением при окислении в стеариновую кислоту. Некоторые авторы считают, что из числа спиртов, входящих в состав шерстного жира, самый короткий по длине углеводородной цепи октадеканол [116, 117]. Он входит в небольшом количестве в состав спермацета [109]. В эфирном экстракте из воскоподобного секрета подхвостовых желез птиц сем. *Lamelliostres* содержится 40—45% октадеканола [118]. Кроме того, он найден в восках растений *Corylus avellana* (сем. *Betulaceae*) и *Acer campestre* (сем. *Aceraceae*) [119].

Эйкозиловый (арахиловый) спирт  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  найден в жире некоторых патологических опухолей животных и человека [120]. При окислении он превращается в арахидоновую кислоту. Его изомер — рафия-спирт  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$  (т. пл.  $80^\circ$ ), входящий в состав воска листьев пальмы *Raphia ruffia* [121].

Докозиловый (бегениловый) спирт  $\text{C}_3 \cdot (\text{C}_2)_{20} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  присутствует во многих растительных восках в весьма незначительных количествах.

Тетракозиловый (лигноцерилловый, карнаубиловый) спирт  $\text{C}_3 \cdot (\text{C}_2)_{22} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при окислении превращается в лигноцериновую кислоту. Найден в сыром буроугольном горном воске: в общем содержании свободных и этерифицированных спиртов в ископаемом воске на долю тетракозанола приходится 5% [122]. В карнауба-воске (из двух видов пальм — *Corypha cerifera* и *Sopernicia cerifera*) наряду с мирициловым спиртом содержится в меньших количествах и другие, в том числе тетракозанол с т. пл. 69—77°, который, очевидно, представляет собой смесь нескольких изомеров или нескольких гомологов [117]. Индивидуальный тетракозиловый спирт с т. пл. 77° выделен из шерстного жира [123]. Небольшие количества его в смеси высшими гомологами установлены во множестве растительных восков и восков насекомых.

По-видимому, изомеры с n-тетракозанолом лорантиловый спирт  $\text{C}_{21}\text{H}_{50}\text{O}$  (т. пл. 71—72°, т. пл. ацетата 57—58°, бензоата 56—57°), найденный в воске *Loranthus eugoraeus* и *Viscum album* (сем. *Loranthaceae*) [124], и тахардинацерилловый спирт  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}$  (или  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{O}$ ?) (т. пл. 81—82°), обнаруженный в шеллаке [125].

Гексакозиловый (церилловый) спирт  $\text{C}_3 \cdot (\text{C}_2)_{24} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при окислении дает церотиновую кислоту. Найден во многих растительных восках, например, сосновой хвои [114], карнауба-воске, восках растений сем. *Rapunculaceae* (лютиковых) [126], листьев *Rosaceae* [127], коры *Robinia pseudacacia* [128] и *Ailanthus glandulosa* [128], ягод и листьев винограда [129], в млечном соке некоторых сложноцветных [130]. Церилловый спирт содержится и в животных восках, например в пчелином [131]; в частности, в воске диких пчел до 48% этого спирта. В небольших количествах он присутствует в шеллачном воске (воск *Cossicilassa*), а также частично в свободной, частично в этерифицированной форме в шерстном жире [132]. В буроугольном горном воске содержится до 30% гексакозанола от суммы спиртов [122].

По-видимому, изомер церилового спирта — псевдоцерилловый  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}$ , неизвестного строения (т. пл. 77°, т. пл. ацетата 61,5°), обнаруженный в воске цветов *Rosa centifolia* [107].

Октакозиловый (монтаниловый) спирт  $\text{C}_3 \cdot (\text{C}_2)_{26} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  найден в пчелином воске [131] и с други-

ми спиртами в воске, покрывающем волоконца семян хлопчатника и извлекаемом экстракцией летучими органическими растворителями [133], а также во многих восках листьев растений и насекомых [16, стр. 318].

В воске *Cluytia similis* (сем. Euphorbiaceae) обнаружен клутиловый спирт  $C_{28}H_{58}O$  (т. пл.  $82,5^\circ$ , т. пл. ацетата  $64^\circ$ ) неизвестного строения [134].

Триаконтаниловый (мирициловый) спирт  $CH_3 \cdot (CH_2)_{28} \cdot CH_2OH$  при окислении превращается в триаконтановую кислоту; содержится в кукурузном масле [135], воске сосновой хвои [113], сахарного тростника, листьев очень многих растений, в частности табака [136], в воске ягод винограда [129], шеллачном [125], карнауба-воске [137], служит главной составной частью пчелиного воска [131]; составляет около 30% спиртовой фракции буроугольного горного воска [122].

В воске волокон хлопкового семени найден госсиполовый спирт  $C_{30}H_{62}O$  [133], в воске листьев *Mesembrianthemum expansum* и *M. tortuosum* (сем. Aizoaceae) — спирт меземброд  $C_{30}H_{62}O$  (или  $C_{31}H_{64}O?$ ); т. пл.  $73-74$  [138]. Данные о строении этих спиртов в литературе отсутствуют.

Дотриаконтаниловый (ланцерилловый) спирт  $CH_3 \cdot (CH_2)_{30} \cdot CH_2OH$  — главная составная часть смеси спиртов карнауба-воска (до 51% от веса неомыляемых) [117]; присутствует в шеллачном воске в форме лакцерил-лаксрата  $C_{31}H_{63} \cdot CO \cdot O \cdot C_{32}H_{65}$  [39]. В небольшом количестве этот спирт или его изомер встречается в воске хлопкового семени.

Тетра триаконтаниловый (геддиловый) спирт  $CH_3 \cdot (CH_2)_{32} \cdot CH_2OH$  обнаружен в карнауба-воске (до 14% от веса неомыляемых) [117]. Немного тетра триаконтанола или его изомера присутствует в воске хлопкового семени.

Изомером геддилового спирта является инкарнатиловый  $C_{34}H_{70}O$  (т. пл.  $72-75^\circ$ ), обнаруженный в воске цветов клевера [140].

Гекса триаконтаниловый спирт  $CH_3 \cdot (CH_2)_{34} \cdot CH_2OH$ , по недостаточно проверенным сведениям, содержится в весьма малом количестве в карнауба-воске. Еще менее достоверны сведения о присутствии тархонилового спирта  $C_{50}H_{102}O$  (т. пл.  $82^\circ$ ) в составе воска листьев *Tarchonanthus samphoratus* (сем. Compositae) [141].

Значительно реже и в меньших количествах встречаются следующие предельные спирты с нечетным числом углеродных атомов.

Неоцерилловый спирт  $C_{25}H_{52}O$ , неизвестного строения, обнаружен в пчелином воске [142].

Гептакозанол (димиристилкарбинол)  $C_{27}H_{56}O$  ( $C_{13}H_{27} \cdot C_2OH \cdot C_{13}H_{27}$ ) (т. пл.  $81-82^\circ$ , т. пл. ацетата  $44-46^\circ$ ). Найден в воске кожуры яблока в количестве 0,4% [143].

Гентриаконтаниловый (мелиссилловый) спирт  $C_{33}H_{66}O$  ( $C_{33}H_{66}O$ ) при окислении образует прямоцепочечную гентриаконтановую кислоту  $C_{33}H_{64}O_2$ . Входит в состав пчелиного воска [131].

Псиллостеариловый спирт  $C_{32}H_{64}O$  ( $C_{32}H_{64}O$ ) (т. пл.  $69,5^\circ$ ) обнаружен в воске насекомого *Psylla alni*. Первичный характер спирта доказывается превращением его при окислении в псиллостеариловую кислоту  $C_{32}H_{62}O_2$  [144]. В воске сахарного тростника также найден спирт  $C_{33}H_{66}O$ , однако не установлено, идентичен ли он псиллостеариловому [145].

Для многих приведенных спиртов первичная природа и прямоцепочечное строение доказываются превращением их при окислении в соответствующие прямоцепочечные кислоты. О строении остальных спиртов, в отношении которых никаких специальных оговорок не сделано, ничего достоверного сказать нельзя. Во многих случаях нет уверенности в их индивидуальности. Часто спирт, считавшийся индивидуальным, при более глубоком исследовании оказывается смесью гомологичных спиртов. Так было с мирциловым спиртом пчелиного воска, разделенным впоследствии на два—мирциловый (триактанол-1) и мелиссилловый (гентриактанол-1).

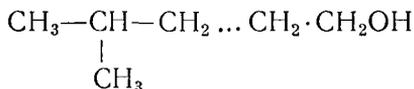
Следует отметить, что вообще высшие спирты, входящие в состав жиров и восков, изучены совершенно недостаточно. Можно рассчитывать, что сейчас, когда мы обогатились новой техникой разделения сложных смесей природных соединений, и в этой области будет достигнут прогресс.

Все сказанное в отношении предельных спиртов еще в большей мере относится к непредельным: их строение почти не изучено; с некоторой степенью достоверности известны только брутто-формулы многих представителей этой группы спиртов.

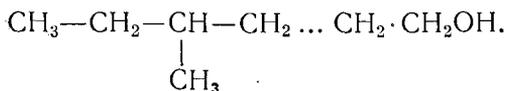
#### Разветвленные алифатические предельные спирты

В шерстном жире найден ряд разветвленных предельных спиртов [146], подразделяющихся на две серии: содержащие ответвление—метильную группу—1) у предпоследнего углеродного атома (считая углерод карбинольной группы первым по счету) и 2) у третьего с конца углеродного атома. По аналогии с разветвленными карбоновыми кислотами [1,

стр. 136—138] мы называем такие спирты (табл. 9) *изо*-спиртами при общем плане строения



и *анте-изо*-спиртами при строении



Т а б л и ц а 9

Разветвленные спирты шерстного жира

Спирт	Значение $n$ в формуле	Т. пл. °С
<i>Изо</i> -спирты $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_2\text{OH}$		
<i>изо</i> -Эйкозанол	16	53,0
<i>изо</i> -Додекозанол	18	57,1
<i>изо</i> -Тетракозанол	20	62,4
<i>изо</i> -Гексакозанол	22	67,2
<i>анте-изо</i> -спирты $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_2\text{OH}$		
14-метил-гексадеканол	12	18,4
16-метил-октадеканол (не совершенно чистый)	14	27,5—31,0
18-метил-эйкозанол	16	40,0
20-метил-додекозанол	18	48,5
22-метил-тетракозанол	20	54,6
24-метил-гексакозанол	22	61,0

*Анте-изо*-спирты характеризуются оптической активностью, поскольку содержат один асимметрический углеродный атом.

Циклические насыщенные спирты

К ним с уверенностью можно отнести только г л ю т и н о л  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{OH}$  (т. пл. 70—71°), найденный в воске ольхи [147].

## Б. НЕНАСЫЩЕННЫЕ, ИЛИ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ, СПИРТЫ

### Моноеновые спирты $C_n H_{2n-1} OH$

Доценол  $C_{10}H_{19}OH$ ; т. пл. 105—109°, т. кип. 100—102° (15 мм),  $d_4^{25} = 0,8340$ ,  $n_D^{25} = 1,4417$ . Найден в шерстном жире [148] и спермацетовом масле („макроцефалиловый спирт“ [149].

Гендеценол  $C_{11}H_{21}OH$ ; т. пл. 82—87°, т. кип. 140—141° (17 мм),  $d_4^{25} = 0,8361$ ,  $n_D^{25} = 1,4433$ . Найден также в шерстном жире [150] и спермацетовом масле [149].

Додеценол  $C_{12}H_{23}OH$ ; т. кип. 156—158° (17 мм),  $d_4^{25} = 0,8405$ ,  $n_D^{25} = 1,4440$ . Найден в спермацетовом масле („одонтоцетиловый спирт“) [149].

Ланолиновый спирт  $C_{12}H_{23}OH$ ; т. пл. 102—104. Найден в шерстном жире [151]. Неизвестно, идентичен ли он додеценолу спермацетового масла.

Тетрадеценол (физетерилловый спирт)  $C_{14}H_{27}OH$ . Выделен из спермацетового масла [152]. По строению это 9-тетрадецен-14-ол;  $d_4^{15} = 0,8507$ ,  $d_4^{20} = 0,8473$ ,  $n_D^{15} = 1,4573$ ; й. ч. 111,2.

Пентадеценол  $C_{15}H_{29}OH$ . Предположительно присутствует в спермацетовом масле [153]. Спирт с такой же брутто-формулой обнаружен в небольшом количестве в карнауба-воске [129].

Гексадеценол (зоомариловый спирт)  $C_{16}H_{31}OH$ . Найден в спермацетовом масле [154] и подкожном сала кашалота [152, 155]. По строению это 7-гексадецен-16-ол;  $d_4^{20} = 0,8503$ ,  $n_D^{15} = 1,4605$ , й. ч. 98,6, т. пл. 49,5°, т. кип. 187—190° (15 мм). При гидрировании превращается в цетиловый спирт, чем доказывается его прямоцепочечное строение.

Октадеценол (олеиловый спирт)  $C_{18}H_{35}OH$ ; по строению это 9-октадецен-18-ол; при гидрировании превращается в стеариловый спирт [153, 156, 157]. Найден в спермацетовом масле [153, 158, 159] и печеночном жире акули скатов. Присутствие его в шерстном жире не доказано. Олеиловый спирт и его *транс*-изомер — элаидиловый синтезированы. Они характеризуются следующими данными:

Показатель	Олеиловый	Элаидиловый
Т. пл., °С	—	35—37
Т. кип. (760), °С	333—335	ок. 340
Т. кип. (10), °С	197	207,5

$a_4^{20}$	0,8491	0,8689
$n_D^{40}$	1,4530	1,4430
Й. ч.	94,5	94,0

Есть указания [16, стр. 322] на присутствие в масле Jojoba спиртов эйкозенола  $C_{20}H_{39}OH$ , докозенола  $C_{22}H_{43}OH$  и гексакозенола  $C_{26}H_{51}OH$ . Андре и Франсуа [E. Anbre, M. T. Francois, 160] считают, что в этом масле содержится 33,7% (от общего количества спиртов) эйкозенола, 14,6% докозенола и очень немного гексакозенола. Мак—Киней и Джемисон [R. S. Mckinney, G. S. Jamieson, 161] с несомненностью установили присутствие 9-докозен-22-ола и с некоторым основанием подтвердили наличие 9-эйкозен-20-ола.

Не совсем достоверный характер носят указания на присутствие церозина  $C_{24}H_{47}OH$  (т. пл.  $82^\circ$ ) в воске корней сахарного тростника [162] и гексатриаконтенола  $C_{36}H_{71}OH$  (т. пл.  $66,6^\circ$ ) в воске кошенили [163].

#### Диеновые спирты $C_nH_{2n-3}OH$

К этим спиртам относятся ундекадиенол  $C_{11}H_{19}OH$  [164], пентадекадиенол  $C_{15}H_{27}OH$  (т. пл.  $51^\circ$ ), нонадекадиенол  $C_{19}H_{35}OH$  (т. пл.  $37^\circ$ ) [165], нонакозадиенол (микол)  $C_{29}H_{55}OH$  (т. пл.  $66^\circ$ ) [166], пентаэтриаконтадиенол  $C_{35}H_{67}OH$  (т. пл.  $70^\circ$ ). Первый из этих спиртов найден в жире человеческой кисты, второй, третий и четвертый — в воске туберкулезных бактерий и последний — в воске корней оливкового дерева. Строение этих спиртов неизвестно; достоверной убежденности в их химической индивидуальности тоже нет.

#### Высокопределенные (полиеновые) спирты

Пентадекатриенол  $C_{15}H_{25}OH$  [163] из воска кошенили. Ничего достоверного об этом спирте мы не знаем.

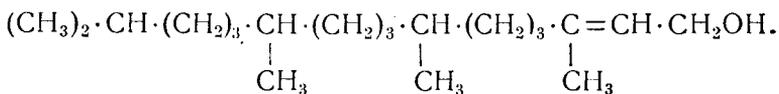
Эйкозатетраенол (катодонилловый спирт)  $C_{20}H_{33}OH$ . Выделен из подкожного сала кашалота [155].

Докозапентаенол  $C_{22}H_{35}O$  [155] — из того же сала. По-видимому, идентичен ранее обнаруженному клубанонониловому спирту [167].

#### Разветвленные алкеновые спирты

Из разветвленных непредельных алифатических спиртов известен только фитол (изо-эйкозенол)  $C_{20}H_{39}OH$  [158], найденный в зеленых частях растений (0,2—1,0% от ве-

са сухих листьев) и, по-видимому, связанный с хлорофиллом. Он характеризуется способностью к реакциям присоединения, что говорит о его непредельности. При отщеплении воды он превращается в диолефин  $C_{20}H_{38}$ . Оптическая его активность и состав продуктов деструктивного окисления говорят о разветвленности углеводородного скелета фитола. Судя по работам последних лет и, в частности, по встречному синтезу, осуществленному Г. Фишером, строение фитола следующее:



Это бесцветная жидкость с т. кип.  $202-204^\circ$  (10 мм),  $145^\circ$  (1 мм),  $n_D^{15} = 1,4594$  [168].

#### Прочие одноосновные спирты

Все рассматриваемые в этом разделе спирты (табл. 10) изучены совершенно недостаточно. Литературные данные по вопросу строения их молекул носят предположительный характер. В табл. 10 не вошли стеринны, поскольку им будет посвящена особая глава.

### 6. Двухатомные спирты (гликоли)

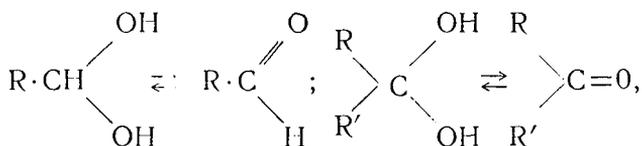
На примере этиленгликоля мы показали выше, что гликоли — это промежуточные продукты окисления, когда на одной из первичных стадий этого процесса захватываются два водородных атома исходного углеводорода. В результате такого окисления в молекуле возникают две оксигруппы, т. е. две спиртовые функции, почему гликоль и рассматривается как двухатомный спирт. В зависимости от взаимного расположения оксигрупп гликоли подразделяются на геминальные, вицинальные и дизъюнктивные.

Геминальными называются спирты, у которых оба гидроксила стоят у одного углеродного атома. Как мы уже ранее отмечали, такие соединения непрочны: теряя одну молекулу воды, они превращаются в альдегиды или кетоны. Однако, судя по некоторым реакциям альдегидов и кетонов, потеря воды геминальными диолами носит обратимый характер:

## Одноосновные спирты неустановленного строения\*

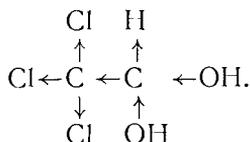
Группа	Спирт	Формула	Т. пл., °С	Происхождение	Примечание	Лит. источник
$C_n H_{2n-1} OH$	Витол	$C_{17} H_{33} OH$	74	Воск виноградных листьев	Судя по высокой температуре плавления, не моноеновый спирт, а либо циклический, либо—при удвоенной формуле—гликоль	129
$C_n H_{2n-5} OH$	—	$C_{21} H_{37} OH$	196—197	Малабарское сало (Bassia longifolia)	—	169
$C_n H_{2n-7} OH$	Олеастерол	$C_{20} H_{33} OH$	174	Воск листьев оливкового дерева	—	170
	—	$C_{20} H_{33} OH$	130—133	Масло семян Brucea sumatrana	Может быть, принадлежит к стеринам	171
	Купреол	$C_{20} H_{33} OH$	—	Воск корневой хинного дерева		111, стр. 561; 172
	Квебрахол	$C_{20} H_{33} OH$	—			
	Цинхол	$C_{20} H_{33} OH$	139			
	Рамнол	$C_{20} H_{33} OH$	134	Воск листьев Rhamnus Purshiana	Может быть, принадлежит к стеринам	173
	—	$C_{21} H_{35} OH$	125—135	Малабарское сало (Bassia longifolia)	—	169
	—	$C_{27} H_{47} OH$	159—160	То же	—	169
	—	$C_{31} H_{55} OH$	186—187	То же	—	169
$C_n H_{2n-9} OH$	Лактукол	$C_{21} H_{33} OH$	154,5	Воск молочного сока Lactuca virosa	—	174

\* Стерины рассматриваются отдельно.



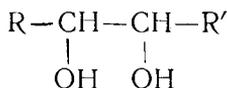
а поэтому в водных растворах альдегидов и кетонов можно предполагать присутствие некоторых количеств нестойких геминальных диолов.

Из геминальных диолов устойчивы только такие, в молекулах которых есть значительное число электронооттягивающих групп. Примером может служить хлоралгидрат



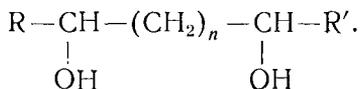
Для нас большой интерес представляют другие две группы гликолей.

Видинальными гликолями называются такие диолы, два гидроксильных атома которых лежат у рядом расположенных углеродных атомов:



Простейший пример таких гликолей — этиленгликоль  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ .

Дизъюнктивными называются гликоли, два гидроксильных атома которых расположены у углеродных атомов, разделенных одной или несколькими метиленовыми группами:



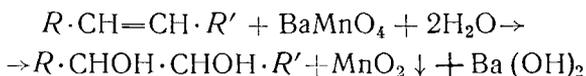
К таким гликолям относится 1,3-пропиленгликоль  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ .

Выше мы говорили о наименованиях гликолей по женеvской номенклатуре. Хотя некоторые тривиальные названия (этиленгликоль или просто гликоль, пропиленгликоль и т. п.) широко применяются в литературе, мы отдаем предпочтение таким наименованиям, как этандиол, 1,2- или 1,3-пропандиол и т. д.

## Методы получения гликолей

Вицинальные гликоли получают следующими методами.

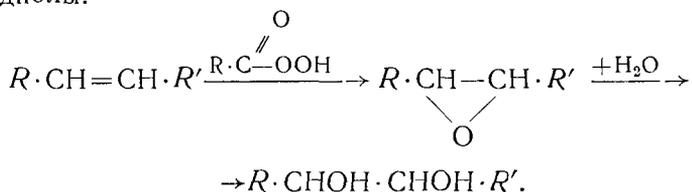
1. Осторожное окисление олефинов перманганатом бария



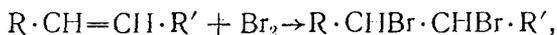
с последующим осаждением высвобождающейся гидроокиси бария сульфатом магния



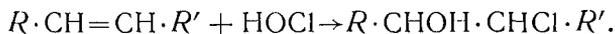
В качестве окислителей для этой реакции могут применяться  $KMnO_4$ ,  $OsO_4$ ,  $Pb(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$  и перкислоты [175]. Процесс часто идет с промежуточным образованием эпокисей, которые в результате гидролиза превращаются в 1,2-диола:



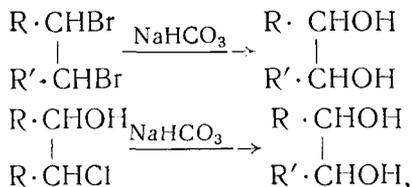
2. Гидролиз вицинальных дигалоидалканов получаемых непосредственным галогенированием олефинов



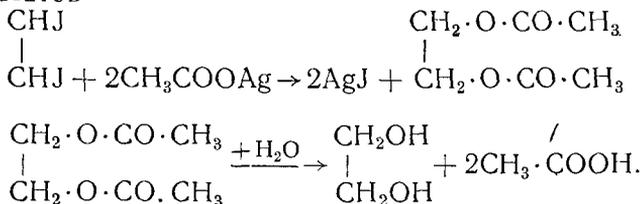
или гидролиз галоидгидринов, образующихся в результате присоединения хлорноватистой или аналогичных кислот к олефинам



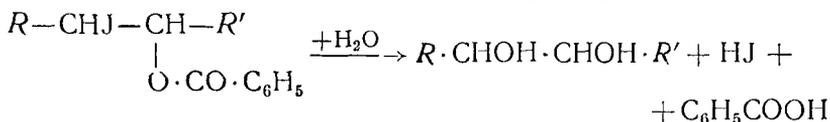
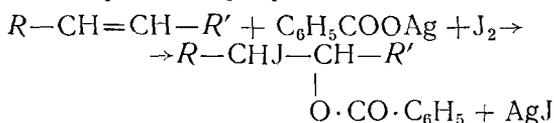
Гидролиз осуществляется либо непосредственным действием щелочного реагента на галоидпроизводные



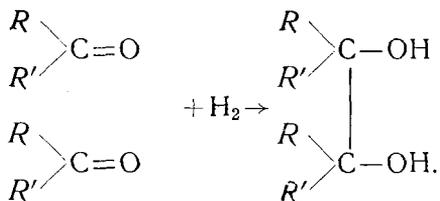
либо, по Вюрцу, через промежуточное образование гликоляцетатов



Существует вариант этого метода, заключающийся в действии на олефин бензоата серебра и йода, в результате чего образуется йодгидринбензоат, который в процессе щелочного гидролиза превращается в диол;

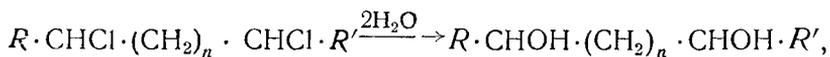


3. Пинаконовое восстановление. Восстановление кетонов в сильно щелочном растворе действием амальгамы натрия, магния, алюминия или цинка ведет к образованию вицинальных дитретичных гликолей (пинаконов):



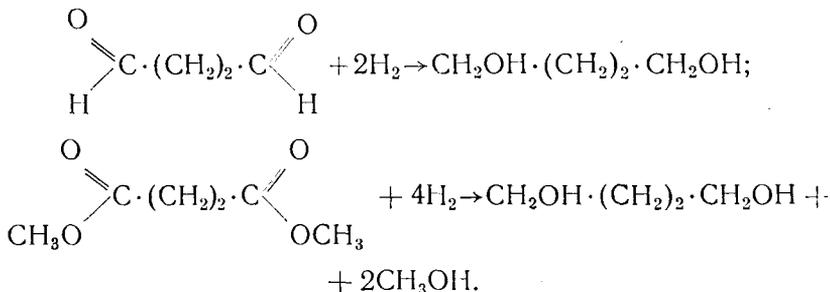
Для получения дизъюнктивных гликолей предложены следующие методы.

1. Гидролиз дизъюнктивных дигалоидалканов

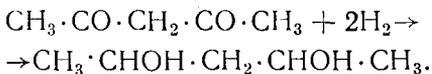


осуществляемый так же, как и при синтезе вицинальных гликолей.

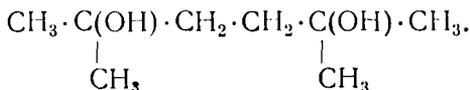
2. Восстановление диальдегидов и сложных эфиров дикарбоновых кислот ведет к получению дипервичных гликолей. Так, из янтарного альдегида или эфира янтарной кислоты получается 1,4-бутандиол:



Восстановление diketонов ведет к получению дивторичных гликолей



3. Реакция Гриньяра. Подобно тому как сложные эфиры одноосновных кислот с помощью реакции Гриньяра превращаются в третичные спирты, так и эфиры дикарбоновых кислот переходят в дитретичные гликоли; например, метиловый эфир янтарной кислоты под действием метилмагнийиодида — в 2,5-диметилгексан-2,5-диол



### Физические свойства гликолей

Низкомолекулярные гликоли представляют собой вязкие бесцветные жидкости, высшие же кристалличны. Некоторые сладки на вкус и в отличие от низших одноатомных спиртов лишены запаха. Они не оказывают опьяняющего действия, но в больших дозах вредны. Температуры кипения их выше, чем соответствующих по числу углеродных атомов одноатомных спиртов. Это обуславливается еще большей склонностью к ассоциациям молекул благодаря большему числу гидроксильных групп.

Естественно, что с увеличением числа полярных групп (гидроксильных) растворимость полиолов в воде и других полярных жидкостях растет, а в неполярных уменьшается. Так,

низшие гликоли смешиваются с водой и этиловым спиртом в любых соотношениях, а в эфире, бензине и бензоле не растворяются.

Физические свойства некоторых гликолей представлены в табл. 11.

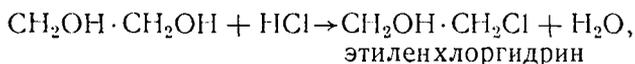
### Химические свойства гликолей

Гликоли в некоторых отношениях сходны с одноатомными спиртами, но есть и характерные особенности.

1. Подобно одноатомным спиртам, гликоли могут образовывать при взаимодействии с окислами металлов солеобразные соединения—гликоляты — с замещением как одного, так и двух активных атомов водорода металлом. Таким образом, из этиленгликоля можно получить моно- и дигликолят натрия.

2. Как и одноатомные спирты, гликоли вступают в реакцию с кислотами, сопровождающуюся отщеплением воды и образованием сложных эфиров.

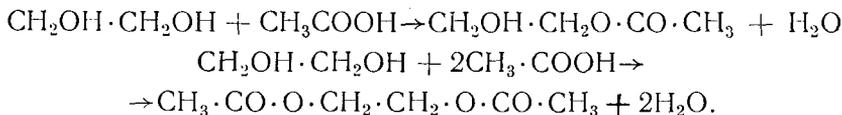
Взаимодействие с галогидродородными кислотами приводит при протекании реакции по одному гидроксилу гликоля к образованию галоидгидрина



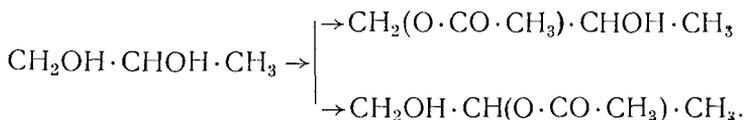
а при протекании реакции по обоим гидроксилам, что возможно только в присутствии сильных галогидрирующих агентов (например,  $\text{PCl}_5$ ), — к образованию дигалоидалканов



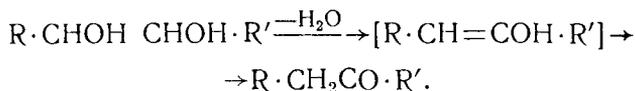
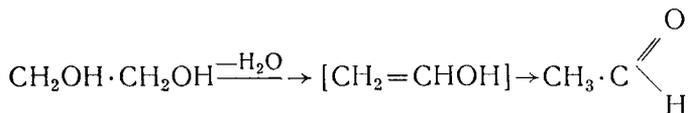
Взаимодействие гликолей с карбоновыми кислотами при высоких температурах или при более низких в присутствии водоотнимающих агентов (конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , сухой  $\text{HCl}$ ) или катализаторов ( $\text{Zn} + \text{ZnO}$ ) приводит к образованию гликоль-моно- или гликоль-диэфиров.



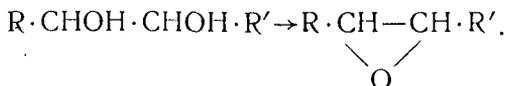
В случае симметричных гликолей возможно получение только одного моноэфира, а несимметричных — двух изомерных моноэфиров



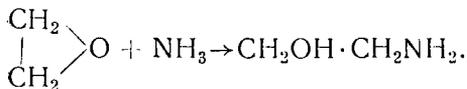
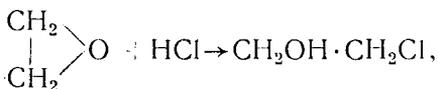
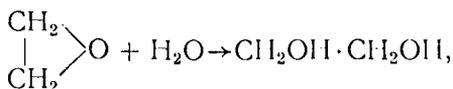
3. Для диолов оказывается возможным внутримолекулярное отщепление воды. Однако в случае vicинальных гликолей в результате изомеризации вместо ожидаемого непредельного спирта получается альдегид или кетон.



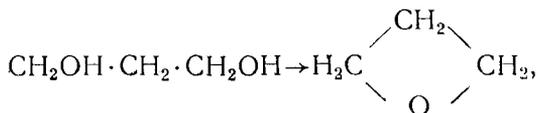
Под действием сильных кислот Льюиса ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др.) при отщеплении воды от vicинальных гликолей образуются эпокси.



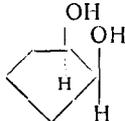
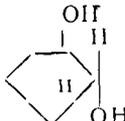
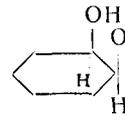
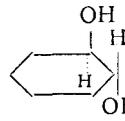
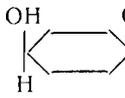
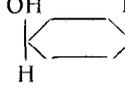
Это непрочные соединения: трехчленное кольцо их легко расщепляется под действием разбавленной серной кислоты, хлористого водорода или аммиака с образованием диола, галоидгидрина, аминок спирта:



Отщепление воды от дизъюнктивных гликолей протекает легче. При этом получают окиси алкиленов, 4-, 5-, 6-членные циклы, прочность которых возрастает в соответствии с Байеровской теорией напряжения:

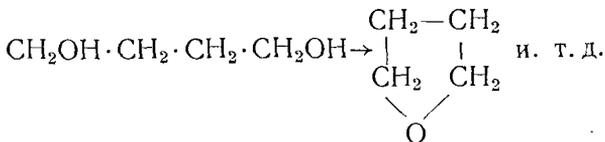


Физические свой

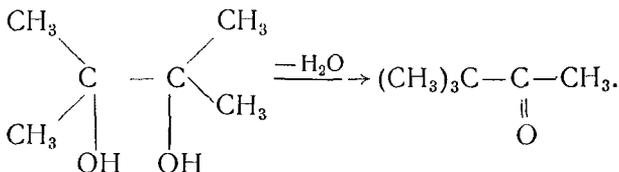
Глицоль	Формула
Этандиол, глицоль, этиленгликоль Пропандиол-1, 2, пропиленгликоль-1,2 Пропандиол-1, 3, триметиленгликоль Бутандиол-1, 2, бутиленгликоль-1, 2 Бутандиол-2, 3, бутиленгликоль-2, 3 Бутандиол-1, 3 Бутандиол-1, 4 Пентандиол-1, 5 Гександиол-1, 6	$\begin{aligned} & \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\ & \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3 \\ & \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\ & \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ & \text{CH}_3\text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3 \\ & \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3 \\ & \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ & \text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\ & \text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{aligned}$
2, 3-диметилбутандиол, 2, 3 (пинакон)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{COH} \text{---} \text{COH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<i>цис</i> -циклопентандиол-1, 2	
<i>транс</i> -циклопентандиол-1, 2	
<i>цис</i> -циклогександиол-1, 2	
<i>транс</i> -циклогександиол-1, 2	
<i>цис</i> -циклогександиол-1, 4, <i>цис</i> -хинит	
<i>транс</i> -циклогександиол-1, 4, <i>транс</i> -хинит	

## ства гликолей

Уд. вес $d_4$	$n_D^{20}$	Т. пл., °C	Т. кип., °C
1,115 (20)	1,4274	-17,4	197,2
1,040 (20)	1,4325	—	189,0
1,053 (18)	1,4398	—	214,0
1,019 (0)	—	—	192,0
1,048 (0)	—	—	184,0
1,010 (15)	1,4385	—	203,0
1,020 (20)	1,4435	16,0	230,0
0,994 (20)	1,4499	—	239,4
—	—	42,0	250,0
0,967 (15)	—	38,0	172,8
—	—	29—30	106,0 (10)
—	—	54—55	101,0 (15)
—	—	98,0	225,0
—	—	104,0	236,0
—	—	112,4	—
—	1,5050	143,0	—

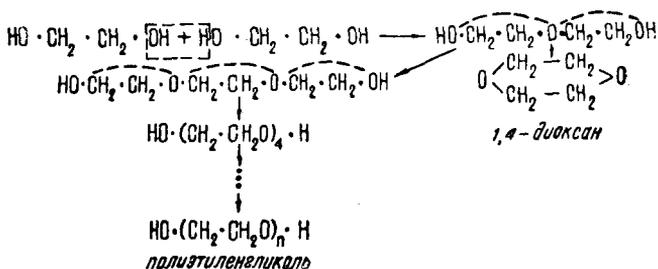


Своеобразно протекает отщепление воды под действием сильного водоотнимающего агента на vicинальные дитретичные гликоли:



Механизм происходящей при этом изомеризации, именуемой пинаколиновой перегруппировкой, трактуется по-разному. Для ознакомления с высказываниями по этому вопросу рекомендуется обратиться к соответствующей литературе [17, стр. 539; 102, стр. 451; 105, стр. 578; 176, стр. 220; 177, стр. 560].

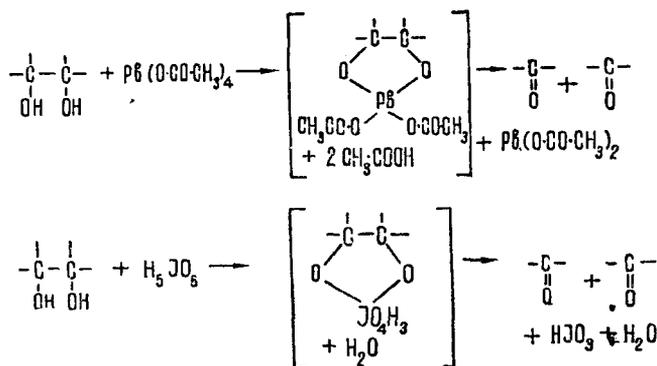
4. Межмолекулярное отщепление воды от двух молекул диолов приводит на первой стадии к образованию эфирагликоля; далее либо происходит отщепление второй молекулы воды с замыканием кольца, либо за счет вступления в реакцию третьей, четвертой и т. д. молекул диола идет процесс поликонденсации. Так, в случае этиленгликоля реакция идет таким образом:



5. Окисление гликолей обуславливает образование ряда продуктов, количественное соотношение которых определяется глубиной окисления.

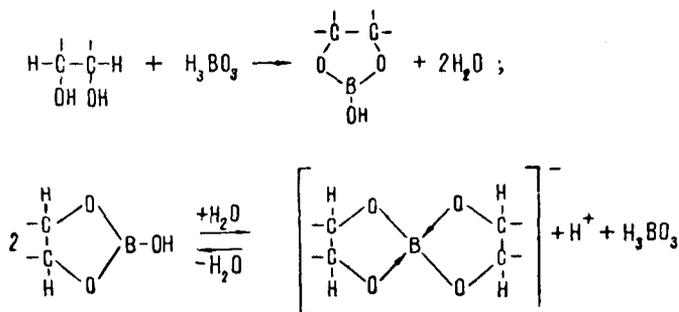
6. Несколько реакций окисления vicинальных *цис*-гликолей (тетраацетатом свинца по Криге (Criegee, 178] или

периодной кислотой по Малапраду [175, 179]) сопровождается замыканием кольца, иногда разрывающегося с образованием новых соединений. Сущность этих реакций, не осуществимых в применении к *транс*-изомерным диолам, сводится к потере молекулой диола двух водородных атомов, разрыву С—С-связи и образованию двух молекул оксосоединений. В зависимости от степени замещенности углеродных атомов, связанных с гидроксилами, получается либо два альдегида или два кетона, либо по одной молекуле альдегида и кетона. Механизм реакций характеризуется следующими схемами:



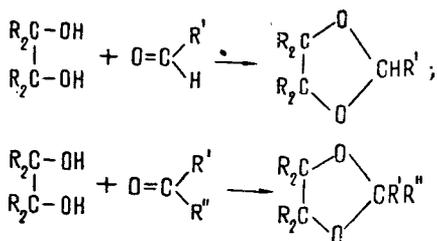
Используя различное отношение *цис*- и *транс*-диолюв в указанных реакциях деструктивного окисления, получаем возможность определения их геометрической конфигурации. Существенно полезными в этом же отношении являются еще две следующие реакции.

7. Реакция взаимодействия vicinalных диолов с борной кислотой, приводящая к образованию ацидокомплекса



Полученный таким образом из *цис*-диола комплекс — сильная кислота. Это позволяет отличить *цис*-изомер от *транс*-изомерного диола измерением эффекта кондуктометрического титрования.

8. Реакция образования циклических ацеталей и кеталей под воздействием альдегидов и кетонов на vicинальные *цис*-диолы:



#### Алифатические и циклические диолы

Этиленгликоль, этандиол-1,2  $CH_2OH \cdot CH_2OH$ , обнаружен во фракции нейтральных липидов микобактерий [180], легочной ткани млекопитающих [181], кукурузном масле (в форме гликолидов жирных кислот), альдегидогенных фракциях того же кукурузного масла и жира почвенных дрожжей [100, 182].

Пропандиол -1,2  $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$  и пропандиол-1,3  $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  найдены в небольших количествах в альдегидогенной фракции жира почвенных дрожжей и печеночном жире крыс [182]. Дипервичный изомер найден, кроме того, в фосфолипидах крыс [183] и яиц морских ежей [184].

Из бутандиолов обнаружены 1,3-изомер  $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$  и 1,4-изомер  $CH_2OH \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2OH$  в кукурузном масле, жире почвенных дрожжей и печеночном жире крыс [100] и 2,3-изомер  $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$  (мезоформа) — в масле семян *Coix lachguta* [185].

Структура высокомолекулярных диолов, найденных главным образом в восках, в большинстве случаев не установлена с достаточной степенью достоверности. Охарактеризуем следующие диолы.

Глютанол  $C_{14}H_{26}O_2$  (т. пл.  $76^\circ$ ) найден в воске листьев ольхи; сопровождается одноосновным насыщенным спиртом глютинолом  $C_{14}H_{28}O$ , для которого тем самым уста-

навливается циклическое строение. Это заставляет предполагать для гликоля тоже циклическое строение и наличие одной двойной связи [147].

Химильовый  $C_{19}H_{40}O_3$ , батильовый  $C_{21}H_{42}O_3$  и селахильовый  $C_{21}H_{40}O_3$  спирты при ацетилировании образуют две сложнэфирные группировки, что заставляет считать их гликолями. Функциональная природа третьего кислородного атома не установлена. Всем трем гликолям присуща циклическая структура. В молекуле селахильового спирта одна двойная связь: при гидрировании он превращается в батильовый спирт [186]. Все три спирта встречаются во многих печеночных рыбьих жирах и жирах некоторых ракообразных.

Витогликоль  $C_{23}H_{44}O_2$  в форме сложных эфиров с жирными кислотами присутствует в воске листьев винограда. Строение его не установлено [130].

Спирт  $C_{25}H_{52}O_2$  (т. пл.  $103,5-104^\circ$ ), выделенный из карнауба-воска [187] — диперильный гликоль; при сплавлении со щелочами дает двухосновную кислоту  $C_{25}H_{48}O_4$  [188].

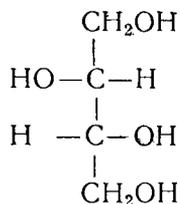
Спирт  $C_{28}H_{58}O_2$  (дримол?) (т. пл.  $73-74^\circ$ ) и спирт  $C_{30}H_{62}O_2$  (т. пл.  $101-104^\circ$ ) найдены в воске волокон хлопкового семени [134]. Гликоль  $C_{30}H_{60}(OH)_2$ , кокцерильовый спирт, обнаружен в воске кошенили [189], другой гликоль того же состава — в воске пчел вида *Melipona* spec. [190]. Идентичны ли три названных здесь гликоля  $C_{30}H_{62}O_2$ , неизвестно.

## 7. Многоатомные спирты<sup>1</sup>

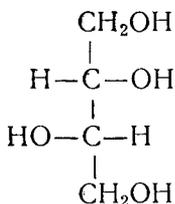
По современному состоянию наших знаний мы вправе считать, что спирты с более высокой атомностью, чем у глицерина, принимают весьма незначительное участие в построении соединений, входящих в группу липидов. Вместе с тем некоторые из многоатомных спиртов применяются в промышленности для синтеза жироподобных продуктов, который осуществляется этерификацией многоатомных спиртов жирными кислотами (иногда с участием и других компонентов). Охарактеризуем вкратце эти спирты.

Эритрит (тетрит, бунтантетраол)  $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$  существует в двух оптически активных формах и двух неактивных — рацемической и мезоформе.

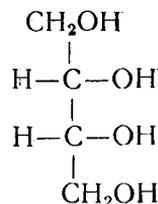
<sup>1</sup> Глицерин рассматривается отдельно.



l-Эритрит



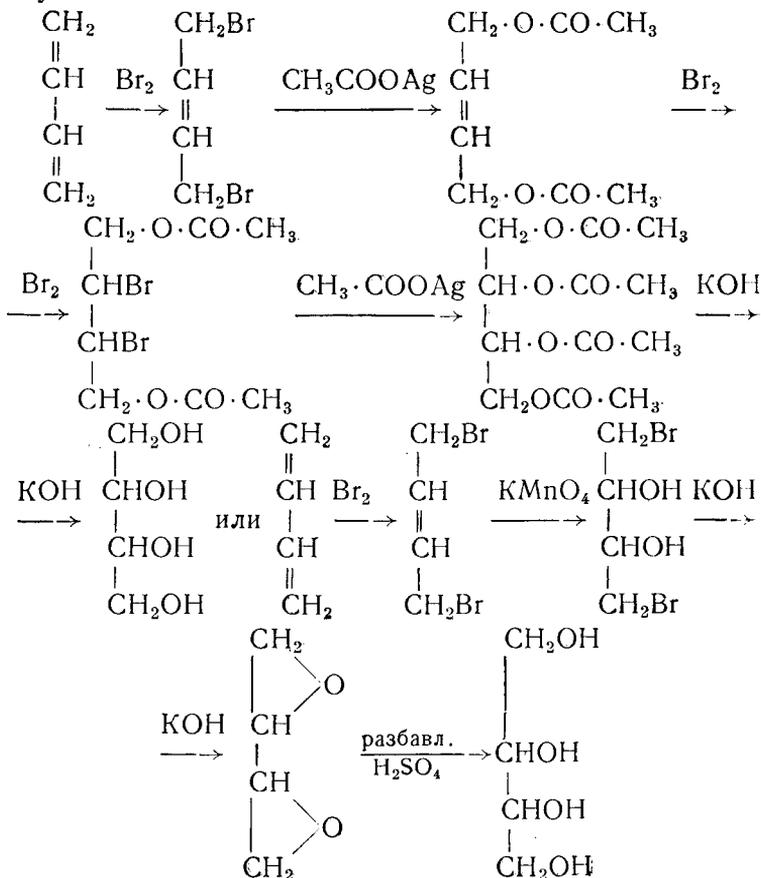
d-Эритрит



Мезоэритрит

В растениях обнаружен только мезоэритрит в свободном виде (в водорослях) и в форме так называемого эритрина, т. е. сложного эфира леканоровой кислоты  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$  (во многих лишайниках — *Lecanora*, *Roccella*, *Variola*).

Эритрит можно синтезировать из бутадиена следующими путями:

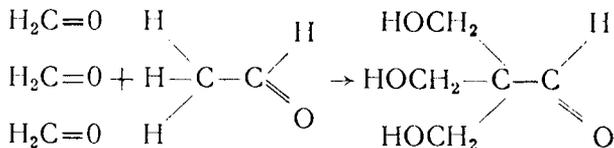


Т. пл. (°С) активных форм 88, рацемической 72, мезо-формы 120; т. кип. мезоформы 329°. Мезоэритрит сладок на вкус, хорошо растворяется в воде, плохо — в спирте.

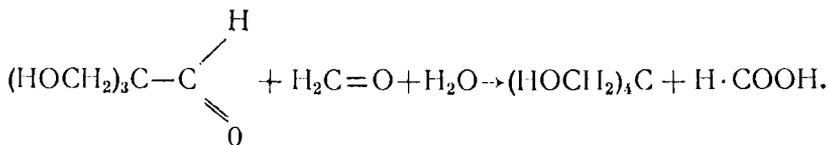
Пентаэритрит (тетраметилолметан, 2,2-диметилпропандиол-1,3) — четырехатомный разветвленный спирт, бесцветный, кристаллический (т. пл. 263,5°С). Уд. вес  $d_4^{30} = 1,397$ .

Растворимость (%) в воде 5,56 (15°), 7,1 (25°), 19,3 (55°), 76,6 (100°); в этиленгликоле 12,9 (100°), в глицерине 10,3 (100°), формамиде 21 (100°), пиридине 3,7 (100°); в бензоле, эфире, ацетоне мало растворим.

Синтез пентаэритрита осуществляется в две стадии: за счет конденсации трех молекул формальдегида с одной молекулой ацетальдегида в присутствии слабых щелочей (например,  $K_2CO_3$ ) с образованием альдегидоспирта



и последующей реакции Канницаро между альдегидоспиртом и четвертой молекулой формальдегида под действием более сильного основания:



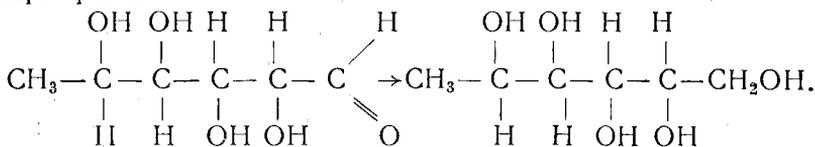
В присутствии  $Ca(OH)_2$  весь процесс протекает сразу до образования пентаэритрита.

Как все многоатомные спирты, он образует и с органическими и с неорганическими кислотами сложные эфиры, моно-, ди-, три- и тетраацильные. Способность ацилироваться с жирными кислотами и фталевым ангидридом используют в производстве модифицированных пентафталевых смол, с успехом применяемых в качестве пленкообразователей взамен жировых олиф и лаков.

Из эфиров с неорганическими кислотами практическое применение находит тетранитропентаэритрит (пентрит)  $C(CH_2 \cdot O \cdot NO_2)_4$ . Это кристаллическое вещество с т. пл. 141°.

$d_4^{20} = 1,73$ , в высокой мере обладающее взрывной способностью. Применяется в производстве снарядов малого калибра.

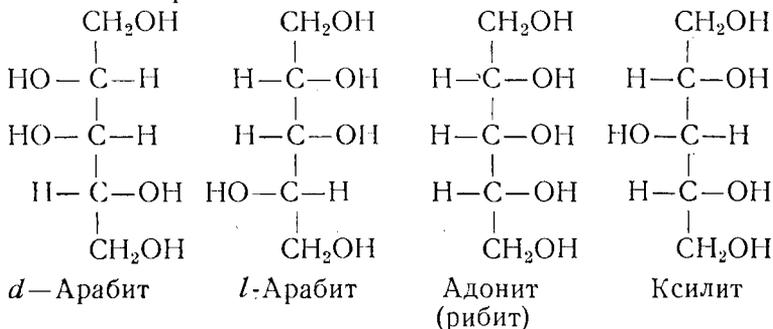
Пентиты (пентаолы) — пятиатомные спирты, получаемые восстановлением пентоз. Так, из рамнозы получается спирт рамнит



Общая формула строения простейших пентитов такова:



Благодаря присутствию в молекуле асимметричных углеродных атомов оказывается возможным существование следующих изомеров:



Два арабита относятся друг к другу как зеркальные отображения. Они, хотя и слабо, но все же оптически активны. Средний углеродный атом у них не асимметричен, так как связан с двумя структурно и стереохимически одинаковыми группами  $\text{СН}_2\text{ОН} - \text{СНОН} -$ . В адоните и ксилите обе группы, связанные со средним С-атомом, при одинаковой структуре разнятся в стереохимическом отношении, в результате чего возникают две структурно различные и оптически недеятельные формы. Кроме того, два арабита образуют рацемическую оптически недеятельную смесь.

Арабиты кристалличны. У оптически активных форм т. пл.  $103^\circ\text{C}$ , у рацемической  $105 - 106^\circ$ . *d*-Арабит встречается в лишайниках, грибах *Ustilago virens*, *Boletus bovinus* и др.

Адонит кристаллизуется в призмах (т. пл.  $102^\circ$ ). Найден в растении *Adonis vernalis*. Ксилит сиропообразен.

Все эти пентиты обладают сладким вкусом, хорошо растворимы в воде и горячем 90°-ном спирте, не растворимы в эфире и лигроине.

Гекситы — шестиатомные спирты (общая формула  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\overset{*}\text{CHOH}\cdot\overset{*}\text{CHOH}\cdot\overset{*}\text{CHOH}\cdot\overset{*}\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ). Четыре асимметричных углеродных атома обуславливают существование десяти стереоизомерных форм, из которых практически наиболее интересны маннит, сорбит и дульцит.

$\text{CH}_2\text{OH}$  Маннит существует в право-, левовращающих и оптически недеятельной рацемической формах. *d*-Маннит широко распространен в природе, входит в состав так называемой манны, т. е. застывшего сока ясеня (*Fraxinus ornus*) и других деревьев. Содержится в грибах, маслинах, водорослях и многих других растениях. Кристаллизуется в форме иголок. Т. пл. 165—166°, т. кип. 276—280° (1 мм), 290—295° (3 мм);  $d_4^{13} = 1,521$ . Гексанитроманнит — взрывчатое вещество; *dl*-маннит (акритол) плавится при 168°C.

$\text{CH}_2\text{OH}$  Сорбит тоже существует в двух оптически активных и одной неактивной, рацемической, формах. *d*-Сорбит содержится во многих плодовых и ягодных соках (яблока, груши, сливы, вишни, особенно много в ягодах рябины). Кристаллизуется в гидратной форме  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ . Т. пл. 75°, безводной формы 110°. Благодаря сладкому вкусу используется в качестве заменителя сахара при диабете. Применяется в качестве исходного материала в синтезе витамина С.

$\text{CH}_2\text{OH}$  Дульцит представлен неактивной мезоформой. Найден в манне мадагаскарского растения *Melampyrum nemorosum* и в некоторых других. Кристаллизуется в призмах; т. пл. 188°, т. кип. 275—280° (1 мм). В горячей воде растворяется хорошо, а в холодной — только до 3%.

Попытки использования пентитовых и гекситовых эфиров непредельных жирных кислот в качестве пленкообразователей пока не дали хороших результатов. Лучшими качествами в этом отношении обладают смолы типа глифталевых с заменой глицерина некоторыми многоатомными спиртами, в частности маннитом.

## V. ГЛИЦЕРИН

Если в состав липидов и главным образом восков входит значительное число довольно разнообразных по строению одноосновных спиртов и сравнительно немного двухосновных, то из трехосновных найден пока только один,

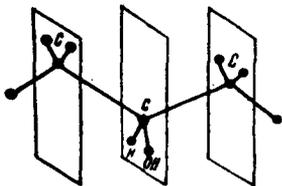
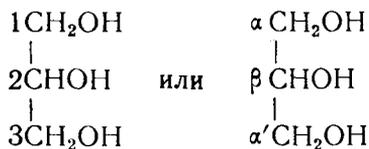


Рис. 33. Пространственная конфигурация глицерина.

простейший по строению алифатический триол-глицерин. Это почти единственный спиртовый компонент жиров в узком понимании этого слова, т. е. смеси сложных эфиров жирных кислот и глицерина, именуемых глицеридами. Кроме того, он входит в состав фосфолипидов, количественно уступающих обычным глицеридам, однако играющих в организмах животных и растений не менее важную роль.

Его брутто-формула  $C_3H_8O_3$  [191], наличие трех гидроксильных с активными водородными атомами и, главное, реакции его синтеза дали основание приписать ему строение пропантриола  $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$  [192].

Ввиду различия в поведении концевых гидроксильных, с одной стороны, и срединного — с другой, для различения их принято нумеровать углеродные атомы глицерина и стоящие при них гидроксилы в порядке последовательности (1-2-3) или обозначать концевые углеродные атомы  $\alpha$  и  $\alpha'$  и срединный —  $\beta$ :

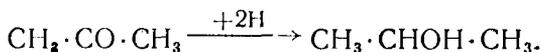


Глицерину приписывается пространственная конфигурация, представленная на рис. 33. Установлено, что расстояние между углеродными атомами С—С в молекуле глицерина равно 1,54 Å, между параллельными плоскостями Р—Р равно 1,27 Å, а длина всей молекулы 7 Å.

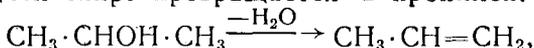
### А. Методы получения глицерина

Из многочисленных методов синтеза глицерина опишем некоторые [15, стр. 227—229; 102, стр. 441—442, 783—784; 176, стр. 122—123, 400; 177, стр. 574; 193, стр. 149—152; 194, стр. 30—32, 92—115; 195, стр. 197—201].

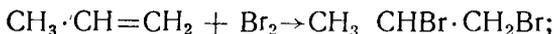
1. Синтез из ацетона: Ацетон подвергается восстановлению под действием амальгамы натрия в изопропиловый спирт [196]:



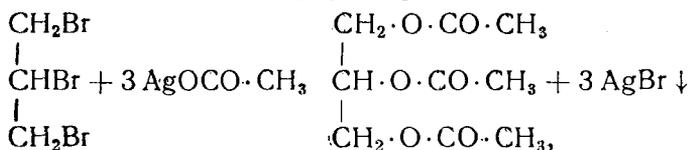
Дегидратацией спирт превращается в пропилен:



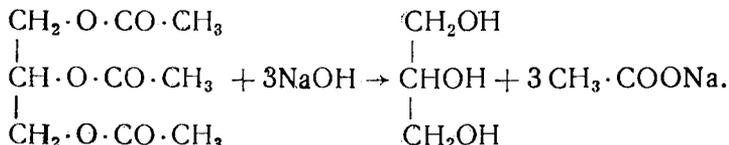
который под действием брома сначала присоединяет его молекулу, а потом вступает еще в реакцию металепсии:



Трибромпропан при взаимодействии с уксуснокислым серебром образует сложный эфир — триацетин:

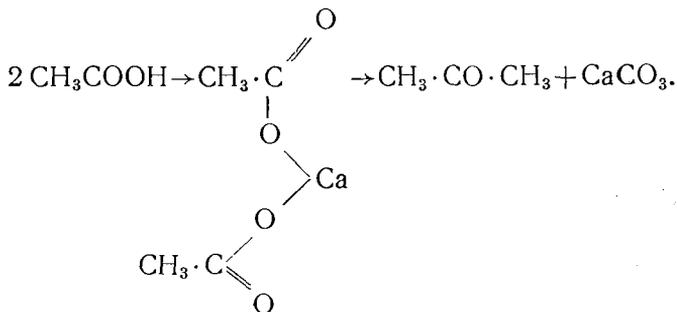
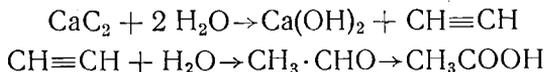


который при гидролизе или омылении высвобождает глицерин:



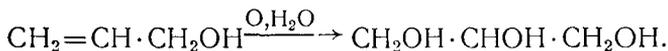
2. Тот же конечный продукт можно получить в результате такой последовательности реакций. Карбид кальция дает

ацетилен, который по методу Кучерова превращается в ацетальдегид [176, стр. 80]. Последний окисляется до уксусной кислоты, которая обычным способом превращается в ацетон:

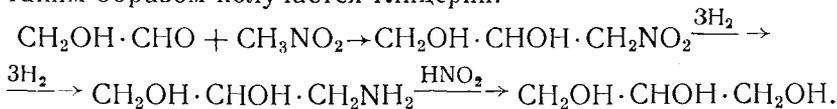


Дальнейшая обработка ацетона ведется, как описано выше.

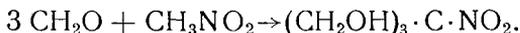
3. Аллиловый спирт под действием перманганата в мягких условиях окисляется до глицерина.



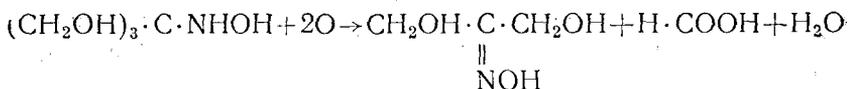
4. При действии нитрометана на гликолевый альдегид протекает реакция конденсации с образованием 1,2-дигидроксил-3-нитропропана; восстановлением нитрогруппы получается соответствующее аминопроизводное; под действием азотистой кислоты аминогруппа замещается гидроксилом, и таким образом получается глицерин:



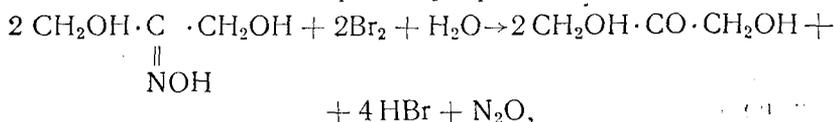
5. Также под действием нитрометана на формальдегид в присутствии небольших количеств поташа протекает реакция конденсации с образованием нитро-изобутил-глицерина (кристаллическое вещество с т. пл. 158—159°C):



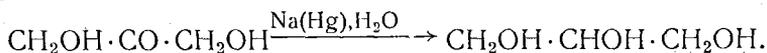
При восстановлении этого вещества амальгамой натрия получается изобутилглицерин-β-гидроксиламин  $(\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NHOH}$  (т. пл. 140°). Под действием окиси ртути (II) на спиртовый раствор этого соединения отщепляется муравьиная кислота и образуется оксим диоксиацетона (т. пл. 84°):



Оксим под действием брома превращается в диоксиацетон:

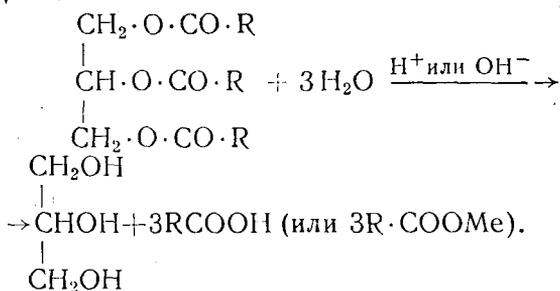


который восстанавливается амальгамой натрия до глицерина [197]:



Практически ни один из перечисленных методов синтеза не приобрел промышленного значения. Основным способом получения глицерина в промышленных масштабах был и остается метод расщепления (гидролиза) природных животных и растительных жиров под действием щелочных или кислотных катализаторов при температурах примерно 100° или несколько выше.

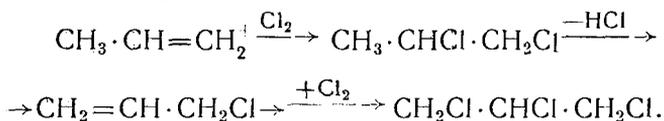
Широкое распространение нашел так называемый автоклавный метод расщепления без специально вводимых катализаторов. В этом случае расщепление осуществляется при высоких температурах и давлениях (220—225°С, 25 атм), когда вода заметно диссоциирует. Относительно высокая концентрация водородных ионов способствует ускорению гидролиза:



Однако поиски подходящих методов промышленного синтеза глицерина не прекращаются.

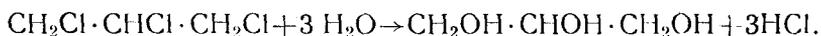
6. К весьма перспективным относится метод получения глицерина из пропилена, содержащегося в продуктах крекинга нефти [198]. Для этой цели из газов крекинга отбирается фракция, содержащая не менее 98% пропилена. При хло-

рировании пропилена получается 1,2-дихлорпропан, превращающийся при пропускании над хлористым кальцием при 350° С в аллилхлорид:



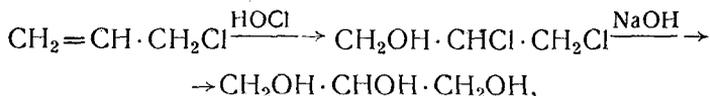
При повторном хлорировании он превращается в трихлорпропан. Впрочем, он может быть получен и непосредственно из дихлорпропана при дополнительном хлорировании в присутствии железного катализатора.

Из трихлорпропана в результате гидролиза образуется глицерин:

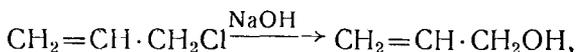


Однако гидролиз трихлорпропана протекает труднее, чем ди- и монохлорпроизводных, которые гидролизуются легко и почти количественно. Поэтому отдается предпочтение методу, ведущему к промежуточному образованию хлористого аллила.

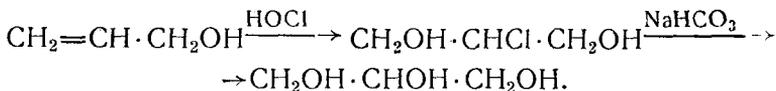
При действии хлорноватистой кислоты на хлористый аллил получается дихлоргидрин, который при гидролизе превращается в глицерин



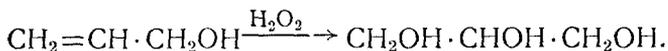
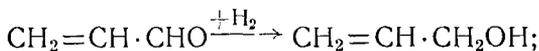
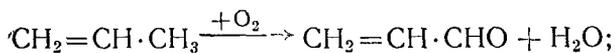
либо аллилхлорид подвергается омылению (100°С, 14 атм) с образованием аллилового спирта:



который обрабатывается хлорноватистой кислотой с образованием монохлоргидрина, гидролизуемого до глицерина:



7. Существует и другой способ синтеза глицерина из пропилена. Пропилен окисляется кислородом воздуха при 300—400°С над медным катализатором до акролеина, который восстанавливается водородом в присутствии ZnO/MgO при 400° в аллиловый спирт, окисляющийся далее перекисью водорода при 20—70°С в присутствии вольфрамовой кислоты в глицерин:

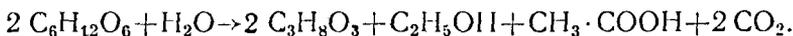


8. Предложен метод получения глицерина гидрогенизацией углеводов (сахар, крахмал, древесная мука и пр.). Гидрогенизация ведется при 235—250° и высоком давлении с медно-алюминиевым или никелевым или медно-никелевым на кизельгуре катализатором. В данном случае протекает реакция гидрогенолиза с образованием смеси продуктов: из глюкозы так была получена смесь 40—46% пропиленгликоля, 21,5—29% глицерина, 6,8—8,8% глицериноподобных продуктов [199].

9. При обычном спиртовом брожении наряду с этиловым спиртом, но в значительно меньших количествах образуется глицерин: около 3,5% подвергнувшегося брожению сахара расходуется на образование глицерина. Введение в бродящую смесь сульфита натрия или соды сильно увеличивает выход глицерина. По Нейбергу [С. Neuberg, 200], реакция в присутствии сульфита идет по уравнению



в присутствии карбоната или бикарбоната — по уравнению



На основе исследований Нейберга [С. Neuberg, 200], Кошштейн и Людеке [W. Connstein, С. Lüdecke, 201] разработали промышленный биохимический метод получения глицерина („глицерин брожения“).

## Б. Физические свойства глицерина

По внешнему виду глицерин представляет собой бесцветную, прозрачную, вязкую жидкость, сладкую на вкус, лишенную запаха.

Точка замерзания его с точностью не установлена, так как даже при значительном переохлаждении он продолжает оставаться жидким. Переходя в твердое состояние, он образует кристаллы ромбической системы. Оптимальная температура кристаллизации минус 7°С.

Данные о температуре плавления разноречивы: 17° С [19, 176]; 20° [102]; 22—23° [16]. Это, по-видимому, обусловлено тем, что присутствие даже весьма малых количеств примесей, в том числе воды, сильно отражается на условиях перехода глицерина из одного агрегатного состояния в другое; глицерин обладает значительной растворяющей способностью по отношению ко многим органическим и неорганическим соединениям и, в частности, весьма гигроскопичен.

Для температуры кипения все авторы дают одинаковый показатель 290° С (760 мм).

Теплоемкость глицерина для температур 14—100° С равна 0,591 кал/г. град для 16—170° — 0,646 и для 20—195° — 0,665. Скрытая теплота плавления 47,5 кал/г при 21° С, скрытая теплота испарения 223 кал/г при 88 мм. рт. ст. и 158,4 кал/г при 322 мм. Теплопроводность глицерина при 25° С составляет 0,00068 и при 160° — 0,00077 кал/см.сек.град. Теплота образования глицерина из элементов 160,9 ккал/мол. Теплота его сгорания по уравнению  $C_3H_8O_3 + 3,5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$  при постоянном давлении равна 397,1 кал/г и при постоянном объеме 396,8.

Температура вспышки глицерина в открытом сосуде 174° С, температура воспламенения 187°, температура самовозгорания около 393° [15]. По другим данным [195], температура воспламенения в закрытом тигле 160°, в открытом 176°.

Показатели удельного веса глицерина следующие:

$d_{15}^{15} = 1,2653$  [16, 19] и 1,26557 [15]; коэффициент преломления  $n_D^{15} = 1,4742$  [16, 19];  $n_D^{20} = 1,47399$  [15, 19]; вязкость при 2,8°С—42,2 при 14,3°—13,87, при 20,3°—8,30° и при 26,5°—4,9 пуаза.

Показатели поверхностного натяжения (дин/см) глицерина в зависимости от температуры (°С) [195] следующие.

Температура	Поверхностное натяжение
104,1	55,7
121	54,9
130	54,1
151	51,1
171	48,9
184,5	47,5
202	45,3

Удельная электропроводность глицерина ( $N \times 10^8 \text{ ом}^{-1}$ ) такова [194].

## Удельные веса глицерино-водных растворов

Концентрация глицерина. %	Кажущийся удельный вес (на воздухе)			Истинный удельный вес (в вакууме)		
	15°/15°	20°/20°	25°/25°	15°/15°	20°/20°	25°/25°
1	1,00240	1,00240	0,00235	—	—	—
2	1,00485	1,00480	0,00475	—	—	—
3	1,00725	1,00720	0,00710	—	—	—
4	1,00965	1,00955	0,00950	—	—	—
5	1,01210	1,01195	1,01185	1,01205	1,01195	1,01185
6	1,01450	1,01435	1,01425	—	—	—
7	1,01690	1,01675	1,01600	—	—	—
8	1,01935	1,01915	1,01900	—	—	—
9	1,02175	1,02155	1,02135	—	—	—
10	1,02415	1,02395	1,02370	1,02415	1,02390	1,02370
11	1,02670	1,02640	1,02620	—	—	—
12	1,02920	1,02890	1,02865	—	—	—
13	1,03175	1,03140	1,03100	—	—	—
14	1,03425	1,03390	1,03360	—	—	—
15	1,03675	1,03635	1,03605	1,3670	1,03630	1,03600
16	1,03930	1,03885	1,03850	—	—	—
17	1,04180	1,04135	1,04100	—	—	—
18	1,04435	1,04380	0,04345	—	—	—
19	1,04685	1,04630	0,04590	—	—	—
20	1,04935	1,04880	1,04840	1,04930	1,04875	1,04830
21	1,05200	1,05140	1,05095	—	—	—
22	1,05460	1,05400	1,05350	—	—	—
23	1,05725	1,05655	1,05605	—	—	—
24	1,05985	1,05915	1,05860	—	—	—
25	1,06250	1,06175	1,06115	1,06240	1,06165	1,06110
26	1,06540	1,06435	1,06370	—	—	—
27	1,06770	1,06690	1,06625	—	—	—
28	1,07035	1,06950	1,06880	—	—	—
29	1,07295	1,07210	1,07135	—	—	—
30	1,07560	1,07470	1,07395	1,07550	1,07460	1,07385
31	1,07830	1,07735	1,07660	—	—	—
32	1,08100	1,08005	1,07925	—	—	—
33	1,08355	1,08270	1,08190	—	—	—
34	1,08635	1,08535	1,08455	—	—	—
35	1,08905	1,08805	1,08715	1,08895	1,08790	1,08705
36	1,09175	1,09070	1,08980	—	—	—
37	1,09445	1,09335	1,09245	—	—	—
38	1,09715	1,09605	1,09510	—	—	—
39	1,09985	1,09870	1,09775	—	—	—
40	1,10255	1,10135	1,10040	1,10240	1,10125	1,10030
41	1,10525	1,10410	1,10310	—	—	—
42	1,10800	1,10680	1,10575	—	—	—
43	1,11075	1,10950	1,10845	—	—	—
44	1,11345	1,11220	1,11115	—	—	—
45	1,11620	1,11490	1,11380	1,11605	1,11475	1,11365

Концентрация глицерина, %	Кажущийся удельный вес (на воздухе)			Истинный удельный вес (в вакууме)		
	15°/15°	20°/20°	25°/25°	15°/15°	20°/20°	25°/25°
46	1,11890	1,11760	1,11650	—	—	—
47	1,12165	1,12030	1,11915	—	—	—
48	1,12440	1,12300	1,12185	—	—	—
49	1,12710	1,12570	1,12450	—	—	—
50	1,12985	1,12845	1,12720	1,12970	1,12830	1,12705
51	1,13265	1,13120	1,12995	—	—	—
52	1,13540	1,13395	1,13265	—	—	—
53	1,13820	1,13670	1,13540	—	—	—
54	1,14100	1,13945	1,13815	—	—	—
55	1,14375	1,14220	1,14090	1,14360	1,14205	1,14075
56	1,14655	1,14500	1,14365	—	—	—
57	1,14935	1,14775	1,14640	—	—	—
58	1,15210	1,15050	1,14915	—	—	—
59	1,15490	1,15325	1,15185	—	—	—
60	1,15770	1,15605	1,15460	1,15750	1,15585	1,15445
61	1,16045	1,15855	1,15735	—	—	—
62	1,16320	1,16155	1,16010	—	—	—
63	1,16600	1,16430	1,16285	—	—	—
64	1,16875	1,16705	1,16560	—	—	—
65	1,17155	1,16980	1,16835	1,17135	1,16960	1,16815
66	1,17430	1,17255	1,17110	—	—	—
67	1,17705	1,17530	1,17385	—	—	—
68	1,17985	1,17805	1,17660	—	—	—
69	1,18260	1,18080	1,17935	—	—	—
70	1,18540	1,18355	1,18210	1,18555	1,18330	1,18185
71	1,18815	1,18630	1,18480	—	—	—
72	1,19090	1,18900	1,18755	—	—	—
73	1,19365	1,19175	1,19025	—	—	—
74	1,19640	1,19450	1,19295	—	—	—
75	1,19915	1,19720	1,19565	1,19890	1,19700	1,19540
76	1,20190	1,19995	1,19840	—	—	—
77	1,20465	1,20270	1,20110	—	—	—
78	1,20740	1,20540	1,20380	—	—	—
79	1,21015	1,20815	1,20655	—	—	—
80	1,21290	1,21090	1,20925	1,21265	1,21065	1,20900
81	1,21555	1,21355	1,21190	1,21530	1,21330	1,21165
82	1,21820	1,21620	1,21455	1,21795	1,21595	1,21430
83	1,22090	1,21890	1,21720	1,22060	1,21865	1,21695
84	1,22355	1,22155	1,21990	1,22330	1,22130	1,21965
85	1,22620	1,22420	1,22255	1,22595	1,22395	1,22230
86	1,22885	1,22690	1,22520	1,22860	1,22660	1,22495
87	1,23150	1,22955	1,22790	1,23125	1,22930	1,22760
88	1,23415	1,23220	1,23055	1,23390	1,23195	1,23025
89	1,23680	1,23490	1,23320	1,23655	1,23460	1,23295
90	1,23950	1,23755	1,23585	1,23920	1,23725	1,23560
91	1,24210	1,24020	1,23850	1,24185	1,23985	1,23825

Концентрация глицерина, %	Кажущийся удельный вес (на воздухе)			Истинный удельный вес (в вакууме)		
	15°/15°	20°/20°	25°/25°	15°/15°	20°/20°	25°/25°
92	1,24475	1,24280	1,24115	1,24445	1,24250	1,24085
93	1,24740	1,24545	1,24380	1,24710	1,24515	1,24350
94	1,25005	1,24810	1,24645	1,24975	1,24780	1,24615
95	1,25270	1,25075	1,24910	1,25240	1,25045	1,24880
96	1,25525	1,25330	1,25165	1,25495	1,25300	1,25140
97	1,25785	1,25585	1,25425	1,25755	1,25555	1,25395
98	1,26045	1,25845	1,25685	1,26010	1,25815	1,25655
99	1,26300	1,26105	1,25945	1,26270	1,26075	1,25910
100	1,26557	1,26362	1,26205	1,26526	1,26331	1,26170

*Температура, °С      Удельная электропроводность*

0	2,2
5,9	3,6
11,7	5,6
14,8	7,8
16,0	8,4
17,6	9,6
20,0	10,0
21,3	12,3
25,0	16,0

Ниже приводим показатели диэлектрической постоянной глицерина при частоте тока 3710 *цикл/сек* [195]

<i>Давление, атм</i>	<i>При 0°С</i>	<i>При 30°С</i>
1	49,9	42,8
500	51,0	43,9
1000	51,9	44,8
2000	53,5	46,4
4000	56,4	49,1
6000	58,9	51,6
8000	61,1	53,8
12000	—	57,6

Глицерин смешивается с водой во всех отношениях. Практически чаще всего приходится иметь дело с глицерино-водными смесями с широким диапазоном соотношения компонентов, в зависимости от чего резко меняются показатели физических свойств. В табл. 12—14 приводятся показатели удельных весов (или плотностей) глицерино-водных растворов. Как видно из табл. 12 и рис. 34, смешение глицерина с водой сопровождается контракцией. Максимальное уменьшение объема наблюдается при смешении 57 вес. ч. глице-

Плотность глицерино-водных растворов при  $t=15-30^{\circ}\text{C}$ 

Глице- рин, %					Глице- рин, %				
	15°	20°	25°	30°		15°	20°	25°	30°
0	0,99913	0,99823	0,99708	0,99568	51	1,13150	1,12905	1,12650	1,12380
1	1,00153	1,00060	0,99945	0,99800	52	1,13425	1,13180	1,12920	1,12650
2	1,00395	1,00300	1,00180	1,00035	53	1,13705	1,13455	1,13195	1,12925
3	1,00635	1,00540	1,00415	1,00270	54	1,13980	1,13730	1,13465	1,13195
4	1,00875	1,00780	1,00655	1,00505	55	1,14260	1,14005	1,13740	1,13470
5	1,01120	1,01015	1,00890	1,00735	56	1,14535	1,14280	1,14015	1,13740
6	1,01360	1,01255	1,01125	1,00970	57	1,14815	1,14555	1,14285	1,14010
7	1,01600	1,01495	1,01360	1,01205	58	1,15095	1,14830	1,14560	1,14285
8	1,01840	1,01730	1,01600	1,01440	59	1,15370	1,15105	1,14835	1,14555
9	1,02035	1,01970	1,01835	1,01670	60	1,15650	1,15380	1,15105	1,14830
10	1,02325	1,02210	1,02070	1,01905	61	1,15925	1,15655	1,15380	1,15100
11	1,02575	1,02455	1,02315	1,02150	62	1,16200	1,15930	1,15655	1,15375
12	1,02830	1,02705	1,02560	1,02395	63	1,16480	1,16205	1,15925	1,15650
13	1,03080	1,02955	1,02805	1,02640	64	1,16755	1,16475	1,16200	1,15925
14	1,03330	1,03200	1,03055	1,02885	65	1,17030	1,16750	1,16475	1,16195
15	1,03580	1,03450	1,03300	1,03130	66	1,17305	1,17025	1,16745	1,16470
16	1,03835	1,03695	1,0355	1,03370	67	1,17585	1,17300	1,17020	1,16745
17	1,04085	1,03945	1,03790	1,03615	68	1,17860	1,17575	1,17295	1,17020
18	1,04335	1,04195	1,04035	1,03860	69	1,18135	1,17850	1,17565	1,17290
19	1,04590	1,04440	1,04280	1,04105	70	1,18415	1,18125	1,17810	1,17565
20	1,04840	1,04690	1,04525	1,04350	71	1,18690	1,18395	1,18110	1,17830
21	1,05100	1,04950	1,04780	1,04600	72	1,18965	1,18670	1,18380	1,18100
22	1,05365	1,05205	1,05035	1,04850	73	1,19235	1,18940	1,18650	1,18365
23	1,05625	1,05465	1,05290	1,05100	74	1,19510	1,19215	1,18925	1,18635
24	1,05885	1,05720	1,05545	1,05350	75	1,19785	1,19485	1,19195	1,18900
25	1,06150	1,05980	1,05800	1,05605	76	1,20060	1,19760	1,19465	1,19170
26	1,06410	1,06240	1,06055	1,05855	77	1,20335	1,20030	1,19735	1,19435
27	1,06670	1,06495	1,06305	1,06105	78	1,20610	1,20305	1,20005	1,19705
28	1,06935	1,06755	1,06560	1,06355	79	1,20885	1,20575	1,20275	1,19970
29	1,07195	1,07010	1,06815	1,06605	80	1,21160	1,20850	1,20545	1,20240
30	1,07455	1,07270	1,07070	1,06855	81	1,21425	1,21115	1,20810	1,20505
31	1,07725	1,07535	1,07335	1,07120	82	1,21690	1,21380	1,21075	1,20770
32	1,07995	1,07800	1,07600	1,07380	83	1,21955	1,21650	1,21340	1,21035
33	1,08265	1,08070	1,07860	1,07645	84	1,22220	1,21915	1,21605	1,21300
34	1,08530	1,08335	1,08125	1,07905	85	1,22485	1,22180	1,21870	1,21565
35	1,08800	1,08600	1,08390	1,08165	86	1,22750	1,22445	1,22135	1,21830
36	1,09070	1,08865	1,08655	1,08430	87	1,23015	1,22710	1,22400	1,22095
37	1,09340	1,09135	1,08915	1,08690	88	1,23280	1,22975	1,22665	1,22360
38	1,09605	1,09400	1,09180	1,08955	89	1,23545	1,23245	1,22935	1,22625
39	1,09875	1,09665	1,09445	1,09215	90	1,23810	1,23510	1,23200	1,22890
40	1,10145	1,09930	1,09710	1,09475	91	1,24075	1,23770	1,23460	1,23150
41	1,10415	1,10200	1,09975	1,09740	92	1,24340	1,24035	1,23725	1,23410
42	1,10690	1,10470	1,10240	1,10005	93	1,24600	1,24300	1,23985	1,23670
43	1,10960	1,10740	1,10510	1,10265	94	1,24865	1,24560	1,24250	1,23930
44	1,11235	1,11010	1,10775	1,10530	95	1,25130	1,24825	1,24515	1,24190
45	1,11510	1,11280	1,11040	1,10795	96	1,25385	1,25080	1,24770	1,24450
46	1,11780	1,11550	1,11310	1,11055	97	1,25645	1,25335	1,25030	1,24710
47	1,1205	1,11820	1,11575	1,11320	98	1,25900	1,25590	1,25290	1,24975
48	1,12325	1,12090	1,11840	1,11580	99	1,26160	1,25850	1,25545	1,25235
49	1,12600	1,12360	1,12110	1,11845	100	1,26415	1,26108	1,25802	1,25495
50	1,12870	1,12630	1,12375	1,12110					

рина с 43 вес. ч. воды, что соответствует объемным отношениям 51,15 : 48,85.

В практике анализа глицериноводных растворов используется показатель преломления света. Коэффициенты преломления как функция концентрации глицерина в его водных растворах представлены в табл. 16.

Т а б л и ц а 14

Плотность глицерино-водных растворов при  $t = -5$  до  $-40^{\circ}\text{C}$

Глицерин, %	$-5^{\circ}$	$-10^{\circ}$	$-20^{\circ}$	$-30^{\circ}$	$-40^{\circ}$
30	1,0810	—	—	—	—
40	1,1096	1,1169	—	—	—
50	1,1387	1,1407	1,1450	—	—
60	1,1663	1,1685	1,1732	1,1787	—
66,7	1,1860	1,1889	1,1945	1,1985	1,2034
70	1,1954	1,1993	1,2038	1,2079	—
80	1,2210	1,2255	1,2305	—	—

Т а б л и ц а 15

Изменение объема смесей глицерина с водой

Содержание в 100 г раствора, вес. ч.		Объем раствора, мл		Контракция, %
глицерина	воды	расчетный	действительный	
100	0	79,240	79,240	—
90	10	81,315	80,906	0,503
80	20	83,392	82,713	0,814
70	30	85,468	84,603	1,013
60	40	87,544	86,580	1,101
50	50	89,620	88,652	1,080
40	60	91,696	90,826	0,948
30	70	93,772	93,110	0,705
20	80	95,848	95,420	0,485
10	90	97,924	97,704	0,225
0	100	100,00	100,00	—

Можно было бы ожидать, что коэффициент преломления окажется аддитивным свойством. Однако контракция при смешении двух жидкостей накладывает отпечаток на поведение этого показателя, который обычно оказывается ниже расчетного

Содержание, %		$n_D^{15}$		$\Delta n_D^{15}$
глицерина	воды	расчетное	действит.	
25	75	1,3683	1,3647	0,0036
50	50	1,4036	1,3996	0,0040
75	25	1,4389	1,4369	0,0020

Ввиду того, что расхождения между расчетными и истинными значениями как удельных весов, так и показателей

Т а б л и ц а 16

Коэффициенты преломления глицерино-водных смесей

Глицерин, %	$n_D^{15}$	$n_D^{20}$	Глицерин, %	$n_D^{15}$	$n_D^{20}$	Глицерин, %	$n_D^{15}$	$n_D^{20}$
0	1,3330	1,3330	34	1,3771	1,3761	68	1,4265	1,4249
1	1,3342	1,3342	35	1,3785	1,3774	69	1,4280	1,4264
2	1,3354	1,3353	36	1,3799	1,3787	70	1,4295	1,4279
3	1,3366	1,3364	37	1,3813	1,3801	71	1,4309	1,4294
4	1,3378	1,3376	38	1,3827	1,3814	72	1,4324	1,4309
5	1,3390	1,3388	39	1,3840	1,3828	73	1,4339	1,4324
6	1,3402	1,3400	40	1,3854	1,3841	74	1,4354	1,4339
7	1,3414	1,3412	41	1,3868	1,3855	75	1,4369	1,4353
8	1,3426	1,3424	42	1,3882	1,3868	76	1,4384	1,4368
9	1,3439	1,3436	43	1,3896	1,3882	77	1,4399	1,4383
10	1,3452	1,3448	44	1,3910	1,3895	78	1,4414	1,4398
11	1,3464	1,3460	45	1,3924	1,39 9	79	1,4429	1,4414
12	1,3477	1,3473	46	1,3938	1,3923	80	1,4444	1,4429
13	1,3490	1,3484	47	1,3952	1,3937	81	1,4460	1,4445
14	1,3503	1,3498	48	1,3966	1,3951	82	1,4475	1,4461
15	1,3516	1,3511	49	1,3981	1,3966	83	1,4490	1,4477
16	1,3529	1,3523	50	1,3996	1,3981	84	1,4505	1,4493
17	1,3542	1,3536	51	1,4010	1,3996	85	1,4520	1,4509
18	1,3555	1,3549	52	1,4024	1,4011	86	1,4535	1,4524
19	1,35568	1,3562	53	1,4039	1,4026	87	1,4550	1,4539
20	1,3581	1,3575	54	1,4054	1,4040	88	1,4565	1,4554
21	1,3594	1,3588	55	1,4069	1,4055	89	1,4580	1,4569
22	1,3607	1,3601	56	1,4084	1,4070	90	1,4595	1,4584
23	1,3620	1,3614	57	1,4099	1,4085	91	1,4610	1,4599
24	1,3633	1,3627	58	1,4114	1,4100	92	1,4625	1,4614
25	1,3647	1,3640	59	1,4129	1,4115	93	1,4640	1,4629
26	1,3660	1,3654	60	1,4144	1,4130	94	1,4655	1,4644
27	1,3674	1,3667	61	1,4160	1,4145	95	1,4670	1,4660
28	1,3687	1,3680	62	1,4175	1,4160	96	1,4684	1,4675
29	1,3701	1,3694	63	1,4190	1,4175	97	1,4698	1,4691
30	1,3715	1,3707	64	1,4205	1,4190	98	1,4712	1,4707
31	1,3729	1,3720	65	1,4220	1,4204	99	1,4728	1,4724
32	1,3743	1,3734	66	1,4235	1,4219	100	1,4742	1,4740
33	1,3757	1,3747	67	1,4250	1,4234			

преломления глицерино-водных растворов незначительны, эти данные используются в аналитической практике для при-

ближенного определения содержания глицерина в его водных растворах. Для этой цели, однако, совершенно не подходят показатели вязкости глицерино-водных смесей (табл. 17—21).

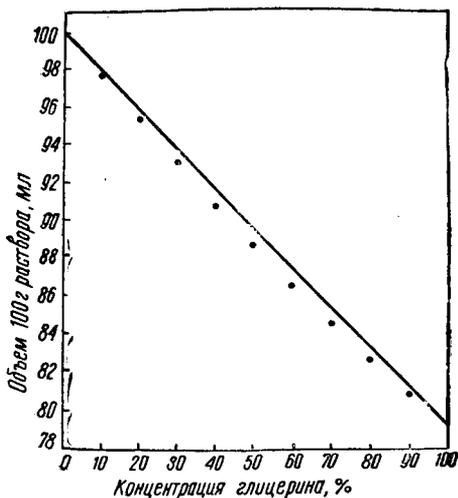


Рис. 34. Контракция глицериноводных растворов.  
Сплошная линия — расчетный объем по правилу аддитивности; точками показан фактический объем.

Так, вязкость глицерино-водных смесей по вискозиметру Оствальда следующая.

Глицерин, %	Коэффициент вязкости	Глицерин, %	Коэффициент вязкости
0	1,0000	60	7,0716
10	1,3137	70	14,2094
20	1,7197	80	48,1632
30	2,5340	90	81,0256
40	3,6451	100	777,5382
50	5,4108	—	—

В табл. 22 приведены показатели температур замерзания глицерино-водных растворов. На основе этой таблицы нами построен график (рис. 35) с целью получения характерной кривой «состав—свойство». Сингулярных точек не обнаружено. По-видимому, при замерзании глицерино-водных смесей образуется эвтектика.

В табл. 23—25 даны температуры кипения глицерина и его водных растворов. Ниже приводим сведения о влиянии примеси воды (0—5%) на температуру кипения глицерина.

Вода, %	Т. кипения, °С	Вода, %	Т. кипения, °С
0	290	2,5	185—186
0,05	283—284	3,0	178—179
0,5	243—244	3,5	171—172
1,0	224—225	4,0	167—168
1,5	207—208	4,5	163—164
2,0	195—196	5,0	160—161

Результаты исследований упругости паров глицерина при различных температурах отражены в табл. 26 и 27, показана

Таблица 17

**Вязкость глицерино-водных растворов  
(при 24°C) по Энглеру**

Глицерин, %	°E	Глицерин, %	°E
70	2,61	86	10,00
71	2,75	87	11,30
72	2,95	88	12,85
73	3,15	89	14,70
74	3,40	90	17,00
75	3,65	91	20,00
76	3,95	92	23,50
77	4,28	93	27,65
78	4,62	94	32,35
79	5,00	95	38,00
80	5,40	96	45,00
81	5,90	97	59,75
82	6,50	98	64,75
83	7,20	99	77,00
84	7,90	100	105,00
85	8,90		

тели теплового расширения глицерино-водных растворов — в табл. 28. О теплоемкости жидкого и кристаллического глицерина дают представление табл. 29 и 30. Показатели теплоемкости глицерино-водных растворов следующие.

Глицерин, %	Теплоемкость	Глицерин, %	Теплоемкость
6,2	0,8233	16,4	0,7313
8,0	0,7841	55,5	0,6039
8,1	0,7488	87,0	0,4969

Молярная теплота растворения глицерина такова.

<i>Мол. отношение воды к глицерину</i>	<i>Вода, %</i>	<i>Мол. теплота растворения</i>
0,000	0,00	1381
0,164	3,11	1329
0,304	5,62	1261
0,684	11,81	1140
1,633	24,21	962
2,866	35,93	788
3,711	42,07	705
4,564	47,17	615

Таблица 18

Вязкость глицерино-водных смесей (в сантипуазах)  
при температурах от 0 до 100°C

Глице- рин, %	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
0	1,792	1,308	1,005	0,801	0,656	0,549	0,469	0,406	0,356	0,316	0,284
10	2,44	1,74	1,31	1,03	0,826	0,680	0,575	0,500	—	—	—
20	3,44	2,41	1,76	1,35	1,07	0,879	0,731	0,635	—	—	—
30	5,14	3,49	2,50	1,87	1,46	1,16	0,956	0,816	0,690	—	—
40	8,25	5,37	3,72	2,72	2,07	1,62	1,30	1,09	0,958	0,763	0,668
50	14,6	9,01	6,00	4,21	3,10	2,37	1,86	1,53	1,25	1,05	0,910
60	29,9	17,4	10,8	7,19	5,08	3,76	2,85	2,29	1,84	1,52	1,28
65	45,7	25,3	15,2	9,85	6,80	4,89	3,66	2,91	2,28	1,86	1,55
67	55,5	29,9	17,7	11,3	7,73	5,50	4,09	3,23	2,50	2,03	1,68
70	76,0	38,8	22,5	14,1	9,40	6,61	4,86	3,78	2,90	2,34	1,93
75	132	65,2	35,5	21,2	13,6	9,25	6,61	5,01	3,80	3,00	2,43
80	255	116	60,1	33,9	20,8	13,6	9,42	6,94	5,13	4,03	3,18
85	540	223	109	58,0	33,5	21,2	14,2	10,0	7,28	5,52	4,24
90	1310	498	219	109	60,0	35,5	22,5	15,5	11,0	7,93	6,00
91	1590	592	259	126	68,1	39,8	25,1	17,1	11,9	8,62	6,40
92	1950	729	310	147	78,3	44,8	28,0	19,0	13,1	9,46	6,82
93	2400	860	367	172	89,0	51,5	31,6	21,2	14,4	10,3	7,54
94	2930	1040	437	202	105	58,4	35,4	23,6	15,8	11,2	8,19
95	3690	1270	523	237	121	67,0	39,9	26,4	17,5	12,4	9,08
96	4600	1585	624	281	142	77,8	45,4	29,7	19,6	13,6	10,1
97	5770	1950	765	340	166	88,9	51,9	33,6	21,9	15,1	10,9
98	7370	2460	939	404	196	104,0	59,8	38,5	24,8	17,0	12,2
99	9420	3090	1150	500	235	122,0	69,1	43,6	27,8	19,0	13,2
100	12070	3900	1412	612	284	142,0	81,3	50,6	31,9	21,3	14,8

Кроме воды, глицерин смешивается во всех отношениях с такими резко выраженными полярными растворителями, как метанол и этанол, хорошо растворяется в ацетоне, в меньшей мере — в этилацетате (9 г на 100 г), слабо — в эфире (0,25 г на 100 г). Он растворяется в смесях спирта с хлороформом (1:1) и спирта с эфиром (2:1) и не раст-

Вязкость глицерино-водных смесей (в сантипуазах)  
при 20—30°C

Глицерин, %	20°	22,5°	25°	27,5°	30°
0	1,005	—	0,893	—	0,800
1	1,029	—	0,912	—	0,817
2	1,055	—	0,935	—	0,836
3	1,083	—	0,959	—	0,856
4	1,112	—	0,984	—	0,877
5	1,143	—	1,010	—	0,900
6	1,175	—	1,037	—	0,924
7	1,207	—	1,064	—	0,948
8	1,239	—	1,092	—	0,972
9	1,274	—	1,121	—	0,997
10	1,311	—	1,153	—	1,024
11	1,350	—	1,186	—	1,052
12	1,390	—	1,221	—	1,082
13	1,431	—	1,256	—	1,112
14	1,473	—	1,292	—	1,143
15	1,517	—	1,331	—	1,174
16	1,565	—	1,370	—	1,207
17	1,614	—	1,411	—	1,244
18	1,664	—	1,453	—	1,281
19	1,715	—	1,495	—	1,320
20	1,769	—	1,542	—	1,360
21	1,829	—	1,592	—	1,403
22	1,892	—	1,644	—	1,447
23	1,957	—	1,699	—	1,494
24	2,025	—	1,754	—	1,541
25	2,095	—	1,810	—	1,590
26	2,167	—	1,870	—	1,641
27	2,242	—	1,934	—	1,695
28	2,324	—	2,008	—	1,752
29	2,410	—	2,082	—	1,812
30	2,501	—	2,157	—	1,876
31	2,597	—	2,235	—	1,942
32	2,700	—	2,318	—	2,012
33	2,809	—	2,407	—	2,088
34	2,921	—	2,502	—	2,167
35	3,040	—	2,600	—	2,249
36	3,169	—	2,706	—	2,335
37	3,300	—	2,817	—	2,427
38	3,440	—	2,932	—	2,523
39	3,593	—	3,052	—	2,624
40	3,750	—	3,181	—	2,731
41	3,917	—	3,319	—	2,845
42	4,106	—	3,466	—	2,966
43	4,307	—	3,624	—	3,094
44	4,509	—	3,787	—	3,231
45	4,715	—	3,967	—	3,380

Глицерин, %	20°	22,5°	25°	27,5°	30°
46	4,952	—	4,165	—	3,540
47	5,206	—	4,367	—	3,706
48	5,465	—	4,571	—	3,873
49	5,730	—	4,787	—	4,051
50	6,050	—	5,041	—	4,247
51	6,396	—	5,319	—	4,467
52	6,764	—	5,597	—	4,709
53	7,158	—	5,910	—	4,957
54	7,562	—	6,230	—	5,210
55	7,997	7,247	6,582	—	5,494
56	8,482	7,676	6,963	—	5,816
57	9,018	8,147	7,394	—	6,148
58	9,586	8,652	7,830	7,124	6,495
59	10,25	9,226	8,312	7,552	6,870
60	10,96	9,83	8,823	8,015	7,312
61	11,71	10,54	9,428	8,544	7,740
62	12,52	11,26	10,11	9,107	8,260
63	13,43	12,04	10,83	9,73	8,812
64	14,42	12,90	11,57	10,38	9,886
65	15,54	13,80	12,36	11,10	10,02
66	16,73	14,84	13,22	11,88	10,67
67	17,96	15,92	14,18	12,72	11,45
68	19,40	17,19	15,33	13,64	12,33
69	21,07	18,66	16,62	14,66	13,27
70	22,94	20,23	17,96	15,96	14,32
71	25,17	21,97	19,53	17,38	15,56
72	27,56	24,01	21,29	18,89	16,88
73	30,21	26,41	23,28	20,53	18,34
74	33,04	28,96	25,46	22,34	19,93
75	36,46	31,62	27,73	24,47	21,68
76	40,19	34,87	30,56	26,84	23,60
77	44,53	38,50	33,58	29,59	25,90
78	49,57	42,65	37,18	32,58	28,68
79	55,47	47,53	41,16	36,06	31,62
80	62,00	52,77	45,86	40,00	34,92
81	69,3	58,74	51,02	44,15	38,56
82	77,9	66,1	59,90	49,30	42,92
83	87,9	74,5	64,2	55,10	47,90
84	99,6	84,3	72,2	62,00	53,63
85	112,9	95,5	81,5	70,2	60,05
86	129,6	109,1	92,6	79,0	68,1
87	150,4	126,6	106,1	90,5	77,5
88	174,5	145,7	122,6	104,0	88,0
89	201,4	169,1	141,8	119,1	104,1
90	234,6	194,6	163,6	137,3	115,3
91	278,4	227,0	189,3	158,8	134,4
92	328,4	267,9	221,8	185,6	156,5
92,5	356,2	292,5	241,2	201,2	169,3
93	387,7	318,6	262,9	217,7	182,8

Глицерин, %	20°	22,5	25°	27,5	30°
93,5	421,3	344,8	285,7	237,0	196,2
94	457,7	374,0	308,7	255,8	212,0
94,5	498,5	406,0	335,6	278,2	229,0
95	545,0	443,8	366,0	301,8	248,8
95,5	601,0	495,0	397,8	327,5	271,4
96	661,0	532,0	435,0	357,6	296,7
96,5	731,0	584,0	476,8	391,5	324,3
97	805,0	645,0	522,9	428,4	354,0
97,5	885,0	713,0	571,0	470,0	387,4
98	974,0	781,0	629,0	514,4	424,0
98,5	1080	867,0	698,0	567,0	465,3
99	1197	957,0	775,0	629,0	511,0
95,5	1337	1065	856,0	694,0	564,0
100	1499	1186	945,0	764,0	624,0

Таблица 20

**Вязкость глицерино-водных смесей (в пуазах)  
при температуре ниже 0°С**

Глицерин, %	- 5°	- 10°	- 20°	- 30°	- 40°
30	6,5	—	—	—	—
40	10,3	14,4	—	—	—
50	18,8	24,4	48,1	—	—
60	41,6	59,1	108,0	244,0	—
66,7	74,7	113,0	289,0	631,0	1398,0
70	110,0	151,0	394,0	1046,0	—
80	419,0	683,0	1600,0	—	—

Таблица 21

**Вязкость переохлажденного глицерина**

Глицерин + 0,5% воды		Безводный глицерин	
Темпера- тура, °С	Вязкость, пуаз	Темпера- тура, °С	Вязкость, пуаз
-40,9	45000	-42,0	67100
-37,0	22000	-41,8	63000
-34,0	10600	-36,3	21700
-30,0	5220	-36,0	20500
-26,0	2830	-28,9	5360
-13,9	467	-25,0	2600
- 6,1	142	-20,0	1340
- 6,0	137	-19,5	1230
+ 1,7	62,4	-15,4	665
+ 1,8	56,5	-10,8	357
+ 2,0	53,8	- 4,2	148.
+ 6,3	34,4		
+ 9,1	26,7		
+ 9,2	26,0		
+12,8	18,4		

воряется в малополярных или совсем неполярных растворителях (бензин, бензол, хлороформ, сероуглерод).

Показатели растворимости глицерина в жирных кислотах, глицеридах и маслах приведены в табл. 31 [202].

Таблица 22

Температура замерзания глицерино-водных смесей

Глицерин %		Вода, %		Температура замерзания, С°	Глицерин, %		Вода %		Температура замерзания, С°
весовой	молярный	весовой	молярный		весовой	молярный	весовой	молярный	
0	0	100	100	0	55	19,30	45	80,70	-28,0
5	1,01	95	98,99	-0,6	60	22,69	40	77,31	-34,7
10	2,11	90	97,89	-1,6	65	26,64	35	73,36	-43,0
15	3,34	85	96,66	-3,1	66,7	28,16	33,3	71,84	-46,5
20	4,68	80	95,32	-4,8	70	31,34	30	68,66	-38,9
25	6,13	75	93,87	-7,0	75	36,98	25	63,02	-29,8
30	7,73	70	92,27	-9,5	80	43,92	20	56,08	-20,3
33,3	8,83	66,7	91,17	-12,0	85	52,59	15	47,41	-10,5
35	9,52	65	90,48	-12,2	90	63,75	10	36,25	-1,6
40	11,54	60	88,46	-15,4	95	78,79	5	21,21	+7,7
45	13,79	55	86,21	-18,8	100	100,0	0	0	+17,0
50	16,35	50	83,65	-23,0					

Таблица 23

Температура кипения (°С) глицерина при различных давлениях мм рт. ст.

Давление	Т. кипения	Давление	Т. кипения
800	292,01	60	208,40
760	290,00	50	203,62
700	286,79	40	197,96
600	280,91	30	190,87
500	274,23	20	181,34
400	266,20	15	174,86
300	256,32	10	166,11
200	243,16	8	161,49
100	222,41	6	155,69
90	219,44	5	142,03
80	216,17	4	137,87
70	212,52		

В свою очередь, глицерин служит растворителем для многих органических и неорганических соединений (табл. 32). Растворимость поваренной соли в глицерино-водных смесях показана ниже.

Глицерин, %	NaCl в 100 г раствора	Глицерин, %	NaCl в 100 г раствора
10,45	24,5	60,1	14,3
20,30	22,5	69,9	12,2
30,45	20,5	75,83	11,1
40,15	18,4	86,22	9,4
50,82	16,2	95,64	8,1

Таблица 24

**Зависимость температуры кипения (°C) глицерино-водных растворов от давления**

Глицерин, %	Давление, мм рт. ст.						
	40	100	150	200	250	300	350
0	34,0	51,6	60,1	66,4	71,6	75,9	79,6
10	34,4	52,1	60,7	67,0	72,3	76,6	80,3
20	34,9	52,7	61,3	67,7	73,0	77,3	81,1
30	35,5	53,4	62,1	68,6	73,8	78,2	82,0
40	36,4	54,4	63,1	69,5	74,9	79,3	83,1
50	37,5	55,7	64,5	71,1	76,4	80,9	84,8
60	39,5	58,0	66,9	73,5	79,0	83,3	87,4
70	43,0	61,7	70,8	77,6	83,1	87,7	91,7
80	49,1	68,2	77,4	84,3	90,0	94,6	98,7
90	59,5	80,2	90,3	97,7	103,9	109,1	113,5
100	210,0	227,5	238,6	246,8	253,6	259,2	264,3

Глицерин, %	Давление, мм рт. ст.							
	400	450	500	550	600	650	700	760
0	82,9	85,9	88,7	91,2	93,5	95,7	97,7	100,0
10	83,7	86,7	89,5	92,0	94,3	96,6	98,6	100,9
20	84,4	87,5	90,3	92,9	95,2	97,4	99,5	101,8
30	85,3	88,4	91,3	93,8	96,2	98,4	100,4	102,8
40	86,4	89,5	92,4	95,0	97,3	99,6	101,7	104,0
50	88,2	91,3	94,2	96,8	99,2	101,5	103,6	106,0
60	90,9	94,1	97,0	99,7	102,1	104,4	106,6	109,0
70	95,2	98,4	101,4	104,1	106,6	109,9	111,1	113,6
80	102,3	105,6	108,7	111,4	113,9	116,3	118,5	121,0
90	117,4	121,0	124,4	127,4	130,2	132,8	135,2	138,0
100	268,2	272,1	275,4	278,8	281,3	284,6	287,1	290,0

Из органических соединений в глицерине растворяются бензойная, щавелевая и салициловая кислоты, сахароза, фенол, некоторые простые эфиры глицерина (моно- и диметильный, монофениловый и др.), многие алкалоиды.

Температура кипения (°С) глицерино-водных растворов, насыщенных поваренной солью

Глицерин, %	Давление, мм рт. ст.					
	92	149	234	355	526	760
0	56,5	66,8	77,7	87,7	98,2	108,7
10	56,1	66,6	77,3	87,9	98,5	109,1
20	57,0	67,6	78,1	88,7	99,2	109,8
30	58,2	68,6	79,3	89,9	100,5	111,1
40	59,4	70,0	80,6	91,2	101,8	112,5
50	60,6	71,3	82,0	92,8	103,5	114,2
60	62,6	73,4	84,2	95,0	106,0	116,8
70	65,7	76,6	87,7	98,7	109,8	120,9
80	71,7	83,1	94,5	106,0	117,6	129,0
90	87,2	98,9	111,6	124,4	137,1	149,8
95,64	105,8	120,5	135,2	149,9	164,7	179,3

Таблица 26

Упругость паров чистого глицерина при различных температурах

Температура, °С	Упругость паров, мм	Температура, °С	Упругость паров, мм	Температура, °С	Упругость паров, мм
290	760	170	12,1	100	0,195
263	400	167,2	10,0	90	0,093
240	200	160	7,4	80	0,041
220,1	100	153,8	5,0	70	0,017
208	60	150	4,3	60	0,0067
200	46	140	2,43	50	0,0025
198	40	130	1,35		
190	30,3	125	1,00		
182,2	20	120	0,74		
180	19,3	110	0,385		

### В. Химические свойства глицерина

Все три гидроксильные группы — две, занимающих концевые ( $\alpha$  и  $\alpha'$ ), и одна — среднее ( $\beta$ ) положение, — обладают функциональными спиртовыми свойствами, причем  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -гидроксильные группы более реакционноспособны, чем  $\beta$ -гидроксил.

Водородные атомы гидроксильных групп способны замещаться атомами металлов; другими словами, глицерин обладает свойствами трехосновной, однако весьма слабой кислоты.

## Состав паров и парциальное давление глицерина в равновесии с его раствором

Давление, мм	Температура, °С							
	50	60	70	80	90	100	110	120
760 в							0,072	0,236
760 п							0,1071	0,3517
660 в						0,023	0,107	0,310
660 п						0,0297	0,1383	0,4014
560 в						0,047	0,165	0,412
560 п						0,0515	0,1811	0,4530
460 в					0,012	0,095	0,245	0,552
460 п					0,0108	0,0856	0,2210	0,4991
360 в					0,037	0,167	0,352	0,759
360 п					0,0261	0,1178	0,2488	0,5380
260 в				0,029	0,097	0,272	0,545	1,130
260 п				0,0148	0,0494	0,1387	0,2785	0,5802
160 в			0,025	0,074	0,234	0,543	0,996	1,960
160 п			0,0078	0,0232	0,0784	0,1708	0,3144	0,6235
60 в	0,014	0,033	0,103	0,285	0,707	1,525	3,160	5,455
60 п	0,0016	0,0039	0,0121	0,0335	0,0835	0,1813	0,3807	0,6699

Давление, мм	Температура, °С							
	130	140	150	160	170	180	190	200
760 в	0,560	1,130	2,135	3,865	6,74	10,63	15,82	22,98
760 п	0,8366	1,696	3,231	5,933	10,60	17,20	26,96	41,93
660 в	0,693	1,380	2,620	4,710	7,81	12,14	18,00	25,91
660 п	0,9001	1,802	3,456	6,323	10,76	17,39	27,18	42,27
560 в	0,863	1,695	3,190	5,635	9,16	14,13	20,84	29,53
560 п	0,9523	1,883	3,588	6,468	10,84	17,58	27,44	42,44
460 в	1,122	2,140	4,020	6,860	11,10	17,00	24,68	34,39
460 п	1,0192	1,960	3,740	6,536	10,98	17,73	27,72	42,79

Константа диссоциации глицерина на первой ее ступени равна  $K'_{\text{дис.}} = 7 \cdot 10^{-15}$  [203].

Солеобразные соединения глицерина с металлами по химической природе могут именоваться алкоголятами, в частности, носят название глицератов.

Продолжение табл. 27

Давле- нис, мм	Температура, С°							
	130	140	150	160	170	180	190	200
360								
в	1,530	2,890	5,230	8,79	14,12	21,26	30,31	41,06
п	1,0913	2,084	3,846	6,664	11,22	18,07	28,24	43,19
260								
в	2,180	4,165	7,23	12,19	18,95	27,90	38,63	50,91
п	1,1290	2,193	3,906	6,876	11,376	18,30	28,51	43,87
160								
в	3,800	6,75	11,67	19,00	28,41	40,34	53,36	66,40
п	1,2273	2,235	4,032	7,022	11,53	18,70	29,27	44,62
60								
в	10,33	17,39	27,36	41,64	56,23	70,39	83,82	94,18
п	1,3228	2,374	4,119	7,351	12,054	19,05	30,21	45,60

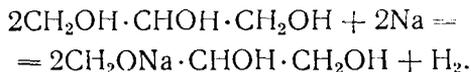
Примечание. в — весовой процент глицерина в парах; п — парциальное давление глицерина в парах.

Таблица 28

Тепловое расширение глицерино-водных растворов, мм

Темпе- ратура, С	Глицерин, %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
10	10010	10020	10025	10030	10034	10038	10042	10043	10045	10045
20	10030	10045	10058	10067	10076	10084	10091	10092	10095	10090
30	10059	10078	10097	10111	10124	10133	10143	10144	10148	10140
40	10095	10117	10143	10160	10175	10184	10195	10197	10202	10190
50	10137	10160	10193	10211	10229	10237	10246	10249	10255	10240
60	10188	10214	10247	10266	10285	10295	10304	10305	10311	10295
70	10245	10271	10302	10325	10343	10353	10362	10364	10367	10350
80	10307	10355	10365	10385	10404	10412	10421	10425	10424	10410
90	10372	10402	10431	10450	10467	10473	10481	10485	10481	10470
100	10441	10475	10502	10518	10534	10540	10547	10550	10592	10526

Глицераты щелочных металлов образуются при нагревании глицерина с калием или натрием:



Однако реакция обычно не доходит до конца, так как кусочки металла обволакиваются глицератом и перестают далее реагировать.

Таблица 29

Теплоёмкость жидкого глицерина

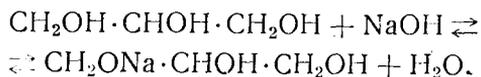
Температура, °C	Теплоёмкость	Температура, °C	Теплоёмкость	Температура, °C	Теплоёмкость
-202,8	0,1116	-151,0	0,1708	-77,4	0,4578
-200,5	0,1148	-149,4	0,1730	-72,0	0,4615
-199,1	0,1166	-137,1	0,1834	-69,3	0,4633
-195,7	0,1204	-128,1	0,1917	-66,6	0,4661
-189,7	0,1270	-119,9	0,2032	-54,3	0,4775
-186,4	0,1325	-112,7	0,2111	-45,9	0,4874
-185,6	0,1335	-108,0	0,2181	-32,9	0,5026
-180,7	0,1403	-105,1	0,2222	-15,1	0,5218
-179,1	0,1420	-99,6	0,2338	+ 2,4	0,5431
-171,0	0,1522	-93,2	0,2467	9,2	0,5537
-168,9	0,1542	-85,6	0,4325	18,4	0,5658
-161,8	0,1616	-81,4	0,4503	26,4	0,5795
-157,7	7,1644	-80,4	0,4556		

Таблица 30

Теплоёмкость кристаллического глицерина

Температура, °C	Теплоёмкость	Температура, °C	Теплоёмкость	Температура, °C	Теплоёмкость
-203,1	0,1087	-192,3	0,1223	-182,3	0,1321
-202,7	0,1091	-191,6	0,1234	-180,4	0,1374
-201,7	0,1106	-189,9	0,1249	-179,1	0,1399
-196,9	0,1150	-187,1	0,1289	-174,9	0,1453
-196,8	0,1154	-187,0	0,1291	-168,3	0,1524
-157,3	0,1632	-89,5	0,2290	-46,3	0,2622
-145,2	0,1742	-79,3	0,2390	-27,7	0,2922
-134,9	0,1846	-68,9	0,2487	-23,7	0,2944
-124,3	0,1945	-67,9	0,2493	-13,3	0,3095
-111,2	0,2081	-57,4	0,2599	-3,1	0,3232
-99,4	0,2193	-54,9	0,2618	+ 7,0	0,3778

При температуре 120—145° глицерин взаимодействует непосредственно с сухой щелочью тоже с образованием глицерата:



Повышенная температура необходима для непрерывного отвода паров воды из реакционной смеси, чтобы реакция шла только в направлении образования глицерата.

Легче всего она протекает при взаимодействии глицерина с этилатом натрия при нагревании, исключая возможность прохождения реакции в обратном направлении:

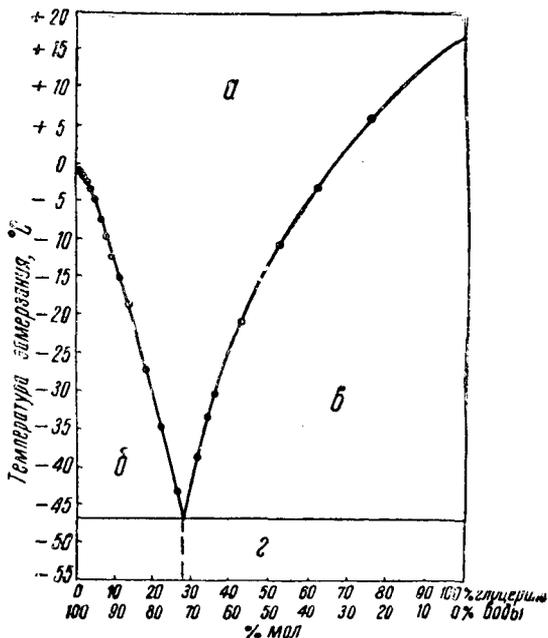
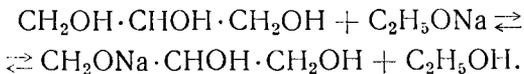


Рис. 35. Диаграмма „состав — свойство“ глицериноводных растворов.

*а* — область жидких глицериноводных растворов, *б* — лед + глицериноводный раствор, *в* — твердый глицерин + глицериноводный раствор, *z* — эвтектика.



Труднее приготовить дунатриевую соль глицерина. Так, при нагревании мононатриевого глицерата с алкогольатом натрия в эквимолекулярных отношениях в присутствии избытка абсолютного спирта с последующим выпариванием спирта в струе водорода при 180° С и выше удастся получить  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}_2$ . С калием эта реакция не идет даже при такой температуре [194, стр. 171].

Мононатриевый глицерат — белое кристаллическое вещество. Легко разлагается водой, растворим в горячем спирте и этилацетате, не растворяется в бензине, бензоле, хлороформе и эфире. Применяется в органическом синтезе.

Т а б л и ц а 31

**Растворимость глицерина в жирных кислотах и их производных, % к растворителю**

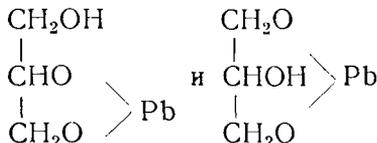
Растворитель	Температура, °С	
	180	200
Кислоты		
стеариновая	5,1	7,0
олеиновая	5,8	7,9
пальмитиновая	7,6	9,6
миристиновая	11,7	16,5
лауриновая	23,0	31,4
каприловая	∞	—
1-Моностеарин	32,7	—
1-Монолаурин	∞	—
Тристеарин	0,9	1,2
Трилаурин	1,2	1,6
Трикаприлин	3,6	6,0
Рафинированное масло		
арахиса	0,9	1,2
кокосовое	1,3	1,6

Из глицератов других металлов назовем глицераты кальция и свинца. Глицерат кальция  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO} - \text{CH}_2\text{O}$  по-

Ca

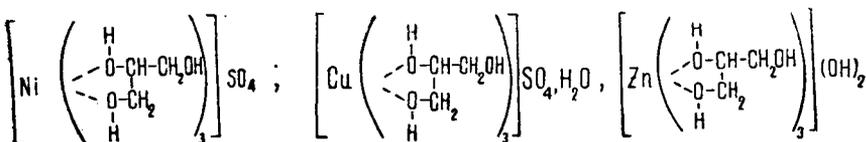
лучается при взаимодействии глицерина с окисью кальция. Он гигроскопичен, хорошо абсорбирует углекислый газ.

При непосредственном действии глицерина на окись свинца образуется глицерат свинца, причем возникают две изомерные формы этого соединения:



Глицерат свинца применяется в производстве замазкок.

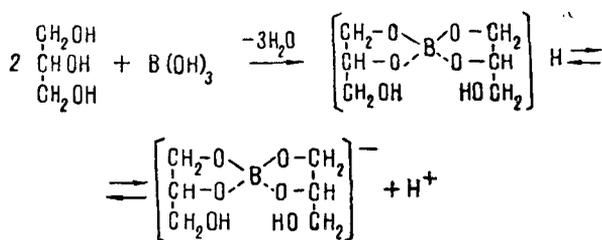
Со многими металлами, их солями и гидроокисями глицерин образует комплексные соединения, — глицеринаты. Это соли никеля, меди, цинка и др.:



Т а б л и ц а  
Растворимость неорганических веществ в глицерине

Вещество	Раствори- мость, г/100 г	Вещество	Раствори- мость, г/100 г
Аммоний		КА1-квасцы	40,0
углекислый	20,0	Магний олеино-	
хлористый	20,0	вокислый	0,94
Барий хлористый	9,73	Медь	
Железо		уксуснокислая	10,0
молочнокислое	16,0	сернокислая	30,0
сернокислое	25,0	Натрий	
олеиновокислое	0,71	двууглекислый	8,06
Йод	2,0	углекислый	
Калий		кристаллический	98,3
мышьяковокислый	50,5	борнокислый	60,0
бромистый	25,0	хлорноватокислый	20,0
хлористый	3,7	сернокислый	8,1
хлорноватокислый	3,5	пирофосфорнокис-	
цианистый	32,0	лый	9,6
йодистый	39,72	Ртуть	
йодноватокислый	1,9	двухлористая	7,5
Кальций		однохлористая	7,5
сернистый	5,0	цианистая	27,0
сернокислый	5,17	Свинец	
олеиновокислый	1,18	уксуснокислый	10,0
Гидроокись кальция	1,3	сернокислый	30,3
Камень рвотный	5,5	Сера	0,1
Кислота		Фосфор	0,25
борная	11,0	Цинк	
мышьяковая	20,0	хлористый	50,0
мышьяковистая	20,0	йодистый	40,0
		сернокислый	35,2
		валериановокис-	
		лый	0,336

Из других комплексных соединений, образующихся с участием глицерина, отметим глицеринборную кислоту, обладающую свойствами сильной кислоты. Это обусловлено смещением протона во внешнюю сферу комплекса.



По-видимому, комплексной солью является и стеклообразный продукт взаимодействия буры с глицерином  $\text{MeBO}_2$ ,  $2 \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ .

Растворимость многих глицератов и глицеринатов в глицерине обуславливает высокую зольность технического глицерина и трудность получения очень чистого глицерина.

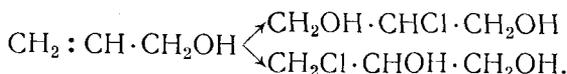
Для глицерина, как и вообще для спиртов, наиболее характерна реакция образования сложных эфиров как с неорганическими, так и с органическими кислотами. Простейшие из них — эфиры с галоидоводородными кислотами — так называемые галоидгидрины.

$\alpha$ -Монохлоргидрин глицерина получается при обработке глицерина сухим хлористоводородным газом:

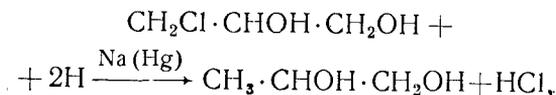


Одновременно в меньших количествах образуется  $\beta$ -монохлоргидрин и дихлоргидрин.

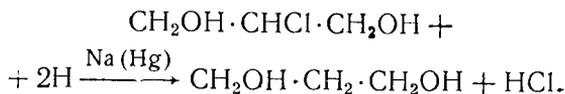
$\beta$ -Монохлоргидрин получается из аллилового спирта с одновременным образованием небольших количеств  $\alpha$ -монохлоргидрина под действием хлорноватистой кислоты:



Строение двух изомерных монохлоргидринов устанавливается восстановлением их амальгамой натрия; при этом  $\alpha$ -хлоргидрин превращается в 1,2-пропандиол:

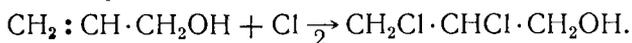


а  $\beta$ -хлоргидрин — в 1,3-пропандиол:



Оба хлоргидрина — вязкие бесцветные жидкости. Для  $\alpha$ -хлоргидрина  $d_{25}^{25} = 1,320$ ;  $n_D^{25} = 1,4781$ ; т. кип.  $139^\circ$  (18 мм); для  $\beta$ -изомера  $d_4^0 = 1,328$ ; т. кип.  $146^\circ\text{C}$  (18 мм).

Из двух возможных изомерных дихлоргидринов  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -изомер  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  образуется в качестве побочного продукта при синтезе  $\alpha$ -монохлоргидрина действием  $\text{HCl}$  на глицерин, а  $\alpha$ ,  $\beta$ -изомер — при действии хлора на аллиловый спирт:



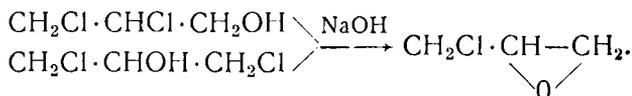
Для первого из них  $d_{25}^{25} = 1,359$ ;  $n_D^{25} = 1,4790$ ; т. кип.  $175^\circ$  (760 мм.); для второго —  $d_4^{11,5} = 1,368$ ; т. кип.  $183^\circ$  (760 мм).

Так же получают бромгидрины, физические показатели которых следующие.

Гидрин	Уд. вес.	Т. кип., $^\circ\text{C}$
$\alpha$ -Бромгидрин	1,717 ( $4^\circ\text{C}$ )	138 (17 мм)
$\alpha$ , $\alpha'$ -Дибромгидрин	2,110 ( $18^\circ$ )	124 (38 мм)
$\alpha$ , $\beta$ -Дибромгидрин	2,168 ( $0^\circ$ )	229 (760 мм)

Образование трихлор- и трибромпроизводных, которые правильнее называть 1, 2, 3-трихлор- или трибромпропанами, описано нами ранее в разделе синтеза глицерина.

Оба дихлоргидрина в результате дегидрогалогенирования превращаются в циклический ангидрид  $\alpha$ -монохлоргидрина, так называемый эпихлоргидрин:



Так же из дибромгидринов получается эпибромгидрин. Эти соединения широко применяются в синтезе производных глицерина.

Эпихлоргидрин — бесцветная жидкость;  $d_{25}^{25} = 1,18$ ; т. пл. —  $25,6^\circ\text{C}$ , т. кип.  $115\text{—}117^\circ$ . Т. кип. эпибромгидрина  $134\text{—}136^\circ\text{C}$ .

Йодгидрины образуются при замещении хлора в хлоргидринах на йод под действием йодистого натрия: в случае моногалогидпроизводных реакция протекает в темноте при  $30\text{—}35^\circ\text{C}$ , а дийодпроизводных — при  $130\text{—}140^\circ\text{C}$ .

Из фторпроизводных глицерина получены хлорфторгидрин  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{F}$  в результате реакции безводного

фтористого водорода с эпихлоргидрином;  $d_{20}^{20} = 1,300$ ;  $n_D^{20} = 1,4360$ , т. кип.  $153-156^\circ\text{C}$ ; дифторгидрин



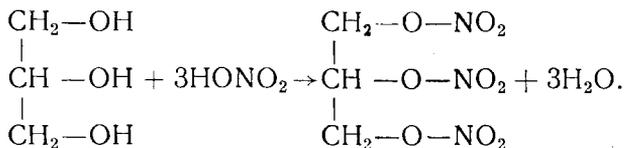
прозрачная жидкость,  $d_{20}^{20} = 1,244$ ;  $n_D^{20} = 1,382$ ; т. кип.  $58-60^\circ\text{C}$  (40 мм); и эпифторгидрин  $\text{СН}_2\text{F} \cdot \text{СН} - \underset{\text{O}}{\text{СН}_2}$ ,

ная жидкость со слабым эфирным запахом, образующаяся при действии едкого кали на хлорфторгидрин;  $d_{20}^{20} = 1,090$ ,  $n_D^{20} = 1,373$ , т. кип.  $85-86^\circ\text{C}$ .

Таким образом, глицерин, как трехатомный спирт, образует моно- и дигалоидгидрины и 1,2,3-галоидпропаны, которые могут рассматриваться как моно-, ди- и триэфиры галоидводородных кислот. Так же ведет себя глицерин и по отношению к другим минеральным кислотам, в частности, к азотной, серной и фосфорной.

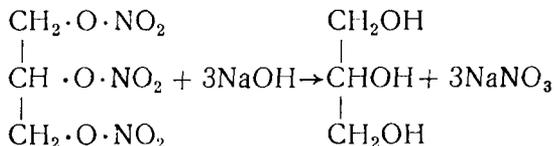
Сложные эфиры глицерина с азотной кислотой играют важную роль в народном хозяйстве. Их получают действием дымящейся азотной кислоты на 99%-ный глицерин в присутствии крепкой серной кислоты как водоотнимающего агента. Применяемая для этой цели смесь азотной и серной кислот называется нитрующей.

Конечный продукт нитрования — тринитроглицерин или, как его проще называют, «нитроглицерин». Его образование идет по уравнению

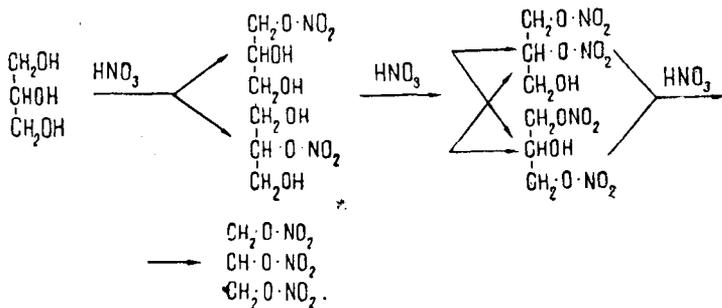


Так как в этом случае нитрогруппы соединяются с глицериновым радикалом  $\text{C}_3\text{H}_5$  через кислородные мостики, значит мы имеем дело с настоящим сложным эфиром, а не с нитросоединением, в котором, как известно, нитрогруппы соединяются с углеводородными радикалами непосредственно за счет образования связи  $\text{N}-\text{C}$ . Таким образом, тривиальное название нитроглицерина не соответствует его химической структуре.

Доказательством сложноэфирной природы нитроглицерина служит его способность омыляться с высвобождением глицерина и азотной кислоты или ее соли, на что не способны истинные нитросоединения:

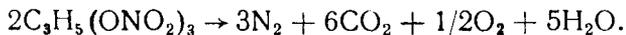


Как прямая реакция нитрования, так и обратная реакция омыления проходят последовательно три стадии:



Останавливая процесс нитрования на той или иной стадии, мы можем получить преимущественно мононитропроизводные (два изомера), динитропроизводные (тоже два изомера), либо, наконец, тринитропроизводное. Наибольший практический интерес представляет последний продукт.

Нитроглицерин в чистом виде — маслянистая лишенная запаха бесцветная жидкость; присущий иногда нитроглицерину желтоватый оттенок обуславливается наличием примесей. Пары нитроглицерина ядовиты, вызывают головную боль. Уд. вес при 15° — 1,6009; при 8° застывает, образуя кристаллы ромбической формы. Т. плавл. 13,2—13,5°С, т. кип. 160° (15 мм); т. воспламенения 180°. При поджигании нитроглицерин сгорает без взрыва; удар или толчок вызывают сильную детонацию с распадом вещества по уравнению.



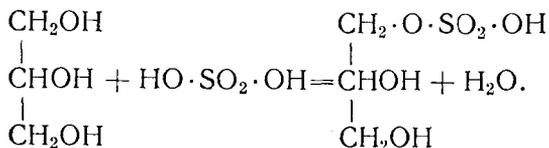
В связи с трудностью, а иногда и невозможностью управлять мощной взрывной способностью жидкого нитроглицерина его стали смешивать с такими сильно пористыми веществами, как кизельгур, в соотношении 75 : 25. Этот продукт тестообразной консистенции получил название динамита. Это одно из самых сильных взрывчатых веществ, нашедших широкое применение благодаря безопасности обращения с ним.

Как видно из приведенного уравнения, при распаде нитроглицерина образуется большое количество газообразных про-

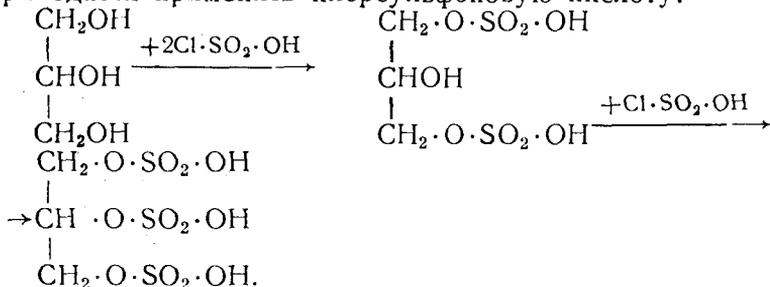
дуктов (из 1 г — 713 л газа). При этом резко повышается температура, так как взрыв сопровождается выделением тепла (1580 кал/г). Если нитроглицерин или динамит содержится в герметизированной ампуле (динамитные шашки), то при взрыве за счет резкого увеличения объема продуктов создается громадное давление, чем и обуславливается его разрушительное действие.

Динамит широко используется в мирных (в горнорудной промышленности, при прокладке туннелей и пр.) и оборонных целях (в частности, в производстве бездымного пороха). В настоящее время в качестве взрывчатого вещества стали применять гремучий студень — желатинообразный продукт растворения 7% нитроцеллюлозы в нитроглицерине.

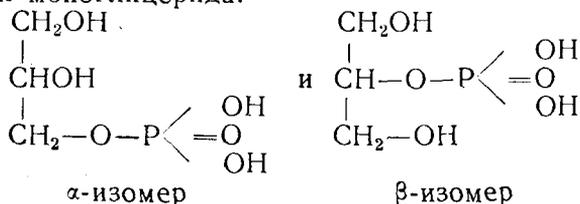
Сравнительно легко получается моноглицерид серной кислоты непосредственным смешением глицерина с большим избытком кислоты:



Для получения ди- и триглицеридов серной кислоты приходится применять хлорсульфовую кислоту:



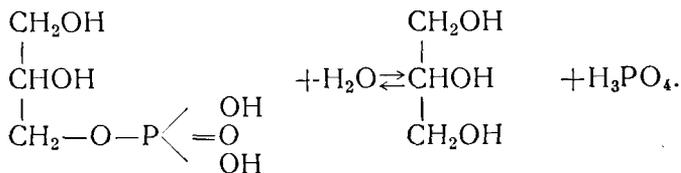
С фосфорной кислотой глицерин образует только два изомерных моноглицерида:



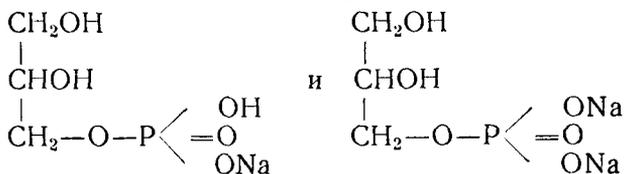
Смесь изомеров получается при взаимодействии глицерина с фосфорной кислотой. Продукт реакции, глицеринофосфор-

ная кислота, входит в состав фосфатидов, присутствующих в животных и растительных жирах, яичном желтке, желчи, нервной ткани.

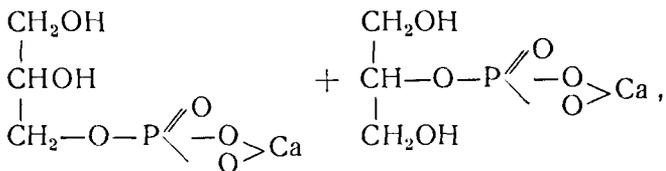
Глицеринофосфорная кислота, вязкая жидкость, ведет себя, с одной стороны, как сложный эфир, с другой — как кислота. Как сложный эфир она способна гидролизываться с образованием глицерина и фосфорной кислоты:



Благодаря наличию в фосфорнокислотном радикале двух активных водородных атомов она способна как кислота образовывать одно- и двузамещенные соли, например, одно- и динатриевые глицерофосфаты.



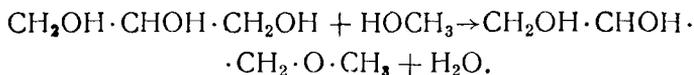
Глицерофосфат кальция — белый порошок, состоящий из смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров



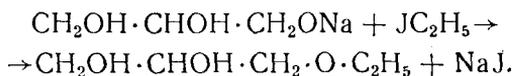
характеризуется лучшей растворимостью в холодной воде, чем в горячей; из прозрачного в холодной воде раствора соль при кипячении выпадает в виде блестящих листочков.

Особый интерес представляют глицериды органических, главным образом, одноосновных алифатических и преимущественно средне- и высокомолекулярных ( $\text{C}_6$ — $\text{C}_{24}$ ) жирных кислот. Это и есть жиры в узком смысле слова. Глицеридам органических, в частности жирных, кислот посвящается следующая глава настоящей книги.

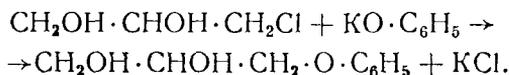
При взаимодействии глицерина с другими спиртами в результате отщепления воды образуются простые эфиры глицерина:



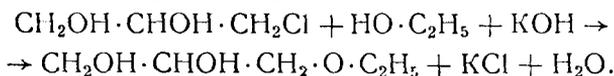
Как известно, общий метод получения простых эфиров заключается в обработке алкоголятов щелочных металлов галоидалкилами. При получении эфиров глицерина на глицерат натрия или калия также действуют алкилбромидом или алкилйодидом:



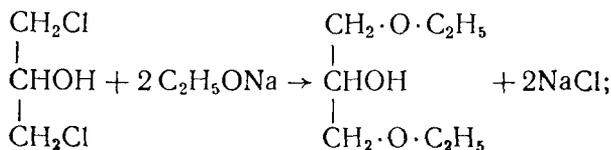
Эфиры глицерина получают взаимодействием галоидгидри-на с алкоголями или фенолятами щелочных металлов; этот метод особенно успешно применяется для приготовления аро-матических эфиров глицерина



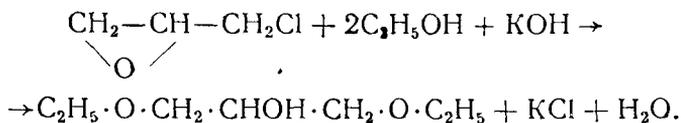
И, наконец, при взаимодействии хлоргидрина с большим количеством спирта, содержащего едкую щелочь, образуются алифатические эфиры глицерина



Подобными способами получают диэфиры глицерина, например, из дихлоргидрина и этилата натрия —  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -диэти-ловый эфир глицерина:



такой же эфир может быть синтезирован действием спиртового раствора едкой щелочи на эпихлоргидрин:

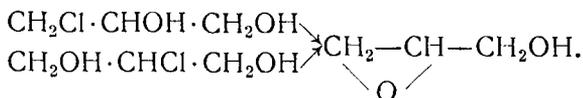


Характеристика некоторых простых эфиров глицерина представлена в табл. 33.

Многие глицериновые эфиры используются как растворители смол и смоляных эфиров и как пластификаторы.

В неомыляемой части некоторых природных жиров встречаются значительные (до 40%) количества простых глицериновых эфиров. Это главным образом моноэфиры, обычно найденные в печеночных рыбьих жирах. Так, в акульем жире найдены селахиловый ( $\alpha$ -олеилглицериновый) эфир  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{СН}_2)_8 \cdot \text{СН} = \text{СН} \cdot (\text{СН}_2)_7 \cdot \text{СН}_3$ , (жидкий), батиловый ( $\alpha$ -стеарилглицериновый)  $\text{СН}_2\text{OH} \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{СН}_2)_{17} \cdot \text{СН}_3$  (т. пл. 71—72°C) и химилловый ( $\alpha$ -цетилглицериновый)  $\text{СН}_2\text{OH} \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{СН}_2)_{15} \cdot \text{СН}_3$  (т. пл. 62,5—63,5°C). Селахиловый эфир при каталитическом гидрировании превращается в батиловый. Все они оптически активны. Батилловый эфир выделен также из костного мозга, аорты, селезенки и других органов млекопитающих. Подобные спиртоэфиры обнаружены в небольших количествах и в тунговом масле [16, стр. 141, 322; 102, стр. 402; 186, 204].

К простым эфирам глицерина нужно отнести эпигридриновый алкоголь или глицидол, получаемый при отнятии элементов хлористого водорода от монохлоргидрина под действием спиртового раствора щелочи



Глицидол — бесцветная жидкость со слабым приятным запахом;  $d_4^{25} = 1,1143$ ;  $n_D^{25} = 1,4302$ ; т. кип. 65—66° (2—2,5 мм), 41° (1 мм); растворяется в воде, спирте, эфире, ацетоне, хлороформе и бензоле, мало растворим в петролейном эфире и ксилоле.

Поскольку глицидол сохраняет еще один спиртовый гидроксил, он способен образовывать эфиры с другими спиртами. Таковы, например, эпиметилин, или глициднометилловый эфир,  $\text{СН}_2 - \text{СН} \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{СН}_3$ , уд. вес 1,002 (6°), т. кип.

$\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$  113—114° (770 мм); эпизтилин, или глицидноэтиловый эфир,  $\text{СН}_2 - \text{СН} \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{С}_2\text{H}_5$ , уд. вес 0,94 (12°), т. кип. 128—129°;

$\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$  эпифенилин, или глициднофениловый эфир,  $\text{СН}_2 - \text{СН} \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{С}_6\text{H}_5$ , уд. вес 1,08 (25°/4°), т. кип. 115—116° (4 мм).

Методами, применяемыми для получения простых эфиров глицерина с другими спиртами, можно получить и продукты взаимодействия двух или нескольких молекул гли-

## Характеристика простых

Эфиры глицерина	Формула
$\alpha$ -Монометилловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$
$\alpha$ -Моноэтиловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
$\alpha$ -Монопропиловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
$\alpha$ -Монобутиловый	$\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$
$\alpha$ -Моноизоамиловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$
$\alpha$ -Моноаллиловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$
$\alpha$ -Монофениловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
$\alpha$ -Моно- <i>p</i> -толиловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_3$
$\alpha$ -Бензиловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
$\alpha$ - <i>o</i> -Хлорфениловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Cl}$
$\alpha$ - <i>p</i> -Хлорфениловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Cl}$
$\alpha$ -Моно-2, 4-динитрофениловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NO}_2$
$\alpha$ -Моно- $\alpha$ -нафтиловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} - \text{C}_{10}\text{H}_7$
$\alpha$ -Моно- $\beta$ -нафтиловый	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} - \text{C}_{10}\text{H}_7$
$\alpha, \alpha'$ -Диметилловый	$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$
$\alpha, \alpha'$ -Диэтиловый	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
$\alpha, \alpha'$ -Ди- <i>n</i> -пропиловый	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
$\alpha, \alpha'$ -Ди-изопропиловый	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$
$\alpha, \alpha'$ -Ди-третичнобутиловый	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\alpha, \alpha'$ -Ди-изоамиловый	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2]_2\text{CHOH}$
$\alpha, \alpha'$ -Диаллиловый	$[\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2]_2\text{CHOH}$
$\alpha, \alpha'$ -Дифениловый	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
Триметилловый	$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$                           OCH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
Триэтиловый	$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$                           OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Примечание. Р — растворяется; Сл. р. — слабо растворяется;

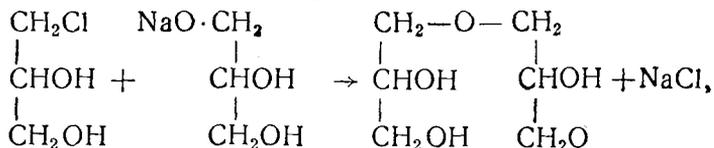
## эфиров глицерина

d	n <sub>D</sub>	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Растворимость в				
				воде	этаноле	ССl <sub>4</sub>	С <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	глицерине
1,114 (25/25)	1,442	—	196	Р*	Р	Н.р*	Р	Р
1,063 (25/25)	—	—	231	Р	—	—	—	—
1,074 (18/4)	—	—	118—122 (15 мм)	—	—	—	—	—
1,00 (25/25)	1,434	—	—	Сл.р.*	Р	Р	Р	Сл.р.
0,987 (25/25)	1,442	—	—	Сл.р.	Р	Р	Р	Сл.р.
—	—	—	236—240	—	—	—	—	—
—	—	53—54	150—155 (4 мм)	Р	Р	Р	Р	Р
—	—	73—74	—	—	—	—	—	—
1,195 (15/15)	—	—	124—126 (2 мм)	—	—	—	—	—
—	—	56	—	—	—	—	—	—
—	—	76	—	—	—	—	—	—
—	—	83	—	—	—	—	—	—
—	—	91—92	—	—	—	—	—	—
—	—	109—110	—	—	—	—	—	—
1,01 (25/25)	—	—	169	Р	Р	Р	—	Р
0,92 (25/25)	—	—	190	Р	—	—	—	—
—	—	—	215—217	—	—	—	—	—
0,917 (15)	—	—	212—213	—	—	—	—	—
—	—	—	209—210	—	—	—	—	—
0,920 (25/25)	1,432	—	269—270	Н.р.	Р	Р	Р	Н.р.
—	—	—	225—227	—	—	—	—	—
—	—	80—81	—	Н.р.	Р	Н.р.	Р	Н.р.
0,937 (25/4)	—	—	148 (765 мм)	—	—	—	—	—
0,886 (25/25)	—	—	181	—	—	—	—	—

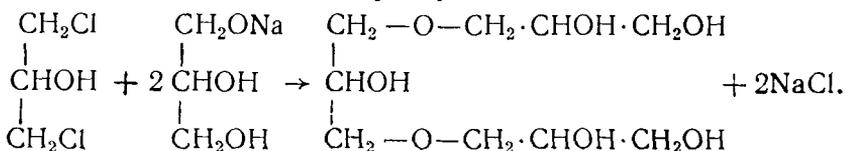
\*Н. р. — не растворяется.

церина—ди-, три-, тетра- и (в общем смысле) полиглицеринов.

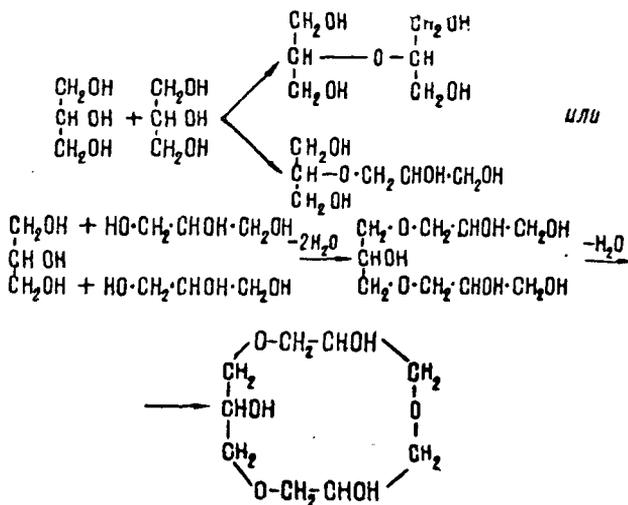
Так, диглицерин образуется при взаимодействии хлоргидрина с глицератом натрия:



а триглицерин — из дихлоргидрина



Полиглицерины получают продолжительным нагревом глицерина при 250—280°C в слабощелочной среде, например, при наличии в глицериновом растворе весьма малых количеств гидроокисей или карбонатов щелочных металлов. В зависимости от длительности прогрева получается более или менее уплотненный продукт, однако в этих условиях трудно регулировать направление процесса; здесь наряду с прямоцепочечными молекулами могут получаться и разветвленные, и циклические:



По мере увеличения степени уплотненности полиглицеринов быстро растет число циклических молекул. При нагревании глицерина с 0,1—0,3% углекислой щелочи или окиси магния в конечном продукте содержится до 75% циклических изомеров [15, стр. 225].

Таблица 34

**Физические свойства полиглицеринов**

Показатель	Глицерин	Диглицерин	Триглицерин	Тетраглицерин
Т. кип. при 14—15 мм, °С	170—175	265—270	Разлаг.	Разлаг.
2—3 мм, °С	145—150	225—230	265—275	
1 мм, °С	125—130	200—205	240—245	275—285
Уд. вес $d_{20}^{20}$	—	1,279	1,2805	—
$n_D^{25}$	—	1,489	1,493	—
Поверхностн. натяжение при 20° (дин/см)	—	53	43	—
Вязкость при 50°С (сантипуаз)	—	731,6	1518	—

В табл. 34 приводим характеристику физических свойств полиглицеринов, полученных нагреванием глицерина с 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 245°С в атмосфере азота и затем разогнанных под вакуумом, и в табл. 35 — характеристику отдельных полиглицериновых фракций, выделенных из товарного полиглицерина.

Таблица 35

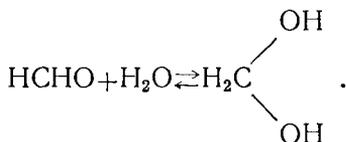
**Характеристика полиглицеринов товарного продукта**

Полиглицерин	$d_4^{25}$	$n_D^{25}$	Вязкость при 25°С, пуаз	Теоретич. гидроксильное число
Глицерин	1,2620	1,4730	9,5	1828
Диглицерин	1,2803	1,4837	около 70	1354
Триглицерин	1,2860	1,4893	около 180	1168
Тетраглицерин	1,2882	1,4921	>150	1072
Пентаглицерин	1,2893	1,4942	>150	1012
Гексаглицерин	1,2900	1,4950	>150	971

Наиболее близка к реакции образования простых эфиров по своей природе реакция образования ацеталей и кеталей. Это продукты конденсации спиртов с альдегидами и кетонами.

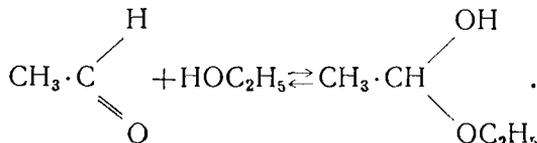
Как уже отмечалось, альдегиды и кетоны можно рассматривать как дегидратированные геминальные диолы.

Водные растворы низших альдегидов (формальдегида, ацетальдегида) содержат продукты присоединения воды к карбонильной группе

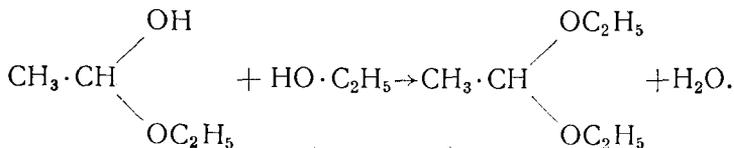


Существование таких гидратированных молекул в растворах доказывается многочисленными явлениями — выделением тепла при растворении, строением УФ-спектров и спектров комбинационного рассеяния, замещением кислорода в молекуле альдегида тяжелым изотопом его при растворении в воде  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ .

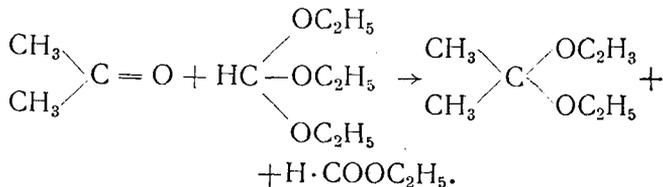
Подобно взаимодействию с водой альдегиды реагируют и со спиртами с образованием аналогичных продуктов — полуацеталей:



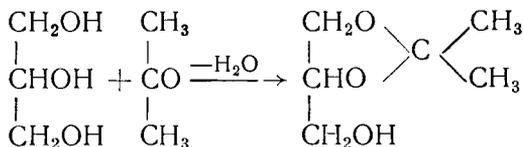
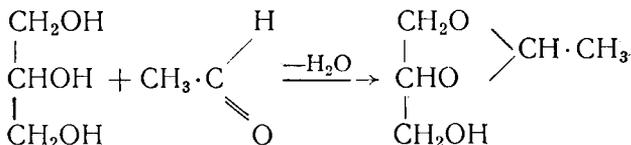
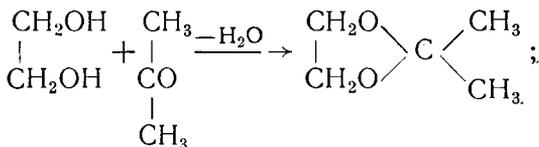
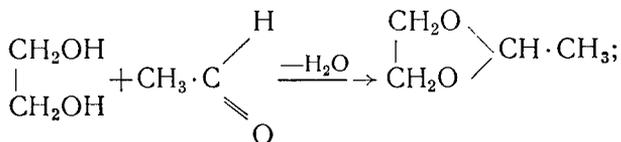
При нагревании же альдегида с избыточным спиртом в присутствии водоотнимающих агентов (сильные кислоты, например,  $\text{HCl}$ ) полуацетали этерифицируются второй молекулой спирта, образуя ацетали:



Аналогичные соединения со спиртами дают и кетоны. Так, при взаимодействии ацетона с эфиром ортомуравьиной кислоты получается кеталь, который можно рассматривать как производное гидратированного кетона:



Альдегиды и кетоны легко реагируют непосредственно с вицинальными диолами и глицерином:



Ацетон—глицерин

Особенно интересен кеталь, представляющий собой продукт конденсации глицерина с ацетоном, так называемый ацетон-глицерин, используемый при направленном синтезе индивидуальных глицеридов заданного строения. Это бесцветная, лишенная запаха жидкость;  $d^{25} = 1,063$ ; т. кип.  $83^\circ$  (11 мм),  $201^\circ$  (760 мм).

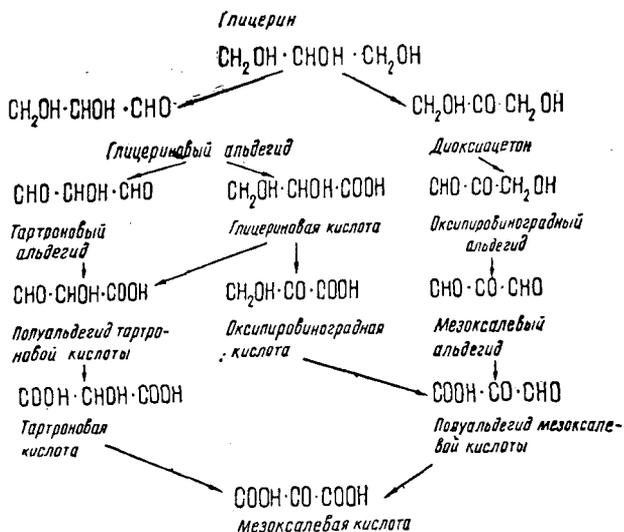
Характеристику некоторых других глицериновых ацеталей и кеталей приводим в табл. 36.

Как и все спирты, глицерин окисляется под действием кислорода (в присутствии катализаторов), различных химических агентов и биохимических факторов. Окисление, как обычно, проходит ряд последовательных стадий. В зависимости от природы окисляющих агентов, их концентрации, природы катализаторов, температурных условий окисление может останавливаться на той или иной стадии процесса, в связи с чем получают различные продукты. Ниже представлена схема постадийного окисления глицерина в условиях сохранения углеродного скелета в виде трехзвенной цепочки:

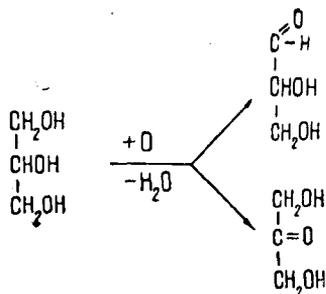
## Характеристика ацеталей и кеталей глицерина

Ацетали и кетали	Формула	Уд. вес	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Глицеринформальдегид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array}$	1,2198(25°/25°)	—	154—156 (14 мм) 267— —268 (760)
Глицеринацетальдегид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	1,131(25°/4°)	—	185 (760)
Глицерин-н-масляный альдегид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	1,054(20°)	—	84—87 (3 мм) 214 (760)
Глицеринхлораль	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \cdot \text{CCl}_3 \end{array}$	1,5500(17°)	—	142—144 (11 мм)
Глицеринбензальгид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1,190(25°/4°)	—	145—152 (3 мм)

Глицеринкоричный альдегид		—	110—112	—
Глицеринфурфураль		1,277 (26)	—	—
Глицерин-метил-этилкетон		—	—	113—115
Глицериндипропилкетон		—	—	160
Глицеринацетофенон		1,2382	—	134 (5 мм) 142 (16 мм)
Глицеринциклогексанон		—	—	145—150 (50)

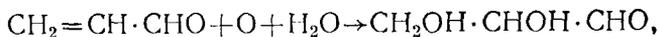


Под действием перекиси водорода в присутствии сульфата железа (II), кислорода воздуха, платиновой черни, брома с содой и других мягко действующих окислителей из глицерина получается глицериновый альдегид или диоксиацетон в зависимости от того, проходит ли реакция по  $\alpha$ - или  $\beta$ -гидроксила. Обычно образуется смесь обоих продуктов — глицероза:

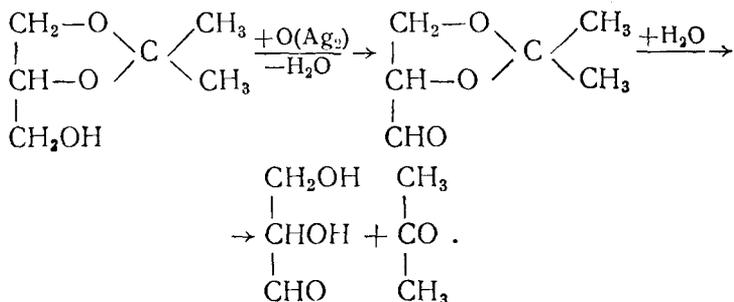


При окислении глицерина в присутствии *Bacterium xilinum* получается только диоксиацетон.

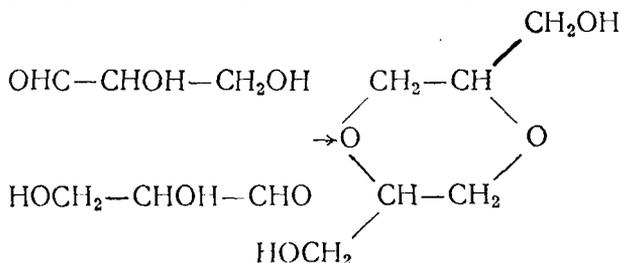
Глицериновый альдегид существует в двух оптически активных (*d*- и *l*-) формах и одного недействительного рацемата. Рацемат можно получить не только описанным выше путем, но и действием на акролеин хлората калия в присутствии осмиевой кислоты или надбензойной кислоты:



а также окислением ацетонглицерина воздухом в присутствии серебряного катализатора с последующим гидролизом ацетонглицеринового альдегида:

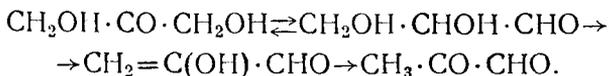


Рацемический глицериновый альдегид кристалличен (т. пл.  $70^\circ\text{C}$ ); при хранении превращается в димер (т. пл.  $142^\circ\text{C}$ ):



Оптически активные изомеры представляют собой сиропообразные жидкости, также при стоянии димеризующиеся. Правовращающий изомер сбраживается пивными дрожжами и некоторыми другими микроорганизмами.

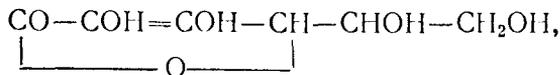
Диоксиацетон  $\text{СН}_2\text{OH}\cdot\text{СО}\cdot\text{СН}_2\text{OH}$  кристаллический (т. пл.  $72^\circ\text{C}$ ), при стоянии превращается в димер (т. пл.  $78^\circ$ ); реакция полимеризации обратима: в водных растворах в присутствии кислот или оснований димер деполимеризуется. Диоксиацетон под действием разбавленных кислот превращается в метилглиоксаль, по-видимому, с промежуточным образованием глицеринового альдегида:



Действием концентрированной азотной кислоты глицерин окисляется до глицериновой кислоты  $\text{СН}_2\text{OH}\cdot\text{СНОН}\cdot\text{СООН}$ . Глицериновый альдегид еще легче превращается в глицерино-

вую кислоту. Это маслянистая жидкость, растворимая в воде и спирте и не растворимая в эфире. Синтетическая кислота неактивна, но может быть разделена на право- и левовращающий изомеры. При окислении же оптически активного альдегида получается оптически активная кислота, например, из *d*-глицеринового альдегида — *d*-глицериновая кислота, отклоняющая плоскость поляризации влево.

Тартроновый (оксималоновый) диальдегид  $\text{CHO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHO}$  образуется при обработке диоксиацетона едкими щелочами. Он известен только в епольной форме  $\text{CHOH} \cdot \text{C} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ , именуемой редуктоном. Этот диальдегид кристаллический, т. пл.  $146^\circ$  (с разложением), растворим в воде и других полярных жидкостях. Благодаря своеобразному строению, как эндиол, подобно аскорбиновой кислоте



тоже не содержащей карбоксильной группы, является кислотой, с металлами образует соли; обладает высокой восстановительной способностью. Как все эндиолы, дает характерные цветные реакции с хлоридами железа (III) и титана (III) в метанольно-пиридиновом растворе. Легко изомеризуется в оксиметилглиоксаль  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$ .

Тартроновая (оксималоновая) кислота  $\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$  образуется в небольших количествах при окислении глицерина перманганатом калия. Т. пл.  $158^\circ$ , легко растворяется в воде, трудно — в эфире. При нагревании до  $190^\circ$  декарбоксилируется, превращаясь в гликолевую кислоту  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$ .

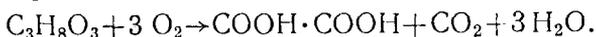
Мезоксалева кислота  $\text{COOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  прочно связана с водой в форме соединения  $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$ , устойчивость которого обуславливается влиянием двух связанных с карбониллом отрицательных карбоксильных групп. Представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл.  $121^\circ\text{C}$ . Сложные ее эфиры могут быть выделены в безводном состоянии. Мезоксалева кислота обладает резко выраженными восстановительными свойствами. При нагревании декарбоксилируется, превращаясь в глиоксильную кислоту  $\text{CHO} \cdot \text{COOH}$ .

Даже не останавливаясь на ряде других промежуточных продуктов окисления глицерина, мы видим, что на последних стадиях процесса трехзвенная углеродная цепочка становится не очень прочной, так что при нагревании такие кислоты, как тартроновая и мезоксалева, легко декарбоксилируются с укорочением цепи. Под влиянием сильных окислителей глице-

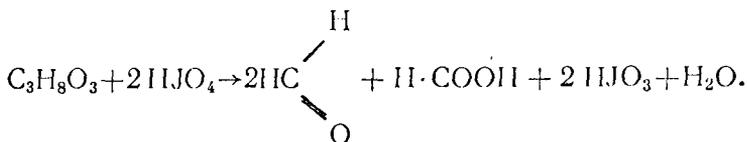
рин окисляется с разрывом молекулы. Так, под действием кислорода в присутствии таких катализаторов, как гидроокись меди или окись бария, глицерин уже при 65°C окисляется до щавелевой и муравьиной кислот:



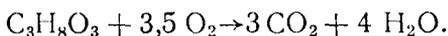
Глубже идет окисление, осуществляемое перманганатом в щелочной среде:



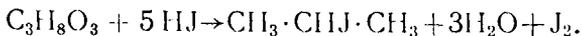
Периодная кислота, а также тетраацетат свинца ведут окисление глицерина до получения осколков, содержащих только по одному углеродному атому [205]:



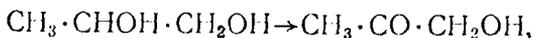
Перманганат калия в кислой среде и хромовая кислота (бихромат калия с серной кислотой) сжигают глицерин до получения предельно окисленных продуктов — углекислоты и воды:



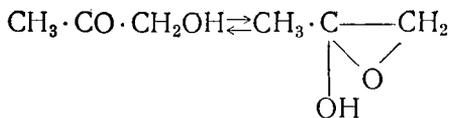
Восстановление глицерина осуществляется каталитической гидрогенизацией под повышенным давлением (10—100 атм), при температуре выше 150°C — в присутствии Ni, Pt, Fe, Au и др. Продукт гидрогенизации — 1,2-пропиленгликоль  $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ . Восстановление глицерина идет глубже при кипячении его с избытком йодистоводородной кислоты. В этих условиях он количественно превращается в 2-йодпропан (йодистый изопропил):



Под влиянием бактерий *Bacterium xylinum*, обладающих способностью окислять только вторичные, но не первичные спиртовые гидроксилы, пропиленгликоль превращается в оксикетон:



известный под названием ацетол. Это соединение обладает резко выраженной восстановительной способностью. Ацетол — жидкость с т. кип. 54°C (18 мм), характеризующаяся жгучесладким вкусом. Она склонна к таутомерным превращениям:

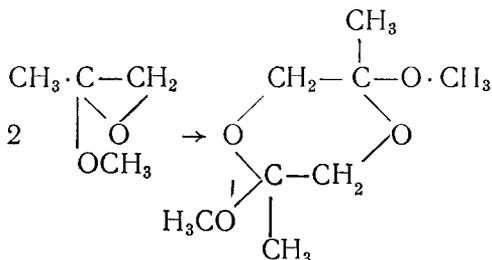


Оксикетонная  
форма

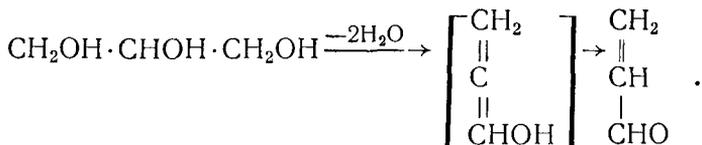
Циклоацетальная  
форма

Циклоацетальная форма, по-видимому, количественно доминирует в жидком ацетале.

Метилвый эфир циклоацетальной модификации димеризуется по схеме.

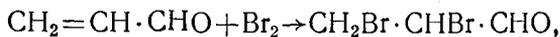


Дегидратация глицерина протекает при нагревании его с водоотнимающими агентами (например, с  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и др.):

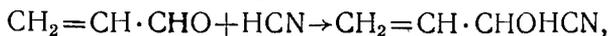


Продукт дегидратации называется акролеином. Его неприятный запах ощущается при перегреве жира, что указывает на термическое его разложение.

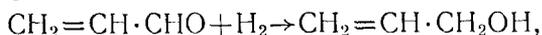
Акролеин — подвижная жидкость, т. кип.  $52,4^\circ\text{C}$ . По химической природе это простейший из числа непредельных альдегидов. Он весьма реакционноспособен, в частности, может присоединять галоиды и галоидоводороды по месту двойной связи:



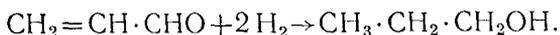
цианистый водород по карбонильной связи:



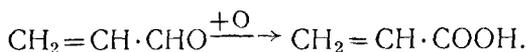
водород либо по карбонильной связи с образованием аллилового спирта:



либо по обеим двойным связям с образованием н-пропанола:



При осторожном окислении акролеин превращается в акриловую кислоту:



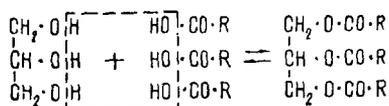
Для акролеина характерна склонность к полимеризации, особенно энергично протекающей в присутствии некоторых примесей. Однако добавление к акролеину небольших количеств фенола, нафтола, гидрохинона тормозит этот процесс. Полимеризат акролеина, известный под названием дисакрил, представляет собой твердую аморфную массу.

Акролеин часто применяется в многообразных синтезах.

## VI. ГЛИЦЕРИДЫ

### 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ГЛИЦЕРИДОВ

Основная составная часть жиров — сложные эфиры высших жирных кислот с глицерином, т. е. глицериды [1, стр. 9—10].



Учитывая трехатомность глицерина и одноосновность жирных кислот, мы вправе ожидать присутствия в природных жирах глицеридов, в состав которых входит или один жирнокислотный радикал (моноглицериды), или два (диглицериды), или три (триглицериды). Однако в жирах зрелого растения или нормально развивающегося животного присутствуют в основном триглицериды. Жир богаче моно- и диглицеридами, а также свободными жирными кислотами на ранних стадиях его биосинтеза. Это следствие еще незавершенного процесса этерификации. Равным образом при длительном хранении жирсодержащих тканей (масличные семена, сало-сырец) и при неблагоприятных условиях хранения жиров, уже выделенных из тканей или органов растений и животных, постепенно повышается содержание свободных кислот и моно- и диглицеридов: это результат ферментативного гидролиза триглицеридов.

В зависимости от числа жирнокислотных радикалов, связанных с молекулой глицерина, от степени разнообразия радикалов, входящих в состав глицеридной молекулы, от их химической природы, в частности предельности или непредельности и степени непредельности, и, наконец, от взаимного расположения радикалов в молекуле мы классифицируем глицериды следующим образом:

а) по числу жирнокислотных радикалов в молекуле:

моноглицериды  $C_3H_5(OH)_2(O \cdot CO \cdot R)$ ,

диглицериды  $C_3H_5(OH)(O \cdot CO \cdot R)_2$ ,

триглицериды  $C_3H_5(O \cdot CO \cdot R)_3$ ;

б) по степени разнообразия радикалов, входящих в состав глицеридной молекулы:

моноглицериды  $C_3H_5(OH)_2(OCOR)$ ;

диглицериды:

однокислотные  $C_3H_5(OH)(O \cdot CO \cdot R)_2$

и двухкислотные  $C_3H_5(OH)(O \cdot CO \cdot R')(O \cdot CO \cdot R'')$ ;

триглицериды:

однокислотные  $C_3H_5(O \cdot CO \cdot R)_3$ ,

двухкислотные  $C_3H_5(O \cdot CO \cdot R')(O \cdot CO \cdot R'')$

и трехкислотные  $C_3H_5(O \cdot CO \cdot R')(O \cdot CO \cdot R'')(O \cdot CO \cdot R''')$ ;

в) по признаку сочетания предельных и непредельных кислот в молекулах глицеридов. Обозначив радикалы предельных кислот П и непредельных Н, получаем

для моноглицеридов:

насыщенные  $C_3H_5(OH)_2(O \cdot CO \cdot П)$ ,

ненасыщенные  $C_3H_5(OH)_2(O \cdot CO \cdot Н)$ ;

для диглицеридов:

динасыщенные  $C_3H_5(OH)(O \cdot CO \cdot П)_2$ ,

мононасыщенные—моно-

ненасыщенные  $C_3H_5(OH)(O \cdot CO \cdot П)(O \cdot CO \cdot Н)$ ,

диненасыщенные  $C_3H_5(OH)(O \cdot CO \cdot Н)_2$ ;

для триглицеридов:

тринасыщенные  $C_3H_5(O \cdot CO \cdot П)_3$ ,

динасыщенные—моно-

ненасыщенные  $C_3H_5(O \cdot CO \cdot П)_2(O \cdot CO \cdot Н)$ ,

мононасыщенные—дине-

насыщенные  $C_3H_5(O \cdot CO \cdot П)(O \cdot CO \cdot Н)_2$ ,

триненасыщенные  $C_3H_5(O \cdot CO \cdot Н)_3$ .

Часто прибегают к упрощенному обозначению перечисленных в этом разделе глицеридов, для чего применяют символы Гл — для глицеринового остатка  $C_3H_5$ , П — для остатка предельной кислоты ( $R \cdot COO$ ) и Н — для остатка непредельной кислоты. Оставшиеся неэтерифицированными гидроксилы глицерина опускаются, но подразумеваются. Таким образом, два

типа моноглицеридов обозначаются ГлП и ГлН, три типа диглицеридов — ГлП<sub>2</sub>, ГлПН и ГлН<sub>2</sub> и четыре типа триглицеридов ГлП<sub>3</sub>, ГлП<sub>2</sub>Н, ГлПН<sub>2</sub> и ГлН<sub>3</sub>.

г) по степени предельности или непредельности или по числу двойных связей в молекуле. Очевидно, что число двойных связей в молекуле глицерида зависит от числа непредельных жирнокислотных радикалов, входящих в состав молекулы, и числа двойных связей в каждом радикале. Обозначим моноеновые кислоты символом О по наиболее характерной для этой группы олеиновой кислоте, диеновые кислоты — L по линолевой кислоте, триеновые — Le по линоленовой. В таком случае глицериды полностью насыщенные, т. е. без двойных связей, принадлежат к категории ГлП<sub>3</sub>;

глицериды с 1 двойной связью — к соединениям типа ГлП<sub>2</sub>О;

- с двумя — ГлПО<sub>2</sub> и ГлП<sub>2</sub>L;
- с тремя — ГлО<sub>3</sub>, ГлПОL и ГлП<sub>2</sub>Le;
- с четырьмя — ГлО<sub>2</sub>L, ГлПОLe, ГлП<sub>2</sub>L<sub>2</sub>;
- с пятью — ГлО<sub>3</sub>Le, ГлП<sub>2</sub>Le, ГлОL<sub>2</sub>;
- с шестью — ГлП<sub>2</sub>Le<sub>2</sub>, ГлL<sub>3</sub>, ГлОLLe;
- с семью — ГлОLe<sub>2</sub>, ГлL<sub>2</sub>Le;
- с восемью — ГлLLe<sub>2</sub>;
- с девятью — ГлLe<sub>3</sub>.

Этот перечень можно продолжить, если учесть, что в образовании многих глицеридов, в особенности в жирах морских животных, принимают участие еще тетраеновые, пентаеновые и гексаеновые кислоты [1, стр. 152—154, 159—160]. Однако строение глицеридов этих жиров еще очень мало изучено;

д) по признаку взаимного расположения жирнокислотных радикалов в молекуле. В этом отношении мы считаем два положения у концевых гидроксильных глицерина (1- и 3- или α- и α'-) равноценными и особо выделяем положение у среднего (2- или β-) гидроксила. За счет различий в расположении жирнокислотных радикалов у α- (α'-) или β-гидроксильных и разницы в их взаимном размещении становится возможным существование многочисленных позиционных и оптических изомеров.

Уже из приведенной классификационной системы видно, что с увеличением числа индивидуальных жирных кислот, входящих в состав жира, быстро растет количество возможных глицеридов. В доказательство приведем расчет числа

возможных глицеридов по заданному числу жирных кислот в жире.

1. Число моноглицеридов в жире, содержащем  $n$  жирных кислот, без учета изомерии равно также  $n$  (табл. 37, графы 1, 2).

2. С учетом позиционной изомерии число моноглицеридов равно удвоенному числу жирных кислот, т. е.  $2n$ , поскольку единственный жирнокислотный радикал может занимать либо  $\alpha$  ( $\alpha'$ ) —, либо  $\beta$ -положение (гр. 3).

3. У изомера с  $\alpha$ -положением жирнокислотного радикала средний С-атом глицерина асимметричен. Поэтому здесь возможна оптическая изомерия. Такой моноглицерид может существовать в форме двух активных ( $d$ - и  $l$ -) изомеров и рацемической смеси. Значит, возможное число оптически активных изомеров в жире равно  $2n$  (гр. 4), а рацемических смесей —  $n$  (гр. 5).

4. Все изомеры с жирнокислотным радикалом в  $\beta$ -положении не содержат асимметрических С-атомов и потому оптической изомерии не проявляют. Число таких моноглицеридов равно  $n$  (гр. 6).

5. Общее число изомеров с учетом позиционной и оптической изомерии.

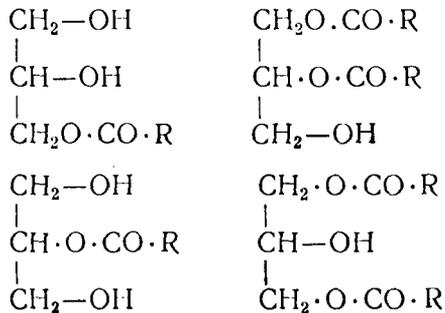
$$N_1 = 2n + n + n = 4n \quad (\text{гр. 7})$$

$\nearrow$   
 оптически  
активные

$\nwarrow$   
 рацемич.  
смеси

$\longleftarrow$   
 неактив.  
изомеры

6. Диглицериды однокислотные. Если в моноглицеридах у глицеринового радикала располагаются один жирнокислотный радикал и два гидроксила, то в состав однокислотных диглицеридов входит один гидроксил и два одинаковых жирнокислотных радикала



## Расчет числа глицеридов по числу жирнокислотных компонентов

Число жирных кислот, n	Моноглицериды						Диглицериды	
	без учета изомерии	с учетом позицион. изомерии	с учетом оптич. изомерии			Сумма моноглицеридов N <sub>I</sub>	однокислотные	
			оптические активные изомеры	рацемические смеси	неактивные изомеры		без учета изомерии	с учетом позицион. изомерии
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	2	2	1	1	4	1	2
2	2	4	4	2	2	8	2	4
3	3	6	6	3	3	12	3	6
4	4	8	8	4	4	16	4	8
5	5	10	10	5	5	20	5	10
6	6	12	12	6	6	24	6	12
7	7	14	14	7	7	28	7	14
8	8	16	16	8	8	32	8	16
9	9	18	18	9	9	36	9	18
10	10	20	20	10	10	40	10	20

Число жирных кислот, n	Диглицериды										
	однокислотные					двукислотные					Сумма диглицеридов N <sub>II</sub>
	с учетом оптич. изомерии			сумма одно-кислотных диглицеридов	без учета изомерии	с учетом позицион. изомерии	с учетом оптич. изомерии		сумма двукислотных диглицеридов		
	оптические активные изомеры	рацемические смеси	неактивные изомеры				оптические активные изомеры	рацемические смеси			
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19		
1	2	1	1	4	—	—	—	—	—	4	
2	4	2	2	8	1	3	6	3	9	17	
3	6	3	3	12	3	9	18	9	27	39	
4	8	4	4	16	6	18	36	18	54	70	
5	10	5	5	20	10	30	60	30	90	110	
6	12	6	6	24	15	45	90	45	135	159	
7	14	7	7	28	21	63	126	63	189	217	
8	16	8	8	32	28	84	168	84	252	284	
9	18	9	9	36	36	108	216	108	324	360	
10	20	10	10	40	45	135	270	135	405	445	

Число жирн. кислот, <i>n</i>	Триглицериды						
	сумма однокислотных триглицеридов	двукислотные					сумма двукислотных триглицеридов
		без учета изомерии	с учетом позицион. изомерии	с учетом оптич. изомерии			
				оптически активные изомеры	рацемические смеси	неактивные изомеры	
20	21	22	23	24	25	26	27
1	1	—	—	—	—	—	—
2	2	2	4	4	2	2	8
3	3	6	12	12	6	6	24
4	4	12	24	24	12	12	48
5	5	20	40	40	20	20	80
6	6	30	60	60	30	30	120
7	7	42	84	84	42	42	168
8	8	56	112	112	56	56	224
9	9	72	144	144	72	72	288
10	10	90	180	180	90	90	360

Число жирн. кислот, <i>n</i>	Триглицериды						Сумма триглицеридов		
	трехкислотные				сумма трехкислот. триглицеридов	сумма всех триглицеридов <i>N</i> III	сумма всех глицеридов <i>N</i>	Сумма триглицеридов	
	без учета изомерии	с учетом позицион. изомерии	с учетом оптической изомерии					без учета изомерии <i>N</i> б. и. <i>III</i>	с учетом позицион. <i>N</i> из. <i>III</i>
			оптически активные изомеры	рацемические смеси					
	28	29	30	31	32	33	34	35	36
1	—	—	—	—	—	1	9	1	1
2	—	—	—	—	—	10	35	4	6
3	1	3	6	3	9	36	87	10	18
4	4	12	24	12	36	88	174	20	40
5	10	30	60	30	90	175	305	35	75
6	20	60	120	60	180	306	489	56	126
7	35	105	210	105	315	490	735	84	196
8	56	168	336	168	504	736	1052	120	288
9	84	252	504	252	756	1053	1449	165	405
10	120	330	720	360	1080	1450	1935	220	550

Нетрудно видеть, что построение глицеридов этих двух групп носит сходный характер: в тех и других с глицериновым радикалом связаны две одинаковые функциональные группы и третья, отличная от них. Поэтому количество однокислотных диглицеридов при числе жирных кислот *n* тоже равно

без учета изомерии	$n$ (гр.8);
с учетом позиционной изомерии	$2n$ (гр. 9);
с учетом оптической изомерии:	
оптически активных	$2n$ (гр. 10);
рацемических смесей	$n$ (гр. 11);
неактивных изомеров	$n$ (гр. 12);
Всего	$4n$ (гр. 13).

7. Диглицериды двухкислотные. У таких диглицеридов у глицеринового радикала стоят два разных жирнокислотных радикала и один гидроксил. Гидроксил — постоянный компонент всех диглицеридов, жирнокислотные радикалы меняются от глицерида к глицериду. Не существует двух диглицеридов с одинаковой парой жирнокислотных радикалов, если не учитывать позиционной изомерии.

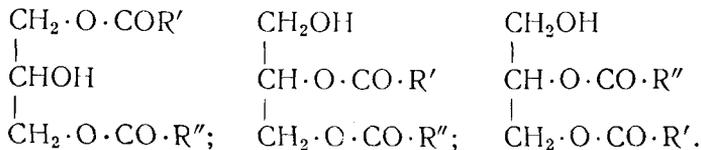
Таким образом, для установления числа возможных двухкислотных диглицеридов (без учета изомерии) нужно определить число возможных сочетаний из  $n$  кислот по две:

$$C_n^k = \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-k+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots k}.$$

В нашем случае  $k = 2$ , отсюда  $n - k + 1 = n - 1$ , значит,

$$C_n^2 = \frac{n(n-1)}{1 \cdot 2} \quad (\text{гр. 14}).$$

8. Для каждого из двухкислотных диглицеридов возможны позиционные изомеры за счет перераспределения радикалов внутри молекулы. Если принять во внимание равноценность  $\alpha$ - и  $\alpha^1$ -положений, можно ожидать для каждого из двухкислотных диглицеридов трех позиционных изомеров в зависимости от того, какой из трех радикалов (два кислотных и один гидроксил) занимает  $\beta$ -положение:



Таким образом, число позиционных изомеров в 3 раза больше, чем глицеридов без учета изомерии, т. е.  $\frac{3n(n-1)}{1 \cdot 2}$  (гр. 15).

9. Так как все 3 радикала, связанные с глицерином, различны, то  $\beta$ -углеродный атом глицерина обязательно асимметричен, и, значит, каждый позиционный изомер су-

ществует в двух оптически активных модификациях и в одной рацемической; неактивных форм быть не может. Число оптически активных модификаций равно  $3n(n-1)$  (гр. 16), рацемических смесей  $= \frac{3n(n-1)}{1.2}$  (гр. 17), общее число тех и других  $= \frac{9n(n-1)}{1.2}$  (гр. 18), а общее число вообще всех диглицеридов

$$N_{II} = 4n + \frac{9n(n-1)}{1.2} = \frac{n(9n-1)}{2} \quad (\text{гр. 19}).$$

10. Триглицериды. Число триглицеридов однокислотных равно числу жирных кислот, участвующих в образовании глицеридов, т. е.  $n$  (гр. 20). Однокислотные триглицериды не образуют ни позиционных, ни оптических изомеров.

11. Триглицериды двухкислотные содержат два одинаковых жирнокислотных радикала и один отличный от них. При числе жирных кислот  $n$  получается также  $n$  одинаковых пар. К каждой из этих пар присоединяется один из остальных  $(n-1)$  жирнокислотных радикалов. Таким образом, количество двухкислотных глицеридов без учета позиционной изомерии равно  $n(n-1)$  (гр. 22).

12. Так как у каждого из таких триглицеридов радикал, отличный от двух других, может занимать либо  $\alpha$ - (или  $\alpha'$ ), либо  $\beta$ -положение, то общее число возможных позиционных изомеров равно удвоенному значению цифр, представленных в гр. 22, т. е. равно  $2n(n-1)$  (гр. 23).

13. Изомеры, где радикал, отличный от двух других, занимает  $\beta$ -положение, не могут проявлять оптической активности (гр. 26); количество таких изомеров составляет  $n(n-1)$ . Если же этот радикал занимает  $\alpha(\alpha')$ -положение, то такая модификация образует по два оптически активных изомера общим числом  $2n(n-1)$  (гр. 24) и по одной рацемической смеси общим числом  $n(n-1)$  (гр. 25). Всего двухкислотных триглицеридов получается  $4n(n-1)$  (гр. 27).

14. Триглицериды трехкислотные. Количество их без учета изомерии определяется как число сочетаний из  $n$  по 3

$$C_n^3 = \frac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3} \quad (\text{гр. 28})$$

15. Позиционная изомерия с учетом равнозначности  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -положений увеличивает число изомеров в 3 раза (см. п. 8), т. е. делает его равным

$$\frac{3n(n-1)(n-2)}{1.2.3} = \frac{n(n-1)(n-2)}{1.2} \quad (\text{гр. 29}).$$

16. Ввиду асимметричности  $\beta$ -углеродного атома в глицериновом радикале трехкислотных глицеридов каждый из них может образовать два оптически активных изомера и одну рацемическую смесь. Таким образом, число активных изомеров равно

$$\frac{2n(n-1)(n-1)}{1 \cdot 2} \quad (\text{гр. 30}),$$

число рацемических смесей —

$$\frac{n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2} \quad (\text{гр. 31}),$$

сумма тех и других —

$$\frac{3n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2} \quad (\text{гр. 32}).$$

Сумма всех вообще триглицеридов

$$N_{\text{III}} = n + 4n(n+1) = \frac{3n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2} = \frac{n^2(3n-1)}{2} \quad (\text{гр. 33}).$$

17. Наконец, общая сумма всех (моно-, ди- и три-) глицеридов составляет

$$N = 4n + \left[ 4n + \frac{9n(n-1)}{1 \cdot 2} \right] + \left[ n + 4n(n+1) + \frac{3n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \right] = \frac{n(3n^2 + 8n + 7)}{2} \quad (\text{гр. 34}).$$

18. Особо выделим общее число триглицеридов без учета и с учетом позиционной изомерии. Число триглицеридов в первом случае

$$N_{\text{III}}^{\text{б. н.}} = n + n(n-1) + \frac{n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} = \frac{n(n+1)(n+2)}{6} \quad (\text{гр. 35})$$

и во втором

$$N_{\text{III}}^{\text{из.}} = n + 2n(n-1) + \frac{3n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} = \frac{n^2(n+1)}{2} \quad (\text{гр. 36}).$$

Итак, пренебрегая небольшими количествами моно- и диглицеридов, которые могут присутствовать в натуральных жирах, а также различиями, обусловленными оптической изомерией, мы вправе ожидать присутствия в жирах с 5 только жирными кислотами по меньшей мере 35 глицеридов разного состава, а с учетом позиционной изомерии — 75 глице-

ридов. Во многих жирах встречается по 5—6 кислот. Для примера укажем на хлопковое масло, в котором присутствуют в больших количествах пальмитиновая, олеиновая и линолевая кислоты, в малых — стеариновая и в очень малых — миристиновая и пальмитолеиновая. Если даже пренебречь двумя последними кислотами, то все же можно ожидать присутствия в хлопковом масле 40 глицеридов, различающихся по природе входящих в их состав жирнокислотных радикалов и их размещению в молекулах. Вместе с тем есть немало жиров, в которых обнаружено присутствие 7, 8 и более жирных кислот, что значительно усложняет их глицеридный состав.

\* \*  
\*

Естественно возникает вопрос, действительно ли в натуральных жирах содержатся все те глицериды, какие представляются теоретически возможными под углом зрения учения о строении молекул.

При решении этого вопроса следует иметь в виду, что, когда мы говорим о глицеридах, входящих в состав натуральных жиров, речь идет о природных соединениях, т. е. созданных организмами животного или растения. Лаборатория живых организмов, даже простейших, существенно отличается от химической, работающей *in vitro*. С одной стороны, она богаче средствами, чем наши научные лаборатории. Она обладает мощным ферментативным аппаратом, позволяющим осуществлять при низких температурах многообразные, иногда очень сложные реакции, которые мы либо в состоянии проводить только под воздействием полей высокого напряжения — теплового, электрического, магнитного и т. д., либо даже вовсе не можем проводить. Поэтому, несмотря на огромные успехи современной химии, мы, должно быть, еще не скоро догоним природу в ее синтетической деятельности. С другой стороны, мы научились синтезировать ценные продукты, превосходящие по качеству природные, а в некоторых случаях вообще неизвестные в природе.

Но подобно тому, как мы направляем деятельность своего ума и своей науки на создание ценных для нас продуктов, движущий фактор органогенного процесса, каковым является борьба за существование и естественный отбор, направляет лабораторию организмов на выработку полезных для них продуктов вне зависимости от того, нужны ли они нам или не нужны.

Чтобы не выходить за пределы химии липидов, укажем, что растения и животные вырабатывают жирные кислоты в основном в пределах до  $C_{24}$ — $C_{26}$ . По всей вероятности, это объясняется тем, что очень высокомолекулярные, а потому и высокоплавкие кислоты и их эфиры (глицериды) мало-транспортабельны в условиях жизни организмов и потому малополезны для них. По-видимому, имеются какие-то, пока нам неизвестные, основания, чтобы вырабатывать кислоты главным образом с четным числом углеродных атомов: скорее всего это обусловлено механизмом синтеза, находящимся в распоряжении растительных и животных организмов.

Все связанное в отношении жирных кислот равным образом может относиться и к глицеридам. Современное состояние науки позволяет синтезировать жирные кислоты с любой длиной цепи, с четным и нечетным числом  $C$ -атомов, а из них и все глицериды, предусматриваемые теорией, включая любые изомеры положения и оптические изомеры.

Синтезируют ли живые организмы все глицериды, неизвестно: так же, как они ограничиваются выработкой относительно небольшого числа алифатических прямоцепочечных кислот, не исключено, что они столь же избирательно относятся и к синтезу глицеридов. И, если синтез глицеридов *in vivo* идет избирательно, то какими принципами это определяется?

Чтобы ответить на этот вопрос, нужно прежде всего научиться определять фактический глицеридный состав жиров подобно тому, как мы овладели техникой определения жирнокислотного их состава.

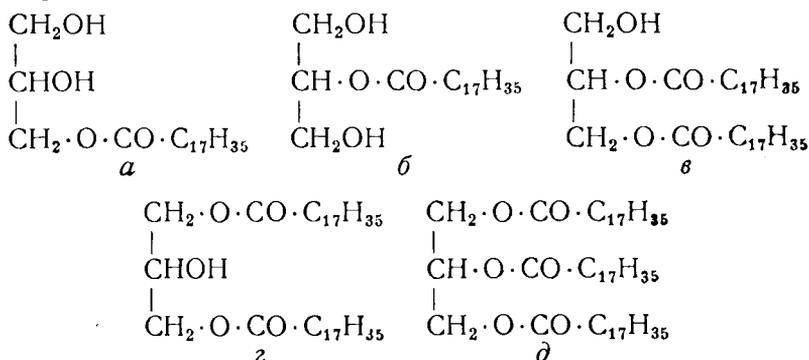
Перейдем к рассмотрению того, что нами сделано в этом направлении.

Заранее отметим, что наука пошла по пути создания теорий распределения жирнокислотных радикалов между глицеридными молекулами раньше, чем мы овладели техникой разделения смесей глицеридов на индивидуумы, что, казалось бы, должно предшествовать теоретическим построениям. И только в самые последние годы мы подошли к решению проблемы точного установления глицеридного состава жиров, на базе чего, по-видимому, можно будет, наконец, познать законы биогенезиса глицеридов.

## 2. Номенклатура глицеридов

Как правильно отмечено одним из авторов [16, стр. 22], номенклатура глицеридов чрезвычайно разнообразна и противоречива. Принимая во внимание химическую природу

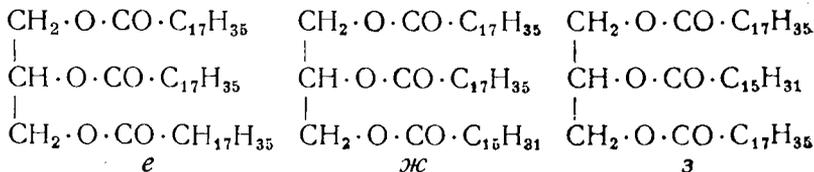
глицеридов как сложных эфиров жирных кислот и глицерина, их следовало бы, подобно «метилсульфату», «диметилсульфату», «амилацетату», именовать «глицерилмоностеаратом» (а, б), «глицерилдистеаратом» (в, з) и «глицерилтристеаратом» (д):

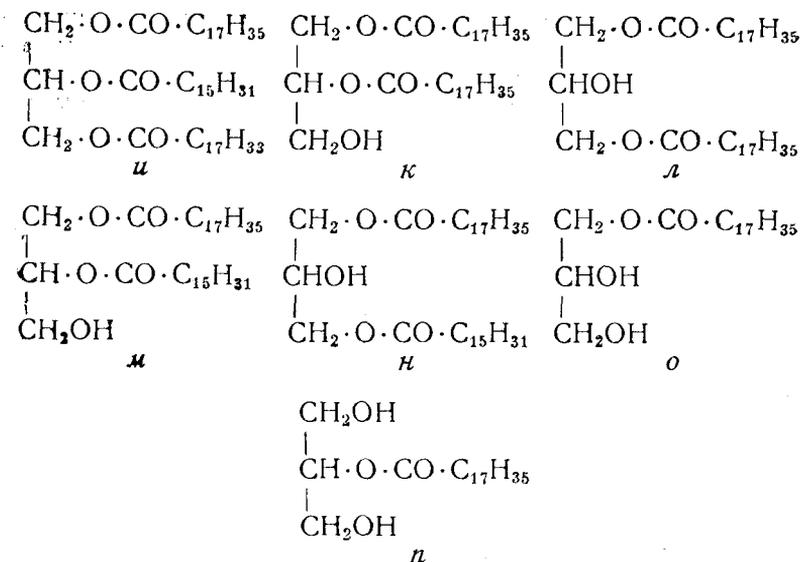


Однако эту систему трудно было бы распространить на разнокислотные глицериды. Поэтому решено вовсе не упоминать глицерина, поскольку это постоянный и неизменный компонент всех глицеридов, и образовывать имена глицеридов только от названий входящих в их состав жирнокислотных радикалов.

Таким образом, для однокислотных глицеридов приняты следующие названия: для моноглицеридов — монолаурин, моностеарин, моноолеин, для диглицеридов — дипальмитин, диарахин, дилинолеин и для триглицеридов — трикаприлин, тримиристин, трилинолеин и т. п.

В наименование смешаннокислотного глицерида входят названия всех его жирнокислотных радикалов. Если перед названием радикала стоит приставка «моно» значит, он единственный; приставка «ди» означает, что в состав глицерида входит два таких радикала, а приставка «три», что мы имеем дело с однокислотным триглицеридом. Приставка «моно» часто опускается, но подразумевается.





В соответствии с этим правилом глицерид *e* называется тристеарин, *ж* — монопальмитодистеарин, или, проще, — пальмитодистеарин. Но так же именуется и глицерид *з*. Для различения их указывается расположение жирнокислотных радикалов у соответственно обозначенных С-атомов глицерина. Таким образом, глицерид *ж* — 3-пальмито-1,2-дистеарин или  $\alpha$ -пальмитодистеарин, а глицерид *з* — 2-пальмито-1,3-дистеарин или  $\beta$ -пальмитодистеарин.

Трехкислотный триглицерид *и* называется 2-пальмито-1-стеаро-3-олеином, диглицериды *к* — 1,2-дистеарином, *л* — 1,3-дистеарином, *м* — 2-пальмито-1-стеарином, *н* — 3-пальмито-1-стеарином и моноглицериды *о* — 1-стеарином и *п* — 2-стеарином.

Для унификации номенклатуры предложено руководствоваться следующими правилами, устанавливающими последовательность наименования жирнокислотных радикалов, входящих в молекулу глицеридов [16, стр. 24; 206].

1. Основным признаком, по которому располагаются названия радикалов, служит длина цепи: на первом месте ставится наименование радикала с самой короткой цепью: например, 2-пальмито-1,3-дистеарин или 2-пальмито-1-стеаро-3-арахин.

2. Тот же порядок сохраняется, если в молекуле глицерида присутствуют насыщенные и ненасыщенные радикалы (например, 1-пальмито-3-стеаро-2-олеин).

3. При равной длине цепей предельных и непредельных радикалов сначала называют предельные, а потом непредельные, например, 1,3-дистеаро-2-олеин или 1-пальмито-3-стеаро-2-олеин. Однако, поскольку основным определяющим признаком служит длина цепи, мы говорим «1-стеаро-2-олео-3-арахин», а не «1-стеаро-3-арахо-2-олеин».

4. Непредельные кислоты одинаковой длины, но разной степени непредельности располагаются в порядке нарастания степени непредельности: например 1,2-диолео-3-линолеин, 2-олео-1-линолео-3-линоленин, но 1-пальмито-2-линолео-3-эруцин, потому что эруковая кислота имеет более длинную цепь, чем линолевая.

5. При наименовании радикалов разветвленных кислот за основу берут самую длинную прямую цепочку углеродного скелета молекулы. Так, *анте-изо*-октановая кислота  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$  считается в этом случае кисло-

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
той с цепочкой, состоящей из 8 (а не 9) углеродных атомов.

6. Изомерные радикалы располагаются следующим образом:

а) позиционные изомеры равной длины и равной степени ненасыщенности располагаются в порядке нарастания степени отдаленности двойной связи от карбоксила, например 1-петрозело-2,3-диолеин;

б) из геометрически изомерных кислот при прочих равных показателях сначала называются *цис*- и потом *транс*-кислоты, например, 2-олео-1,3-диэлаидин;

в) из оптических изомеров на первом месте ставится *l*-модификация.

7. Замещенные кислоты при прочих равных условиях следуют за незамещенными, например 2-оле-1,3-рицинолеин.

8. Циклические кислоты именуются в последнюю очередь, например 1-стеаро-2-олео-3-чальмугрин.

### 3. Глицеридный состав жиров

Как бы ни был сложен жирнокислотный состав масла, разделение выделенной из него смеси кислот на индивидуальные компоненты, идентификация каждого из них и установление количественного содержания сравнительно легко разрешимы. Применяемые для данной цели аналитические приемы следующие.

Это, во-первых, расчетный метод, основанный на сочетании таких показателей, как йодное и родановое числа жира (или смеси жирных кислот), тетрабромное, гексабромное и диеновое числа, показатель содержания высокомолекулярных насыщенных кислот по Бертраму.

Это, во-вторых, метод фракционной разгонки смеси жирных кислот, а также их метиловых или этиловых эфиров в вакууме, способ фракционного вымораживания жирнокислотной смеси из растворов, обычно в сочетании с определением некоторых из числа упомянутых показателей (чаще всего йодных и родановых чисел), метод жидкостно-жидкостной экстракции и т. п.

Это, в-третьих, спектроскопический метод исследования жиров и жирнокислотных смесей.

И, наконец, это различные формы хроматографического метода — адсорбционного, распределительного (в колонках, на бумаге и в тонком слое) и, особенно, газо-жидкостного с наибольшей разрешающей способностью.

Применение хроматографии в изучении натуральных липидов позволило нам открыть ряд таких кислот, какие ранее ускользали от нашего наблюдения из-за незначительного количественного содержания, и получить гораздо более четкое представление о жирнокислотном составе липидов.

Вопрос о глицеридном составе жиров по существу сводится к проблеме распределения жирнокислотных радикалов между глицеридными молекулами и размещения их внутри каждой молекулы. Если бы удалось установить строгую закономерность такого распределения и размещения, то оказалось бы возможным, зная жирнокислотный состав жира, рассчитать и глицеридный его состав. Однако для определения закономерностей такого рода необходимо накопить достаточно обширный экспериментальный материал; другими словами, для этого нужно знать фактический глицеридный состав большого числа жиров, что почти невозможно из-за трудностей разделения суммы глицеридов жира на индивидуальные компоненты.

Шеврель, создавший первую теорию строения глицеридов, считал, что каждый из них — сложный эфир какой-либо одной кислоты, так что, если в состав жира входят, например, стеариновая, пальмитиновая и олеиновая кислоты, то значит, они присутствуют в форме тристеарина, трипальмитина и триолеина.

Если бы это было так, то и разделение их на индивидуумы представляло бы задачу не намного более трудную, чем разделение соответствующих кислот. Да и без разделения

глицеридов можно было бы считать, что молярное количественное соотношение их в жирах совпадает с молярным соотношением индивидуальных жирных кислот в их смесях, выделенных из глицеридов.

Однако позднейшие исследования показали, что теория «однокислотного строения» Шевреля не соответствует действительному строению глицеридов. Сейчас можно считать установленным, что в состав натуральных липидов как животного происхождения, так и растительного входят многочисленные и однокислотные, и смешаннокислотные глицериды. Это значительно усложняет задачу разделения глицеридных смесей.

Если кислоты даже при относительно близких молекулярных весах весьма значительно разнятся по физическим свойствам, что в равной мере относится и к метиловым, и к этиловым эфирам, а также к соответствующим однокислотным глицеридам, то многочисленные смешаннокислотные глицериды характеризуются целой гаммой переходных свойств. Ниже приводим данные о некоторых свойствах трех жирных кислот — стеариновой, пальмитиновой и олеиновой и их производных.

<i>Температура, °С</i>	<i>Пальмитиновая кислота</i>	<i>Стеариновая кислота</i>	<i>Олеиновая кислота</i>
Плавления	62,6	69,6	13—16
Кипения	215/15	232/15	234—235/15
Плавления метиловых эфиров	30,5	39,1	19,9
Кипения метиловых эфиров	184/12	215/15	212—213/15
Плавления этиловых эфиров	25,0	33,9	—
Кипения этиловых эфиров	184,5— —185,5/10	214— —215/15	214—216/15
Плавления триглицеридов	65,5—66,4	72,0—73,1	4,9—5,5

Таким образом, смесь трех кислот нетрудно разделить на индивидуальные компоненты. Фракционной разгонкой метиловых или этиловых эфиров легко отделить пальмитиновую кислоту от смеси стеариновой и олеиновой, а разделить эти две кислоты можно дробным вымораживанием их эфиров.

Температуры плавления (°С) триглицеридов пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот следующие:

<i>Триглицерид</i>	<i>Температура плавления</i>
Тристеарин	72,0—73,1
2-Пальмито-1,3-дистеарин	68,0—68,5
1,3-Дипальмито-2-стеарин	68,0
Трипальмитин	65,5—66,4
1-Пальмито-2,3-дистеарин	65,0—65,2
1,2-Дипальмито-3-стеарин	62,5—62,7
1,3-Дистеаро-2-олеин	43,5—44,3
1,2-Дистеаро-3-олеин	43,5
1-Пальмито-2-стеаро-3-олеин	40,2—40,8
2-Пальмито-1-стеаро-3-олеин	40,0—41,0
1,3-Дипальмито-2-олеин	37,5—38,5
1-Пальмито-3-стеаро-2-олеин	37,0—39,0
1,2-Дипальмито-3-олеин	34,5—34,8
2-Стеаро-1,3-диолеин	?
1-Стеаро-2,3-диолеин	23,5
1-Пальмито-2,3-диолеин	19,0
2-Пальмито-1,3-диолеин	18,0
Триолеин	4,9—5,5

Мы привели 18 одно- и смешаннокислотных глицеридов при наличии только трех кислот. Картина еще более осложняется полиморфизмом глицеридов, существующих в трех и даже четырех модификациях, сильно различающихся по температурам плавления. Так, наряду с тристеарином, плавящимся при 72—73°, есть модификации его с т. пл. 64,5 и 54,5°; для 1,3-дистеаро-2-олеина, кроме модификации с т. пл. 43,5—44,3°, известны еще три модификации с т. пл. 22,4; 37 и 41,5°. Таким образом, число компонентов в смеси глицеридов столь велико, что практически почти невозможно разделить ее на индивидуальные соединения на основе различия физических свойств.

Поэтому делаются попытки, поскольку это представляет практический интерес, установить глицеридный состав жиров хотя бы по отдельным типам глицеридов, таким как

- 1) тринасыщенные глицериды ГлП<sub>3</sub>;
- 2) дианасыщенные-мононенасыщенные ГлП<sub>2</sub>Н;
- 3) моноанасыщенные-диненасыщенные ГлПН<sub>2</sub>;
- 4) триненасыщенные глицериды ГлН<sub>3</sub>.

В последнее время делаются попытки учесть и различие глицеридов по условиям размещения жирнокислотных радикалов — предельных и непредельных — внутри глицеридной молекулы. В этом случае число типов возрастет до 6:

- 1) тринасыщенные глицериды ГлП<sub>3</sub>,
- 2) α, α'-динасыщенно-β-мононенасыщенные ГлППН,
- 3) α, β-динасыщенно-α'-мононенасыщенные ГлППН,
- 4) β-моноанасыщенно-α, α'-диненасыщенные ГлНПН,

5)  $\alpha$ -мононасыщенно- $\alpha'$ ,  $\beta$ -диненасыщенные ГлПНН,

6) триненасыщенные глицериды ГЛН<sub>3</sub>.

При этом предполагается, что  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -положения совершенно идентичны, поскольку в обоих случаях жирнокислотные радикалы связаны с первичным карбинолом; радикал в  $\beta$ -положении находится в особых условиях, потому что здесь он связан со вторичным карбинолом.

Интересно, что, натолкнувшись на первых порах на почти непреодолимые трудности выделения индивидуальных глицеридов из природных жиров и установления, таким образом, на основе экспериментальных данных фактического глицеридного состава, исследователи пошли по скользкому пути создания теорий (вернее, схем) глицеридного строения. Вместе с тем велись упорные поиски способов разделения суммы глицеридов если не на отдельные компоненты, то хотя бы на группы компонентов, сходных по какому-либо признаку. По мере накопления экспериментального материала исследователям приходилось отказываться от старых теорий и создавать новые. Таким образом, экспериментальная работа и теоретизирование шли здесь параллельно.

Рассмотрим теории распределения жирнокислотных радикалов между глицеридными молекулами в хронологической последовательности их возникновения и поэтому начнем с теорий, не учитывавших изомерии, обусловленной различным положением предельных и непредельных радикалов в молекуле глицерида [207, 208].

### а. Теория равномерного распределения

Если не учитывать несколько примитивной однокислотной теории распределения по Шеврелю, то первой научно построенной, имеющей своих сторонников и в наши дни, является теория равномерного распределения, созданная известным английским исследователем Гильдичем [Т. Р. Hilditch, 209—210]. По его мнению, жирные кислоты в природных жирах стремятся распределиться равномерно между всеми триглицеридными молекулами. «Феномен равномерного распределения» Hilditch сформулировал так.

1. Если данная жирная кислота А составляет 33% (молярных) или больше от суммы всех жирных кислот ( $A+x$ ), то она входит практически в количестве хотя бы одного радикала во все триглицеридные молекулы ( $ГЛАХ_2$ ) данного жира.

2. Если кислота А образует 33—66% (молярных) всей суммы жирных кислот ( $A+X$ ), то она входит дважды в

молекулу  $\text{ГлA}_2\text{X}$  и притом тем чаще, чем больше процентное содержание ее в жире.

3. Если данная кислота образует 67% и более от общего содержания жирных кислот, то прочие жирные кислоты  $\text{X}$  могут участвовать в образовании смешаннокислотных глицеридов  $\text{ГлA}_2\text{X}$ , входя в каждую молекулу глицерида в количестве не более одного радикала. Избыточное количество кислоты  $\text{A}$  идет на образование однокислотных глицеридов  $\text{ГлA}_3$ .

4. Жирнокислотные компоненты, содержание которых невелико — меньше трети общего количества жирных кислот (например, 15%), входят в количестве не более одного радикала в триглицеридные молекулы и, разумеется, не в каждую триглицеридную молекулу.

Пример 1. Разделим все кислоты, входящие в состав хлопкового масла, на две группы — предельные (П) и непредельные (Н), не уточняя природы каждой индивидуальной кислоты. Пусть предельных кислот 24%, непредельных 76. По представлениям Шевреля следовало бы ожидать, что в состав масла входит 24% тринасыщенных глицеридов  $\text{ГлП}_3$  и 76% триненасыщенных  $\text{ГлН}_3$ .

Рассчитаем, как распределятся предельные и непредельные кислоты в соответствии с теорией равномерного распределения.

Отбрав наугад 100 глицеридных молекул, мы находим в их составе 300 жирнокислотных радикалов, в том числе  $300 \cdot 0,24 = 72$  радикала П и 228 радикалов Н. Так как радикалов П меньше одной трети, то они входят по одному в глицеридные молекулы, максимально в 72 молекулы. В эти же 72 молекулы входит по 2 радикала Н, а всего 144. В остатке получается  $228 - 144 = 84$  радикала Н, которые и входят — по 3 — в состав остальных 28 глицеридных молекул.

Итак, состав хлопкового масла, согласно Гильдичу, по типам жирных кислот (предельных и непредельных) таков:

$\text{ГлПН}_2$  — 72%

$\text{ГлН}_3$  — 28%

100%

Пример 2. В качестве второго примера рассмотрим то же хлопковое масло с учетом количества входящих в его состав индивидуальных кислот.

Примем жирнокислотный состав (%) масла равным:

стеариновой кислоты (S) — 2;

пальмитиновой (P) — 22;

олеиновой	(O) — 32;
линолевой	(L) — 44.

Теми же цифрами выражается по Шеврелю содержание триглицеридов — тристеарина, трипальмитина, триолеина и трилинолеина.

По теории равномерного распределения в состав глицеридных молекул может войти только по одному радикалу S, P и O. По 2 радикала линолевой кислоты могут войти в 32 глицеридных молекулы и в остальные 68 молекул по одному.

В состав 100 молекул глицеридов входит 300 радикалов, из которых

радикалов стеариновой кислоты	$300 \cdot 0,02 = 6$ ;
пальмитиновой	$300 \cdot 0,22 = 66$ ;
олеиновой	$300 \cdot 0,32 = 96$ ;
линолевой	$300 \cdot 0,44 = 132$ .

Из 132 L в состав глицеридов ГлXL<sub>2</sub> входит  $32 \cdot 2 = 64$  L. Так как в общем числе глицеридов содержится 28% молекул типа ГлН<sub>3</sub>, т. е. 28 триненасыщенных глицеридов, то из 32 молекул ГлXL<sub>2</sub> 28 имеют строение ГлOL<sub>2</sub> и остальные 4 — строение ГлPL<sub>2</sub>. Таким образом, на образование этих молекул уходит 28 радикалов O и 4 P. На образование остальных 68 глицеридных молекул остается 68 радикалов L, 68 O, 62 P и 6 S. Очевидно, в каждую глицеридную молекулу войдет по 1 L, 1 O, кроме того, в 62 молекулы войдет по 1 P и в 6 молекул — по 1 S.

Отсюда глицеридный состав масла следующий:

ГлOL <sub>2</sub> — 28%	ГлН <sub>3</sub> — 28%
ГлPL <sub>2</sub> — 4%	} — ГлПН <sub>2</sub> — 72%.
ГлPOL — 62%	
ГлSOL — 6%	

Экспериментальная проверка показала, что правило равномерного распределения лишь приблизительно выдерживается для некоторых растительных масел, но не соблюдается для жиров, богатых высокомолекулярными насыщенными кислотами, такими как стеариновая, пальмитиновая и др., т. е. для таких жиров, как баранье и говяжье сало и некоторые тропические растительные жиры.

К тому же теория строения глицеридов жира по Гильдичу страдает существенным недостатком: она не решает вопроса о механизме равномерного распределения жирных кислот между триглицеридными молекулами.

## 6. Теория случайного распределения

Лонгенекер Н. Е. Longenecker [211] в 1941 г. и позже, в 1947 г., Норрис и Мэттил [F. A. Norris, K. F. Mattil, 212] высказали мысль, что жиры могли образоваться по законам случайного (вероятностного) распределения. Чтобы объяснить смысл этого высказывания, остановимся на решении задачи такого рода.

По-видимому, одной из стадий процесса синтеза жиров в растительном или животном организме является этерификация глицерина с жирными кислотами. Можно допустить, что этерификация идет последовательно с образованием сначала моноглицеридов, потом диглицеридов и, наконец, триглицеридов.

Пусть в жирнокислотной смеси, участвующей в построении глицеридов хлопкового масла, содержится 24% предельных (П) и 76% непредельных (Н) кислот. Какова вероятность того, что 1000 глицериновых молекул, столкнувшись с молекулами жирных кислот, вступят в соединение с жирнокислотными молекулами того или другого рода? Очевидно, что вероятность образования насыщенного моноглицерида выражается цифрой 0,24 и ненасыщенного — 0,76. Это значит, что из 1000 глицериновых молекул возникнут моноглицеридные молекулы.

$$\text{типа ГлП} = 1000 \times 0,24 = 240$$

$$\text{и ГлН} = 1000 \times 0,76 = 760.$$

Далее эти молекулы вторично вступают в соединение с молекулами жирных кислот, образуя диглицериды. Вероятность возникновения диглицеридов разных типов выражается цифрами:

$$\text{ГлП}_2 = 240 \times 0,24 = 58$$

$$\left. \begin{aligned} \text{ГлПН} &= 240 \times 0,76 = 182 \\ \text{ГлНП} &= 760 \times 0,24 = 182 \end{aligned} \right\} 364$$

$$\text{ГлН}_2 = 760 \times 0,76 = 578.$$

И, наконец, при последнем взаимодействии диглицеридов с жирными кислотами образуются триглицериды следующих типов:

$$\text{ГлП}_3 = 58 \times 0,24 = 14$$

$$\left. \begin{aligned} \text{ГлП}_2\text{Н} &= 58 \times 0,76 = 44 \\ \text{ГлП}_2\text{Н} &= 364 \times 0,24 = 87 \end{aligned} \right\} 131$$

$$\left. \begin{aligned} \text{ГлПН}_2 &= 364 \times 0,76 = 277 \\ \text{ГлПН}_2 &= 578 \times 0,24 = 139 \\ \text{ГлН}_3 &= 578 \times 0,76 = 439. \end{aligned} \right\} 416$$

Таким образом, вместо двух типов глицеридов, возможных для хлопкового масла по теории равномерного распределения, по теории случайного распределения вероятны четыре типа глицеридов в количествах (%):

$$\begin{aligned} \text{ГлП}_3 & - 1,4; \\ \text{ГлП}_2\text{Н} & - 13,1; \\ \text{ГлПН}_2 & - 41,6; \\ \text{ГлН}_3 & - 43,9. \end{aligned}$$

На этом примере нетрудно вывести обобщенные выражения для расчета содержания каждого типа глицеридов в глицеридной смеси. Если содержание предельных кислот равно  $a\%$  и непредельных —  $b\%$ , так что  $a+b=100$ , то молекулярное содержание глицеридов (%) по типам выражается уравнениями

$$\begin{aligned} \text{ГлП}_3 &= a^3 \cdot 10^{-4}; \\ \text{ГлП}_2\text{Н} &= 3 a^2 b \cdot 10^{-4}; \\ \text{ГлПН}_2 &= 3 a b^2 \cdot 10^{-4}; \\ \text{ГлН}_3 &= b^3 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Задача значительно усложняется, если мы, вместо определения состава жира по типам глицеридов, захотим рассчитать состав с учетом индивидуальных глицеридов (без подразделения на позиционные изомеры).

Если снова примем состав жирнокислотной смеси хлопкового масла  $S=2\%$ ,  $P=22\%$ ,  $O=32\%$ ,  $L=44\%$  и будем так же последовательно переходить от жирных кислот к моно-, ди-, и триглицеридам, то для 1000 молекул триглицеридов получим такое соотношение:

$$\left. \begin{aligned} \text{ГлS}_3 &= 1000 \cdot 0,02^3 = 0 \quad \text{или в процентах} = 0 \\ \text{ГлP}_3 &= 1000 \cdot 0,22^3 = 11 &= 1,1 \\ \text{ГлS}_2\text{P} &= 3 \cdot 1000 \cdot 0,02^2 \cdot 0,22 = 0 &= 0 \\ \text{ГлP}_2\text{S} &= 3 \cdot 1000 \cdot 0,22^2 \cdot 0,02 = 3 &= 0,3 \end{aligned} \right\} \text{ГлП}_3 = 1,4\%$$

$\Gamma\text{лS}_2\text{O} = 3 \cdot 1000 \cdot 0,02^2 \cdot 0,32 = 0 = 0\%$	}	$\Gamma\text{лП}_2\text{Н} = 13,1\%$
$\Gamma\text{лS}_2\text{L} = 3 \cdot 1000 \cdot 0,02^2 \cdot 0,44 = 1 = 0,1$		
$\Gamma\text{лP}_2\text{O} = 3 \cdot 1000 \cdot 0,22^2 \cdot 0,32 = 46 = 4,6$		
$\Gamma\text{лP}_2\text{L} = 3 \cdot 1000 \cdot 0,22^2 \cdot 0,44 = 65 = 6,5$		
$\Gamma\text{лSPO} = 6 \cdot 1000 \cdot 0,02 \cdot 0,22 \cdot 0,32 = 8 = 0,8$		
$\Gamma\text{лSPL} = 6 \cdot 1000 \cdot 0,02 \cdot 0,22 \cdot 0,44 = 11 = 1,1$	}	$\Gamma\text{лПН}_2 = 41,6\%$
$\Gamma\text{лO}_2\text{S} = 3 \cdot 1000 \cdot 0,32^2 \cdot 0,02 = 6 = 0,6$		
$\Gamma\text{лO}_2\text{P} = 3 \cdot 1000 \cdot 0,32^2 \cdot 0,22 = 68 = 6,8$		
$\Gamma\text{лL}_2\text{S} = 3 \cdot 1000 \cdot 0,44^2 \cdot 0,02 = 12 = 1,2$		
$\Gamma\text{лL}_2\text{P} = 3 \cdot 1000 \cdot 0,44^2 \cdot 0,22 = 128 = 12,8$		
$\Gamma\text{лSOL} = 6 \cdot 1000 \cdot 0,02 \cdot 0,32 \cdot 0,44 = 17 = 1,7$		
$\Gamma\text{лPOL} = 6 \cdot 1000 \cdot 0,22 \cdot 0,32 \cdot 0,44 = 185 = 18,5$		
$\Gamma\text{лO}_3 = 1000 \cdot 0,32^3 = 33 = 3,3$		
$\Gamma\text{лL}_3 = 1000 \cdot 0,44^3 = 85 = 8,5$		
$\Gamma\text{лO}_2\text{L} = 3 \cdot 1000 \cdot 0,32^2 \cdot 0,44 = 135 = 13,5$		
$\Gamma\text{лL}_2\text{O} = 3 \cdot 1000 \cdot 0,44^2 \cdot 0,32 = 186 = 18,6$		
<b>Всего 1000</b>		<b>100%</b>

Обобщенные выражения молярного содержания индивидуальных глицеридов в глицеридной смеси по законам случайного распределения носят такой характер: при наличии в масле кислот А, В, С, Д... в количествах (*мол. %*)  $a, b, c, d...$  содержание однокислотных глицеридов  $\Gamma\text{лA}_3, \Gamma\text{лB}_3, \Gamma\text{лC}_3...$  равно  $a^3 \cdot 10^{-4}, b^3 \cdot 10^{-4}, c^3 \cdot 10^{-4}$  и т. д.; содержание двухкислотных глицеридов  $\Gamma\text{лA}_2\text{B}, \Gamma\text{лAB}_2, \Gamma\text{лB}_2\text{C}...$  равно  $3a^2b \cdot 10^{-4}, 3ab^2 \cdot 10^{-4}, 3b^2c \cdot 10^{-4}$  и т. д.; содержание трехкислотных глицеридов  $\Gamma\text{лABC}, \Gamma\text{лABD}, \Gamma\text{лBCD}...$  равно  $6abc \cdot 10^{-4}, 6abd \cdot 10^{-4}, 6bcd \cdot 10^{-4}$  и т. д.

Интересно сопоставить цифры, полученные для состава хлопкового масла по теориям равномерного и вероятностного распределения: в первом случае получается только 4 вида индивидуальных глицеридов, причем совершенно отсутствуют однокислотные триглицериды; во втором случае теоретически возможны оказываются 20 глицеридов, но так как для трех видов ( $\Gamma\text{лS}_3, \Gamma\text{лS}_2\text{P}$  и  $\Gamma\text{лS}_2\text{O}$ ) получается исчезающе малое процентное содержание, то практически в состав масла

должно входить 17 глицеридов, что, разумеется, лучше объясняет свойства масла.

Норрис и Мэттил [F. A. Norris, K.F. Mattil, 212] разработали теорию вероятностного распределения жирнокислотных радикалов между глицеридными молекулами специально для животных жиров: состав многих из них, действительно, соответствует рассчитанному по закону этой теории. Такое распределение радикалов авторы приписывают специфическому действию животных энзимов. Предполагается, что энзимы, чьим действием обусловлен синтез триглицеридов в животном организме, либо промотируют межмолекулярный обмен жирнокислотными радикалами, либо создают подвижное равновесие между жирными кислотами и глицерином, с одной стороны, и триглицеридами и водой — с другой:



Однако, в чем заключается механизм специфического действия животных энзимов в отличие от растительных Норрис и Мэттил не объясняют.

Кроме того, выяснилось, что состав некоторых растительных жиров тоже достаточно удовлетворительно подчиняется закону случайного или вероятностного распределения; с другой стороны, нашлись и такие животные жиры, состав которых не соответствует требованиям этого закона. Таким образом, мы не усматриваем бесспорного основания для того, чтобы приписывать какой-то принципиально различный механизм действию животных и растительных энзимов, хотя и не исключаем такой возможности.

### в. Теория ограниченно-случайного распределения

С ростом числа работ по глицеридному составу жиров, чему во многом способствовало совершенствование техники исследования, определилось, что теории как равномерного распределения, так и вероятностного не могут дать общую картину распределения жирнокислотных радикалов. Одни животные и растительные жиры по составу близки к цифрам, рассчитанным по теории Гильдича, другие — к цифрам, найденным по уравнениям случайного распределения; состав третьих не соответствует ни той, ни другой теории.

В связи с этим возникли попытки сочетать обе эти теории или внести те или иные коррективы в них, в особенности, в теорию случайного распределения. Отметим только теорию ограниченно-случайного распределения индийского исследо-

вателя Карта (1952—1954) [Kartha A. R. S., 213], которая, помимо того, что дает во многих случаях расчетные показатели состава, удовлетворительно совпадающие с экспериментальными показателями, привлекает наше внимание еще и потому, что в ней впервые делается попытка объяснить механизм построения глицеридов.

Сущность теории ограниченно-случайного распределения по Карта формулируется в виде следующих трех положений.

1. Тринасыщенные глицериды  $\text{ГлП}_3$  могут содержаться в любом жире, однако лишь в таком количестве, чтобы жир в живом организме животного или растения в условиях его существования оставался жидким.

2. Если при построении триглицеридов по законам вероятностного распределения образуется такое количество глицеридов типа  $\text{ГлП}_3$ , что оно не мешает жиру оставаться жидким, то состав жира оказывается точно соответствующим правилу случайного распределения.

3. Если количество глицеридов типа  $\text{ГлП}_3$ , которое может образоваться по правилу неограниченно-случайного распределения, больше того, что требуется для поддержания жира в организме в жидком состоянии, то количество фактически присутствующих в жире глицеридов  $\text{ГлП}_3$  определяется вышеупомянутым положением 1; все жирные кислоты, за исключением вошедших в состав глицеридов  $\text{ГлП}_3$ , распределяются между остальными глицеридными типами точно в соответствии с законом вероятности.

Руководствуясь этими ограничительными правилами, можно рассчитать состав глицеридной смеси, если предварительно экспериментальным путем определить содержание в жире глицеридов типа  $\text{ГлП}_3$ .

Карта разработал методику аналитического определения содержания глицеридов по типам, основанную на фракционной кристаллизации тринасыщенных глицеридов из ацетонных растворов и на окислении жира в ацетонных растворах перманганатом (вариант метода Гильдича) и разделении образовавшихся азелаинглицеридов за счет различной растворимости их магниезиальных солей.

Исходя из некоторых теоретических предпосылок, по-видимому, не во всем правильных, Карта приходит к следующему методу расчета состава глицеридов.

Пусть количество тринасыщенных глицеридов в жире, полученное расчетом по теории вероятностей, равно  $\text{ГлП}_3$  фактически найденное в жире количество таких глицеридов оказалось равным  $\text{ГлП}_3$ . Таким образом, часть этих глице-

ридов ГлП<sub>3</sub>'—ГлП<sub>3</sub> должна была претерпеть превращение, обменяв один из радикалов П (т. е. 1/3 всех жирнокислотных радикалов, входящих в ее состав) на радикал Н.

В реакцию обмена могут вступить только глицериды ГлПН<sub>2</sub>' и ГлН<sub>3</sub>', потому что обмен с глицеридами ГлП<sub>2</sub>Н' не уменьшил бы общего содержания тринасыщенных глицеридов.

Количество кислот П, обменивающихся на радикалы Н, Карта распределяет между глицеридами ГлПН<sub>2</sub>' и ГлН<sub>3</sub>' пропорционально содержанию в них радикалов Н, причем то их количество, которое вступает в реакцию с молекулами ГлПН<sub>2</sub>', он обозначает буквой „а“, а то, что вступает в реакцию с молекулами ГлН<sub>3</sub>' — буквой „в“. Отсюда состав жира:

ГлП<sub>3</sub> — находится опытным путем;

$$\text{ГлП}_2\text{Н} = \text{ГлП}_2\text{Н}' + (\text{ГлП}_3' - \text{ГлП}_3) + 3a;$$

$$\text{ГлПН}_2 = \text{ГлПН}_2' - 3a + 3b;$$

$$\text{ГлН}_3 = \text{ГлН}_3' - 3b.$$

Автор в качестве примера приводит гипотетический низкоплавкий жир, содержащий 50% предельных и 50% непредельных кислот; тринасыщенных глицеридов в нем совсем не найдено. По правилу случайного распределения в жире должно содержаться:

$$\begin{aligned} \text{ГлП}_3' &= 12,5\%; & \text{ГлП}_2\text{Н}' &= 37,5\%; & \text{ГлПН}_2' &= 37,5\%; \\ \text{ГлН}_3' &= 12,5\%. \end{aligned}$$

Поскольку тринасыщенных глицеридов в жире не оказалось, 1/3 кислот, входящих в состав этих глицеридов, т. е.  $12,5 \times 1/3 = 4,2\%$  мол. П' вступило в реакцию с глицеридами типов ГлПН<sub>2</sub>' и ГлН<sub>3</sub>'.

В глицеридах первого из этих двух типов содержится  $37,5 \times \frac{2}{3} = 25\%$  мол. Н, в глицеридах второго типа — 12,5%. Таким образом, 4,2% П из тринасыщенных глицеридов должны вступить в реакцию с глицеридами этих двух типов в количествах, пропорциональных числам  $25:12,5 = 2:1$ , другими словами:  $4,2 \times 2/3 = 2,8\%$  П вступит в реакцию с ГлПН<sub>2</sub>' и 1,4% — с ГлН<sub>3</sub>'. Примем обозначения  $a = 2,8$  и  $b = 1,4$ . Отсюда получаем:

$\text{ГлП}_3 = 0$  (по данным анализа);

$$\text{ГлП}_2\text{Н} = 37,5 + 12,5 + 3 \cdot 2,8 = 58,4\%$$

$$\text{ГлПН}_2 = 37,5 - 3 \cdot 2,8 + 3 \cdot 1,4 = 33,3\%$$

$$\text{ГлН}_3 = 12,5 - 3 \cdot 1,4 = 8,3\%.$$

Рассмотрим другой пример. Представим, что жир содержит 68% предельных кислот и 32% непредельных. Для него по теории вероятности следует ожидать такого глицеридного состава:

$$\text{ГлП}'_3 - 31,4\%; \text{ГлП}'_2\text{Н}' - 44,4\%; \text{ГлПН}'_2 - 20,9\%;$$

$$\text{ГлН}'_3 - 3,3\%.$$

Пусть фактическое содержание тринасыщенных глицеридов найдено равным 11,4%; остальные 20% вступили в реакцию с глицеридами  $\text{ГлПН}'_2$  и  $\text{ГлН}'_3$ . По правилу Карта,  $20 \times 1/3 = 6,7\%$  П нужно распределить между этими двумя типами глицеридов пропорционально числам  $20,9 \times 2 \cdot 3 = 13,9$  и 3,3; это даст  $a = 5,4$  и  $b = 1,3$ . Отсюда состав глицеридов:

$$\text{ГлП}_3 = 11,4\% \text{ (найдено анализом);}$$

$$\text{ГлП}_2\text{Н} = 44,4 + 20 : 3 \cdot 5,4 = 80,6\%;$$

$$\text{ГлПН}_2 = 20,9 - 3 \cdot 5,4 + 3 \cdot 1,3 = 8,6\%;$$

$$\text{ГлН}_3 = 3,3 - 3 \cdot 1,3 = -0,6\%.$$

Отрицательное значение одного из слагаемых делает абсурдным все решение. Оно является результатом неправильно допущаемого индийским исследователем распределения избыточных предельных радикалов П пропорционально содержанию непредельных радикалов в глицеридах  $\text{ГлПН}'_2$  и  $\text{ГлН}'_3$ . Однако к этому вопросу мы еще вернемся ниже.

Особым вопросом, представляющим несомненно большой интерес, является вопрос о механизме распределения жирнокислотных радикалов между глицеридными молекулами и о причинах, ограничивающих случайное и вероятностное их распределение.

Карта выдвинул в объяснение этих явлений гипотезу энзиматического действия. При этом он делает следующие пять допущений.

1. Энзимы коллоидальны.

2. Они вызывают этерификацию жирных кислот с глицерином, образуя сначала устойчивые промежуточные комплексы с исходными реагентами, которые далее превраща-

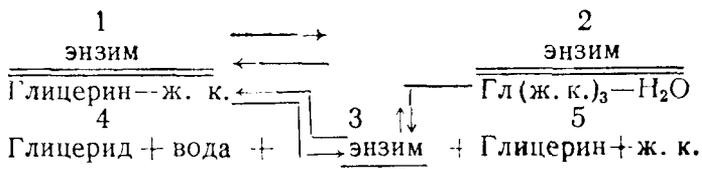
ются в устойчивые комплексы с продуктами реакции. Затем эти комплексы распадаются с образованием конечных продуктов реакции и свободных энзимов. Переэтерификация протекает таким же образом.

3. Этот процесс обратим.

4. Комплексы могут и не возникнуть, если какие-либо факторы препятствуют образованию непрерывных адсорбционных пленок на поверхности коллоидального энзима.

5. Твердые вещества не образуют непрерывных адсорбционных пленок.

Схематически теорию энзиматического механизма образования и переэтерификации глицеридов Карта изображает таким образом:



Здесь двойная линия изображает поверхность энзима. Цикл по часовой стрелке  $(5+3) \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow (3+4)$  символизирует реакцию этерификации; цикл против часовой стрелки  $(4+3) \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow (3+5)$  — реакцию гидролиза.

Карта считает, что глицериды в твердом состоянии не могут гидролизываться энзимами и потому в связи с обратимостью реакции — не могут и синтезироваться ими. Для объяснения этого явления Карта привлекает свои допущения 4 и 5. Согласно этим допущениям, поскольку кислоты П и глицериды ГлП<sub>3</sub> — вещества твердые, они не могут образовывать непрерывных адсорбционных пленок на поверхности коллоидных энзимов, а в силу этого не могут давать промежуточных комплексов, ведущих в одном случае к этерификации кислот, в другом — к гидролизу глицеридов.

Это рассуждение Карта носит несколько порочный характер: оно не объясняет того, почему все же некоторое количество глицеридов ГлП<sub>3</sub> образуется в организме и содержится в жире; и, далее, оно не выявляет того, какие взаимоотношения существуют между процессами, протекающими на поверхности энзима (органического катализатора), и составом жира в объеме.

Мы считаем целесообразным внести некоторые коррективы в гипотезу Карта и в его расчетную схему [214].

Самый существенный из них заключается в том, что допущения 4 и 5 должны быть совсем отброшены. Следовательно, и твердые кислоты могут сорбироваться на поверхности энзима и образовывать комплексы, что должно вести к образованию глицеридов с различным содержанием предельных радикалов, в том числе и твердых тринасыщенных глицеридов ГлП<sub>3</sub>. Эти глицериды до известного предела могут десорбироваться и уходить в объем, т. е. в массу жира. Мы говорим «до известного предела», т. е. до тех пор, пока эти твердые глицериды при температуре организма могут растворяться в окружающем жире. С того момента, как жир оказывается насыщенным твердыми глицеридами ГлП<sub>3</sub>, вновь образующиеся на поверхности энзима молекулы таких глицеридов десорбироваться и уходить в объем более не могут. Они остаются на поверхности энзима и отныне могут перемещаться только по поверхности энзима (латеральная диффузия). Если в процессе такой латеральной диффузии они встречаются с молекулами ГлП<sub>2</sub>Н, или ГлПН<sub>2</sub>, или ГлН<sub>3</sub>, они могут обмениваться с ними радикалами. Обмен радикалами П на П ничего не меняет в положении дел. Обмен радикала П в молекуле ГлП<sub>3</sub> на радикал Н из молекулы ГлП<sub>2</sub>Н тоже не изменяет общего количества тринасыщенных глицеридов. И только обмен радикала П в тринасыщенной молекуле на радикал Н в молекулах ГлПН<sub>2</sub> или ГлН<sub>3</sub> приводит к уменьшению количества глицеридов ГлП<sub>3</sub>. Надо помнить, что реакция обмена радикалами протекает при относительно низких температурах только под действием энзима и на его поверхности. Поэтому, коль скоро вновь образовавшиеся в результате обмена глицериды, обладающие большей растворимостью в жидком жире, чем тринасыщенные, десорбируются и уйдут в объем, обратный обмен становится невозможным.

Этим механизмом и лимитируется количество тринасыщенных глицеридов в натуральных жирах. Поэтому содержание их в натуральных жирах часто оказывается меньшим, чем рассчитанное по законам вероятности.

Из сказанного вытекают следующие следствия.

1. Количество тринасыщенных твердых глицеридов ГлП<sub>3</sub> в жире должно быть тем больше, чем выше температура организма. Для теплокровных животных она колеблется в очень широких пределах (36—43°), причем для каждого данного вида животных она более или менее постоянна. Для холоднокровных животных она обычно на 2—3° превышает температуру окружающей среды. Отсюда мы вправе были бы ожидать существенных различий в составе «летнего» и

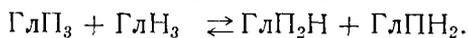
«зимнего» жира таких животных. Нам неизвестно, проверялось ли какими-либо наблюдениями это соображение. А его интересно было бы проверить. Что касается растений, которые сохраняют температуру окружающей среды, то для них, очевидно, определяющей является температура созревания семян, когда в них наиболее интенсивно протекает жиросинтез. Этим и объясняется то обстоятельство, что масла растений умеренного пояса вообще не содержат твердых глицеридов, а масла растений тропического пояса содержат значительные их количества.

2. Количество тринасыщенных глицеридов ГлП<sub>3</sub> в жире должно быть тем больше, чем ниже молекулярный вес насыщенных кислот П. С уменьшением молекулярного веса насыщенных глицеридов их растворимость в жидком жире возрастает. И, действительно, по данным анализов Карта, жиры тропических растений Rambutan, Pulasan, Garcinia indica, Allablackia stuhlmannii, в состав насыщенных кислот которых входит 94—96% стеариновой и высших кислот, содержат всего 1,5% ГлП<sub>3</sub> (при рассчитанном по теории вероятности содержании 12—20%). Жиры Babassu, Dika, масла пальмоядровое, кокосовое и мускатного ореха, в состав насыщенных кислот которых входит 6—11% пальмитиновой кислоты и 87—100% кислот миристиновой и низших, содержат 63—86% глицеридов ГлП<sub>3</sub>, т. е. количества, почти точно совпадающие с рассчитанными по теории вероятности.

Все эти факты достаточно убедительно говорят в пользу теории глицеридного состава Карта в той трактовке, какую мы ей даем.

3. Третье следствие, вытекающее из теории Карта в условиях правильной ее трактовки, заключается в следующем.

Если первоначальное образование и состав триглицеридов определяются числом соударений молекулы глицерина с молекулами различных видов жирных кислот (например, П и Н) на поверхности энзима, то последующая переэтерификация глицеридов обуславливается числом соударений молекулы одного триглицерида (например, ГлП<sub>3</sub>) с молекулами других триглицеридов (например, ГлПН<sub>2</sub> и ГлН<sub>3</sub>) в процессе их латеральной диффузии по поверхности энзима до момента десорбции. Это явствует из уравнений обменных реакций:



Здесь участниками реакции являются триглицеридные молекулы а не жирнокислотные радикалы.

Поэтому система расчетов, предложенная Карта, вообще неправильна. Расчет для вышеприведенного примера гипотетического жира с 50% предельных и 50% непредельных кислот следовало бы вести так.

Поскольку делается предположение, что в этом жире вовсе не найдено тринасыщенных глицеридов, все количество их ГлП<sub>3</sub>, рассчитанное по закону неограниченно-вероятностного распределения, должно принять участие в обмене радикалов на поверхности энзима. Отбрасывая по вышеизложенным соображениям случаи столкновений ГлП<sub>3</sub> с ГлП<sub>3</sub> и ГлП<sub>3</sub> с ГлП<sub>2</sub>Н', как не приводящие к желательному эффекту снижения содержания трипредельных глицеридов, рассмотрим случаи столкновения ГлП<sub>3</sub> с ГлПН<sub>2</sub>' и ГлН<sub>3</sub>'. Вероятности столкновения с молекулами этих двух последних типов глицеридов относятся, как 37,5:12,5=3:1. Поэтому из 12,5% молекул ГлП<sub>3</sub> с молекулами ГлПН<sub>2</sub>' столкнется 12,5×3/4=9,4% и с молекулами ГлН<sub>3</sub>'—3,1%. Таким образом, глицеридный состав жира выразится следующими цифрами:

ГлП <sub>3</sub> = 0 (по данным анализа);	<i>По Карта</i>
ГлП <sub>2</sub> Н = 37,5 + 12,5 + 9,4 = 59,4%	58,4%
ГлПН <sub>2</sub> = 37,5 - 9,4 + 3,1 = 31,2%	33,3%
ГлН <sub>3</sub> = 12,5 - 3,1 = 9,4%	8,3%
100,0%	100,0%

Для второго вышерассмотренного гипотетического жира в обменную реакцию вступает 20% ГлП<sub>3</sub> с 20,9% ГлПН<sub>2</sub>' и 3,3% ГлН<sub>3</sub>'. Число столкновений с ГлПН<sub>2</sub>' равно  $\frac{20 \cdot 20,9}{20,9 + 3,3} = 17,3$  и с ГлН<sub>3</sub>'—2,7. Глицеридный состав жира получается таким:

	<i>По Карта</i>
ГлП <sub>3</sub> (по данным анализа) = 11,4%	11,4%
ГлП <sub>2</sub> Н = 44,4 + 20 + 17,3 = 81,7%	80,9
ГлПН <sub>2</sub> = 20,9 - 17,3 + 2,7 = 6,3%	8,6%
ГлН <sub>3</sub> = 3,3 - 2,7 = 0,6%	-0,6%
100,0%	100,0%

Как видно из двух вышеприведенных примеров, предлагаемый нами вариант системы расчетов дает цифры, мало отличающиеся от цифр, получаемых по системе Карта, однако, в противоположность системе Карта, он соответствует законам кинетики химических реакций и не приводит к абсурдным отрицательным показателям.

Таблица 38

Наименование жира	Жирные кислоты		Найдено, %						Рассчитано, % по Гильдичу			
	П. %	Н. %	ГЛП <sub>3</sub>	ГЛП <sub>2</sub> Н	ГЛПН <sub>2</sub>	ГЛН <sub>3</sub>	ГЛП <sub>3</sub> Н	ГЛПН <sub>2</sub>	ГЛН <sub>3</sub>	Рассчитано, % по Гильдичу		
										ГЛП <sub>3</sub>	ГЛП <sub>2</sub> Н	ГЛПН <sub>2</sub>
Хлопковое масло	31	69	0	19,0	56,0	25,0	—	—	93	—	—	7
Сало цейлонского меда	34	66	2,0	7,0	82,0	9,0	—	—	100	—	—	—
Пальмовое масло (Камерун)	55	45	8,0	54,0	32,0	6,0	65	35	—	—	—	—
Масло мкани	57	43	1,0	66,0	33,0	0	71	29	—	—	—	—
Сало Борнео	63	37	5,0	79,0	16,0	0	89	11	—	—	—	—

Наименование жира	Рассчитано, %											
	по теории вероятности				по Карта				по модифицированным уравнениям			
	ГЛП <sub>3</sub>	ГЛП <sub>2</sub> Н	ГЛПН <sub>2</sub>	ГЛН <sub>3</sub>	ГЛП <sub>3</sub>	ГЛП <sub>2</sub> Н	ГЛПН <sub>2</sub>	ГЛН <sub>3</sub>	ГЛП <sub>3</sub>	ГЛП <sub>2</sub> Н	ГЛПН <sub>2</sub>	ГЛН <sub>3</sub>
Хлопковое масло	2,98	19,87	44,29	32,86	0	24,26	44,45	31,29	0	24,56	43,75	31,59
Сало цейлонского меда	3,93	22,89	44,43	28,75	2,0	25,80	44,40	27,80	2,0	25,99	44,02	27,99
Пальмовое масло (Камерун)	16,64	40,84	33,41	9,11	8,0	55,61	29,79	6,66	8,0	56,27	28,47	7,26
Масло мкани	17,56	41,40	32,52	8,52	1,0	69,85	25,20	3,81	1,0	71,08	22,84	5,08
Сало Борнео	25,01	44,06	25,87	5,06	5,0	79,55	14,92	0,52	5,0	80,81	12,40	1,79

Формулы расчета, рекомендуемые нами, приобретают такой вид: если обозначить показатели, рассчитанные по правилу случайного распределения  $\text{ГлП}_2\text{Н}' = a$ ;  $\text{ГлПН}_2' = b$ ;  $\text{ГлН}_3' = c$  и разность  $\text{ГлП}_3' - \text{ГлП}_3 = d$ , то

$\text{ГлП}_3$  определяется опытным путем;

$$\text{ГлП}_2\text{Н} = a + \frac{2b + c}{b + c} \cdot d;$$

$$\text{ГлПН}_2 = b - \frac{b - c}{b + c} \cdot d;$$

$$\text{ГлН}_3 = c - \frac{c}{b + c} \cdot d.$$

Однако следует отметить, что во многих случаях расчеты, произведенные, как по правилу равномерного распределения, так и по законам случайного распределения в его классической формулировке и с поправками Карта, дают недостаточно удовлетворительное совпадение с экспериментально найденными показателями. Это видно из таблицы 38. Сюда мы перенесли показатели состава нескольких жиров, заимствованные нами из работ Карта. Иногда, например, в случае сала Борнео, цифры, рассчитанные по Карта, неплохо сходятся с экспериментальными, в большинстве же случаев наблюдается значительное расхождение между теми и другими.

#### г. Роль энзиматического гидролиза в определении глицеридного состава жиров

Дальнейшему развитию исследований в области изучения строения триглицеридов и распределения жирнокислотных радикалов между глицеридными молекулами много способствовало совершенствование техники экспериментов, создание ряда новых методов исследования. Если на первых порах у исследователей было только два методических приема — дробная кристаллизация и деструктивное окисление глицеридов, то в последнее время стали применять также противоточную жидкостно-жидкостную экстракцию, различные формы хроматографии и, наконец, селективный энзиматический гидролиз. Этот последний метод особенно интересен, как потому, что действительно способствует пониманию структуры глицеридов, так и в связи с тем, что он по-

зволяет разделять глицериды по типам не только по числу входящих в молекулу предельных и непредельных жирнокислотных радикалов, но и по их расположению в молекуле.

Хотя исследование направления и кинетики энзиматического гидролиза велось уже с 1935 г. [215], лишь в 1953 г. впервые Боргстрем [В. Bargstrom, 216] установил, что гидролиз триглицеридов липазой поджелудочной железы (панкреатической липазой) *in vitro* идет селективно через стадии образования сначала 1,2-диглицеридов и, далее, 2-моноглицеридов. Начиная с 1952 г., появляется ряд работ Мэттсона и Бека [F. H. Mattson, Z. W. Beck, 217] и Денюзеля с сотр. [P. Desnuelle, 218] по энзиматическому гидролизу глицеридов. Первая из этих работ посвящена обстоятельному исследованию, проведенному на 2-олеил-дипальмитине.

Мы не останавливаемся здесь на описании довольно сложной техники исследования. Приводим результаты одного из опытов 30-минутного гидролиза 2-олеил-1,3-дипальмитина. По окончании опыта, который велся в наиболее благоприятных условиях, т. е. при pH 8,0, его прерывали добавлением в реакционную смесь 1 н. соляной кислоты с доведением pH до 2,0. Далее, реакционную смесь разделяли на фракции свободных жирных кислот, моно- и диглицеридов и, кроме того, определяли содержание свободного глицерина. Для каждой фракции определяли йодные числа, которые сопоставляли с йодными числами возможных компонентов данной фракции.

**Характеристика продуктов гидролиза 2-олеил-дипальмитина (йодное число):**

*Свободные жирные кислоты*

Пальмитиновая кислота	0
Олеиновая кислота	90
Найдено	8,7

*Моноглицериды*

Монопальмитин	0
Моноолеин	71
Найдено	61

*Диглицериды*

Дипальмитин	0
Олеил-пальмитин	43
Найдено	44

Из приведенных выше данных видно, что на стадии превращения триглицеридов ГлРОР в диглицерид олеиновая кислота, занимающая среднее положение в молекуле глицерида, почти вовсе не отщепляется. Таким образом, про-

дуктом первой стадии гидролиза является диглицерид ГлРО. Продукт второй стадии гидролиза имеет йодное число, близкое к йодному числу моноолеина: на этой стадии процесс идет по схеме ГлРО  $\rightarrow$  ГлО+Р. Естественно, что в таком случае в гидролизате среди свободных кислот должна накапливаться, главным образом, пальмитиновая кислота. И, действительно, во фракции свободных кислот, судя по йодному числу, содержится только около 10% оленовой кислоты и почти 90% пальмитиновой кислоты.

Далее, было установлено, что фракция моноглицеридов состоит в основном из 2-моноглицеридов и содержит относительно незначительные количества 1-моноглицеридов. Отсюда делается вывод, что радикалы олеиновой кислоты занимают в глицеридах 2-положение; 1-моноолеин, найденный в гидролизате, является продуктом изомеризации первоначально образовавшегося 2-моноолеина.

На основании всех этих фактов авторы делают вывод, что путь гидролиза, осуществляемого под действием панкреатической липазы, таков: 2-олеилдипальмитин  $\rightarrow$  2-олеил-1-монопальмитин  $\rightarrow$  2-моноолеин, и лишь на последней стадии процесса отщепляется олеиновая кислота. По истечении 30 мин. гидролиза в гидролизате все еще не было обнаружено свободного глицерина.

Естественно возник вопрос, чем обуславливается селективность гидролиза триглицерида типа 2-олеилдипальмитина, тем ли обстоятельством, что липаза предпочтительнее отщепляет предельные радикалы по сравнению с непредельными независимо от их расположения в глицеридной молекуле, или тем обстоятельством, что она предпочтительнее действует на сложноэфирные группировки, связанные с первичным гидроксильным глицерина, по сравнению со связанными со вторичным гидроксильным, независимо от природы жирнокислотных радикалов.

В пользу последнего положения говорит старая работа (1937) Бэллса и Матлока [A. K. Balls, M. V. Matlock, 219]. Авторы исследовали энзиматический гидролиз эфиров стеариновой кислоты с различными первичными, вторичными и третичными спиртами и нашли, что энзим специфичен для первичных гидроксильных. Правда, авторы некоторых позднейших работ опровергали этот вывод. Поэтому Мэттсон и Бек расширили свое исследование, проведя его еще на двух симметричных двухкислотных глицеридах, а именно на 2-олеилдистеарине и 2-пальмитилдиолеине. Результаты опытов представлены в табл. 39.

Характеристика продуктов гидролиза 2-олеил-дипальмитина и данные таблицы 39 достаточно убедительно свидетельствуют о предпочтительности липолиза первичных сложноэфирных группировок. По этим данным, строение кислот, их предельность или непредельность не оказывают влияния на направление процесса.

Т а б л и ц а 39

Ионные числа продуктов энзиматического гидролиза симметричных триглицеридов

Продукты гидролиза	Теоретические значения			Экспериментальные значения
	при гидролизе по законам вероятности	при гидролизе по схеме 1,3- <i>AG</i> → 1- <i>MI</i>	при гидролизе по схеме 1,2- <i>AG</i> → 2- <i>MI</i>	
	2-олеилдистеарин			
Триглицериды	29	29	29	27
Диглицериды	27	0	43	41
Моноглицериды	24	0	71	56
Свободные кислоты	30	45 → 90	0	10
	2-пальмитилдололеин			
Триглицериды	59	59	59	56
Диглицериды	56	82	43	43
Моноглицериды	48	71	0	2
Свободные кислоты	62	0 → 45	90	85

Это подтверждается опытом, проведенным на несимметричном триглицериде 1-олеилдипальмитине (табл. 40).

Результаты опыта трактуется авторами таким образом: процесс энзиматического гидролиза может идти либо предпочтительно по первичным, либо по вторичным сложноэфирным группам, либо по законам вероятности. Если гидролиз охватывает только первичные группы, как это с несомненностью наблюдается в опытах с симметричными глицеридами, то он может предпочтительно протекать за счет пальмитиновых или олеиновых радикалов, или захватывать те и другие по закону вероятности. Из таблицы 40 видно, что гидролиз протекает предпочтительно за счет первичных сложноэфирных групп. Захват же гидролизом пальмитиновых или олеиновых ацильных радикалов определяется законами случайности.

Любопытные результаты получены в опытах с лярдом натуральным и подвергшимся искусственной переэтерификации (табл. 41).

Из цифр, относящихся к составу моноглицеридов, полученных гидролизом сырого лярда, видно, что большая часть насыщенных ацильных радикалов связана с  $\beta$ -гидроксилом и

Т а б л и ц а 40

**Йодные числа продуктов гидролиза 1-олеилдипальмитина**

Продукты гидролиза	Теоретические значения при гидролизе по схеме							Экспериментальные значения
	вероятности	ТГ→1,3-ДГ→1 или 3-МГ			ТГ→1,2-ДГ→2 МГ			
		$\begin{array}{ c c } \hline \text{O} & \text{H} \\ \hline \text{---} & \text{---} \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline \text{O} & \text{H} \\ \hline \text{---} & \text{---} \\ \hline \end{array}$	вероятности	$\begin{array}{ c c } \hline \text{H} & \text{H} \\ \hline \text{---} & \text{---} \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline \text{H} & \text{H} \\ \hline \text{---} & \text{---} \\ \hline \end{array}$	вероятности	
Триглицериды	29	29	29	29	29	29	31	
Диглицериды	27	41	41	41	41	0	22	
Моноглицериды	24	71	0	35	0	0	8	
Свободные кислоты	30	0	0→45	0→45	0→45	90→45	45	39

большая часть ненасыщенных—с  $\alpha$ -  $\alpha'$ -гидроксилами: в соответствии с этим 2-моноглицеридная фракция обогащена предельными радикалами и имеет низкое йодное число, фрак-

Т а б л и ц а 41

**Жирнокислотный состав продуктов энзиматического гидролиза сырого и переэтерифицированного лярда**

Фракции жира	Йодное число	Содержание жирных кислот, %				
		насыщенные	олеиновая	линолевая	линолеиновая	арахидоновая
<b>Сырой лярд</b>						
Негидролизированный	71,0	36,0	50,3	12,7	0,5	0,4
Свободные кислоты	87,5	21,2	59,8	17,1	0,6	0,3
Моноглицериды	32,6	71,1	22,5	6,3	0,3	0
<b>Переэтерифицированный лярд</b>						
Негидролизированный	70,3	36,7	49,9	12,5	0,6	0,4
Свободные кислоты	69,6	38,6	46,6	14,0	0,7	0,2
Моноглицериды	68,5	39,0	47,3	12,9	0,6	0,2

ция свободных кислот содержит почти 80% непредельных кислот и имеет повышенное йодное число.

После переэтерификации лярда жирнокислотные радикалы распределены между гидроксилами глицерина по зако-

нам случайности. Равномерное содержание жирных кислот в различных продуктах гидролиза переэтерифицированного жира доказывает, что энзим не отдает предпочтения какой-либо одной из числа жирных кислот в зависимости от степени ее неопределенности.

На основании исследований Мэттсона и Бека, мы не можем ничего сказать о селективности гидролиза жирных кислот в зависимости от длины углеводородной цепочки, степени разветвленности ее и других конституционных или структурных их особенностей.

Во всяком случае способность панкреатической липазы селективно гидролизовать длинноцепочечные жирнокислотные радикалы, связанные с первичными гидроксилами глицерина, делает ее прекрасным орудием для определения строения глицеридов.

Первая попытка применить метод энзиматического гидролиза для определения строения глицеридов принадлежит Мэттсону и Лэттону [F. H. Mattson, E. S. Lutton, 220]. Они изучили 12 растительных жиров с йодными числами от 26,7 до 140,8 и 8 животных жиров с йодными числами от 43,0 до 127,1. Все эти жиры подвергались гидролизу с помощью панкреатической липазы, причем был определен жирнокислотный состав как исходных жиров (триглицеридов), так и полученных в результате липолиза моноглицеридов. Жирнокислотный состав рассчитан по типам кислот — насыщенных, моноеновых, диеновых, триеновых и тетраеновых (табл. 42, 43). В таблице 43 приведены цифры, показывающие, какая доля кислот каждого типа этерифицирована с глицерином в 2-положении: эти цифры найдены расчетом по уравнению

$$x = \frac{\% \text{ ж. к. в моноглицеридах}}{\% \text{ ж. к. в триглицеридах} \times 3} \cdot 100.$$

На основе таблиц 42 и 43 можно сделать следующие выводы в отношении строения глицеридов растительных жиров. Оно отнюдь не подчиняется правилу строго случайного распределения. Если бы здесь имело место случайное распределение, жирнокислотный состав моноглицеридов совпадал бы с составом триглицеридов, а во всех столбцах таблицы 43 стоял бы один и тот же показатель 33%. Йодное число моноглицеридов всех изученных жиров выше йодного числа триглицеридов, что говорит о преимущественном нахождении неопределенных ацилов в 2-положении. В некоторых случаях неопределенные радикалы полностью или почти полностью занимают это положение (соевое, арахисное, оливковое, масло семян данквы и др. масла).

**Жирнокислотный состав триглицеридов и полученных  
из них моноглицеридов**

Жиры	Йодное число	Жирнокислотный состав, %				
		насыщен- ные	моное- ловые	диено ено- вые	триено- вые	тетраэно- вые
<b>Р а с т и т е л ь н ы е    ж и р ы</b>						
Соевое масло:						
Триглицериды	140,8	12,8	26,8	52,7	7,8	—
Моноглицериды	149,5	0	42,4	52,3	6,1	—
Хлопковое масло:						
Триглицериды	111,0	30,0	18,5	50,7	1,0	—
Моноглицериды	145,8	10,7	18,3	70,0	1,0	—
Арахисное масло:						
Триглицериды	98,2	20,9	49,7	29,2	0,2	—
Моноглицериды	128,2	1,4	55,7	42,8	0,1	—
Оливковое масло:						
Триглицериды	87,2	14,8	74,2	10,4	0,6	—
Моноглицериды	101,0	1,3	85,8	12,4	0,5	—
Пальмовое масло:						
Триглицериды	57,3	48,6	39,8	11,1	0,5	—
Моноглицериды	93,1	13,4	70,1	16,2	0,3	—
Жир ацетуно:						
Триглицериды	56,0	40,5	56,9	2,3	0,3	—
Моноглицериды	88,0	4,3	92,8	2,8	0,1	—
Бассиевое масло:						
Триглицериды	49,5	52,2	41,3	5,9	0,7	—
Моноглицериды	75,7	28,2	59,7	11,8	0,2	—
Масло семян данквы:						
Триглицериды	41,3	55,5	43,6	0,3	0,5	—
Моноглицериды	90,9	1,8	96,5	0,6	1,1	—
Масло какао:						
Триглицериды	39,7	59,9	36,4	3,5	0,2	—
Моноглицериды	96,7	9,8	88,3	1,6	0,3	—
Масло гарчинии индий- ской:						
Триглицериды	37,5	59,3	39,8	0,8	0,1	—
Моноглицериды	83,4	3,7	94,2	2,0	0,1	—
Сало Борнео:						
Триглицериды	29,5	68,4	30,6	0,8	0,2	—
Моноглицериды	78,8	14,8	83,0	2,0	0,2	—
Китайское растительное сало:						
Триглицериды	26,7	70,3	28,8	0,7	0,2	—
Моноглицериды	72,2	21,9	75,9	2,2	0	—
<b>Ж и в о т н ы е    ж и р ы</b>						
Свиное сало*:						
Триглицериды	127,1	22,3	17,7	59,4	0	1,1
Моноглицериды	95,4	44,0	8,1	47,1	0	0,3

Жиры	Йодное число	Жирнокислотный состав, %				
		насыщен-ные	моное-новые	дienesо-вые	триено-вые	тетраено-вые
Животные жиры						
Крысиный жир:						
Триглицериды	96,6	14,8	67,0	15,8	0,8	1,6
Моноглицериды	111,1	17,2	44,5	37,1	0,5	0,7
Лошадиное сало:						
Триглицериды	85,7	39,1	39,4	9,7	11,0	0,8
Моноглицериды	130,7	20,7	37,0	20,2	21,6	0,5
Собачий жир:						
Триглицериды	74,0	33,9	53,0	10,7	1,5	0,9
Моноглицериды	86,6	28,8	49,8	18,5	2,0	0,8
Свиное сало:						
Триглицериды	70,9	36,0	50,3	12,6	0,5	0,4
Моноглицериды	32,7	70,7	22,5	6,4	0,3	0,1
Человеческий жир:						
Триглицериды	68,0	32,9	59,3	7,0	0,2	0,4
Моноглицериды	86,1	19,0	67,4	12,9	0,2	0,5
Бычье сало:						
Триглицериды	43,4	53,5	43,5	2,2	0,6	0,2
Моноглицериды	68,3	29,2	63,0	5,4	1,3	0,3
Баранье сало:						
Триглицериды	43,0	57,6	38,3	3,2	0,7	0,2
Моноглицериды	69,2	33,2	58,7	6,6	1,1	0,4

\* Свиное сало получено от животного, в диету которого входило 25% подсолнечного масла.

Отсюда авторы делают вывод, что в динасыщенных глицеридах предельные радикалы занимают в основном 1,3-положения, в моносатыщенных — 1- или 3-положение.

Распределение жирнокислотных радикалов в животных жирах не подчиняется одному шаблону. Здесь наблюдаются случаи, когда йодное число моноглицеридов меньше, чем у триглицеридов (свиное сало), хотя в огромном большинстве случаев соотношение йодных чисел моно- и триглицеридов носит такой же характер, как и в растительных маслах. У свиного сала резко выражено предпочтительное расположение предельных ацилов в 2-положении; эта особенность является своего рода исключением. В общем, соотношение любых жирных кислот в любых позициях колеблется для разных жиров в очень широких пределах. Бычье, лошадиное, баранье и человеческое сало сходны с растительными маслами в

отношении предпочтительного размещения предельных радикалов в 1- и 3-положениях. Крысиный и собачий жиры близки по составу к рассчитанному по законам вероятностного распределения; остальные — не подчиняются этому закону.

Т а б л и ц а 43

Доля каждого типа жирных кислот, этерифицированная с глицерином в 2-положении, %

Жиры	Жирные кислоты, %			
	насыщен- ные	моное- новые	диеновые	триеновые
Растительные жиры				
Соевое масло	0	53	33	26
Масло данквы	1	74	67	—
Арахисное масло	2	37	48	—
Масло гарцинии индий- ской	2	79	—	—
Оливковое масло	3	38	40	—
Жир ацейтуно	4	54	41	—
Масло какао	5	81	15	—
Сало Борнео	7	90	—	—
Пальмовое масло	9	59	49	—
Китайское растительное сало	10	88	—	—
Хлопковое масло	12	33	46	33
Бассиевое масло	18	48	67	—
Животные жиры				
Бычье сало	18	49	88	—
Лошадиное сало	18	31	69	65
Баранье сало	19	51	68	—
Человеческий жир	19	38	61	—
Собачий жир	28	31	58	44
Крысиный жир	39	22	78	—
Свиное сало	65	16	17	—
Свиное сало (кормле- ние подсолнечным маслом)	67	15	27	—

Таким образом, Мэттсон и Лэттон, констатируя несовершенство ранее предложенных схем построения глицеридов, никакой другой схемы взамен отвергнутых не дают и практически никаких обобщений не делают.

## д. Схема Юнгса

Спустя год после работы Мэттсона и Лэттона была опубликована статья Юнгса [С. Youngs, 221], в которой излагалась новая схема распределения жирнокислотных радикалов между глицеридными молекулами. Однако, выдвигая свою схему, Юнгс делает оговорку: «Подобно предшествующим теориям, предлагаемая нами основана на анализе конечных продуктов синтеза жиров и не дает ясного представления о механизме этого синтеза. Нужно вложить гораздо больше труда в дело изучения структуры глицеридов жира и механизма их синтеза, чтобы окончательно установить законы распределения жирнокислотных радикалов в натуральных жирах».

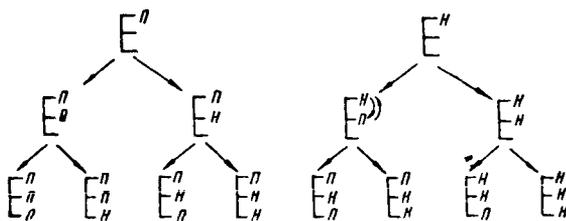
В построении своей схемы Юнгс принимает следующие положения:

1. Присоединение ацилов к глицерину протекает по закону вероятности с последовательностью этерификации гидроксидов  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ .

2. После образования диглицеридов и до возникновения триглицеридов становится возможной внутримолекулярная перегруппировка.

3. Жиры подразделяются на два типа: в одних положении 2 предпочтительно занимает непредельный, в других — предельный жирнокислотный радикалом.

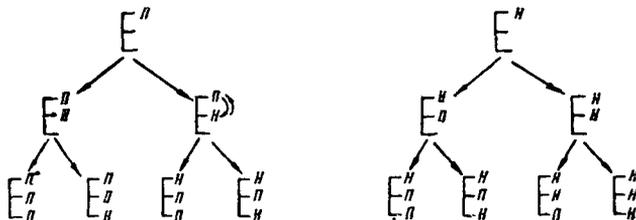
Схема построения глицеридов жиров 1-го типа



Типы глицеридов

ГлППП — 1	ГлП <sub>3</sub> — 1
ГлППН — 1	ГлП <sub>2</sub> Н — 3
ГлПНП — 2	
ГлПНН — 3	ГлПН <sub>2</sub> — 3
ГлННН — 1	ГлН <sub>3</sub> — 1

Схема построения глицеридов жиров 2-го типа



Типы глицеридов

ГлППП — 1	Гл $P_3$ — 1
ГлППН — 3	Гл $P_2N$ — 3
ГлНПН — 2	Гл $PN_2$ — 3
ГлПНН — 1	
ГлННН — 1	Гл $N_3$ — 1

Таким образом, для всех четырех типов глицеридов (без учета позиционной изомерии) и для обоих типов жиров получаются цифры, совпадающие с показателями распределения по закону вероятности, однако в жирах 1-го типа с преимущественным размещением непредельных радикалов в 2-положении: на каждые две молекулы симметричного изомера ПНП приходится одна молекула несимметричного ППН, глицериды же типа ПН<sub>2</sub> присутствуют только в несимметричной форме ПНН; в жирах 2-го типа глицериды П<sub>2</sub>Н представлены одним только несимметричным изомером, а глицериды ПН<sub>2</sub> состоят на 2/3 из симметричных и на 1/3 — из несимметричных изомеров.

Таким образом, схема Юнгса как будто объясняет отступления от строго вероятностного распределения, выражающиеся в преобладании в одном случае симметричных изомеров П<sub>2</sub>Н, в другом — ПН<sub>2</sub>, над соответствующими несимметричными изомерами.

Юнгс при этом не отказывается и от ограничения вероятностного распределения по Карта, однако считает необходимым внести в схему Карта, в связи с определяющей ролью второй стадии синтеза глицеридов, следующий корректив. Ограничение должно относиться не к возможности накопления тринасыщенных глицеридов, а к накоплению дипредельных диглицеридов: количество их ограничивается таким их содержанием, которое при вероятностном присоединении третьего

ацила может привести к образованию экспериментально определяемого количества тринасыщенных глицеридов. Приводим пример расчета по схеме Юнгса для случая ограниченно-случайного распределения. В качестве объекта исследования взят лярд, содержащий 39,4% предельных и 60,6% непредельных кислот. Экспериментально установлено содержание в нем 2,8% глицеридов типа ГлП<sub>3</sub>.

Количество дианасыщенных диглицеридов ГлП<sub>2</sub>, необходимое для получения 2,8% ГлП<sub>3</sub>, равно  $\frac{2,8}{39,4} \cdot 100 = 7,1\%$ . Ко-

Т а б л и ц а 44

Сопоставление расчетного состава жиров с экспериментальными показателями

	ГлП <sub>3</sub>	ГлП <sub>2</sub> Н	ГлПН <sub>2</sub>	ГлН <sub>3</sub>
Лярд:				
экспериментальные данные	2,8	27,4	54,8	15,0
по Юнгсу	2,8	29,7	50,4	17,1
по закону вероятности	6,1	28,3	43,4	22,2
по Карта	2,8	33,4	43,0	20,8
Куриный жир:				
экспериментальные данные	2,3	17,9	49,2	30,6
по Юнгсу	2,3	19,1	46,0	32,7
по закону вероятности	2,8	19,3	44,2	33,7
по Карта	2,3	20,0	44,2	33,5
Пальмовое масло:				
экспериментальные данные	9,4	48,1	39,3	3,2
по Юнгсу	9,4	48,6	38,4	3,6
по закону вероятности	16,2	40,6	33,8	9,4
по Карта	9,4	52,2	31,0	7,4
Хлопковое масло:				
экспериментальные данные	0	14,5	51,0	34,5
по Юнгсу	0	14,3	51,6	34,1
по закону вероятности	1,9	15,7	43,0	39,4
по Карта	0	18,4	43,3	38,3

личество диглицеридов, образующихся при случайном распределении, равно:

$$\text{ГлП}_2 = 100 \cdot 0,394^2 = 15,5\%$$

$$\text{ГлПН} = 2 \cdot 100 \cdot 0,394 \cdot 0,606 = 47,8\%$$

$$\text{ГлН}_2 = 100 \cdot 0,606^2 = 36,7\%$$

Таким образом, в обменную реакцию вступает избыточное количество диглицеридов ГлП<sub>2</sub>, т. е. 15,5—7,1=8,4%. Обмен происходит только между ГлП<sub>2</sub>, с одной стороны, и

ГлН<sub>2</sub>, с другой, потому что обмен между ГлП<sub>2</sub> и ГлПН не привел бы к уменьшению количества дипредельных диглицеридов. Обмен между ГлП<sub>2</sub> и ГлН<sub>2</sub> в равной мере уменьшает содержание глицеридов обоих этих типов и приводит к вдвое большему увеличению количества глицеридов ГлПН. Ограниченные количества диглицеридов получаются равными:

$$\begin{aligned} \text{ГлПП} &= 15,5 - 8,4 = 7,1\% \\ \text{ГлНП} &= 47,8 + 2 \cdot 8,4 = 64,6\% \\ \text{ГлНН} &= 36,7 - 8,4 = 28,3\%. \end{aligned}$$

Количества триглицеридов, образующихся в результате вероятностного присоединения третьего радикала, равны:

$$\begin{aligned} \text{ГлППП} &= 100 \cdot 0,071 \cdot 0,394 = 2,8\% & - \text{ГлП}_3 &= 2,8\% \\ \text{ГлППН} &= 100 \cdot 0,071 \cdot 0,606 = 4,3\% \\ \text{ГлНПП} &= 100 \cdot 0,646 \cdot 0,394 = 25,4\% \\ \text{ГлНПН} &= 100 \cdot 0,646 \cdot 0,606 = 39,2\% \\ \text{ГлННП} &= 100 \cdot 0,283 \cdot 0,394 = 11,2\% \\ \text{ГлННН} &= 100 \cdot 0,283 \cdot 0,606 = 17,1\% \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ - \text{ГлП}_2\text{Н} = 29,7\% \\ - \text{ГлПН}_2 = 50,4\% \\ - \text{ГлН}_3 = 17,1\% \end{array}$$

В таблице 44 сопоставлены показатели жирнокислотного состава глицеридов, полученные различными расчетными методами (по Юнгсу, по закону вероятности и по Карта), и экспериментальные данные. Это сопоставление говорит в пользу схемы Юнгса.

#### е. Схема Вандер Уола

В 1960 г. появилась статья Вандер Уола [R. U. Vander Wal, 222], посвященная все тому же вопросу распределения ацильных радикалов между глицеридными молекулами. Автор исходит из показателей процентного содержания насыщенных ацилов в жире в целом и в моноглицеридной фракции его и делает следующие два, как он говорит, простых и вполне правдоподобных допущения. Первое: каково бы ни было соотношение насыщенных и ненасыщенных ацилов, они распределены между 1-, 2- и 3-положениями в глицеридных молекулах по законам вероятности. И второе: 1- и 3-положения идентичны в отношении количества связанных с ними предельных и непредельных ацилов.

Однако, сделав первое допущение, автор, по существу говоря, явно ему противоречит в своих дальнейших рассуждениях и расчетах. Если бы насыщенные и ненасыщенные ацилы действительно распределялись между 1-, 2- и 3-поло-

жениями по законам вероятности, то никакой разницы в показателях содержания насыщенных радикалов в жире в целом и в его моноглицеридной фракции не было бы. В то-то и дело, что в процессе синтеза триглицеридов нарушается принцип случайного распределения: в огромном большинстве случаев моноглицеридная фракция оказывается обогащенной непредельными кислотами (по сравнению с жиром в целом), в отдельных случаях—предельными кислотами.

Очевидно, первое допущение Вандер Уола надо понимать так: принимая неравномерность распределения насыщенных и ненасыщенных ацилов в 2-положении как факт, определяемый аналитическими показателями, распределение насыщенных и ненасыщенных ацилов в 1- и 3-положениях определяется законами вероятности. Факт неподчинения этим законам процесса этерификации 2-гидроксила в глицерине не оставляет сомнений, хотя и остается необъясненным.

Для расчета жирнокислотного состава глицеридов по типам и изомерным модификациям Вандер Уол предлагает систему уравнений. Для этого принимаются обозначения:

П и Н — насыщенные и ненасыщенные ацилы в целом;

П<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub> — насыщенные и ненасыщенные ацилы в 2-положении;

П<sub>1,3</sub> и Н<sub>1,3</sub> — насыщенные и ненасыщенные ацилы в 1- и 3-положениях, идентичных между собою;

а — процент предельных ацилов П среди общего количества ацильных групп в жире в целом — по данным анализа;

б — % П среди ацильных групп в 2-положении, определяются анализом 2-моноглицеридной фракции;

с — % П<sub>2</sub> по отношению к общему числу П-ацилов:

$$c = \frac{b \cdot 100}{3a};$$

d — % П<sub>1,3</sub> по отношению к общему числу П-ацилов;

$$d = 100 - c;$$

e — % П<sub>1,3</sub> по отношению к общему числу ацильных групп в жире:

$$e = \frac{d \cdot a}{100};$$

f — % П<sub>1,3</sub> по отношению к общему числу ацильных групп в 1,3-положении:

$$f = 1,5 e;$$

$g$  — %  $H_{1,3}$  по отношению к общему числу ацильных групп в 1,3-положении:

$$g = 100 - f;$$

$h$  — % триглицеридов, содержащих два насыщенных ацила в положениях 1 и 3:

$$h = \frac{f^2}{100};$$

$i$  — % триглицеридов, содержащих два насыщенных ацила в положениях 1 и 3:

$$i = \frac{g^2}{100};$$

$j$  — % триглицеридов, содержащих одну насыщенную и одну ненасыщенную группу соответственно в 1- и 3- или в 3- и 1-положениях:

$$j = 100 - (h + i).$$

Величины  $h$ ,  $i$  и  $j$  обозначают соответственно пропорции П—П, Н—Н и Н—П. Значение, представляющее процентное содержание насыщенных ацилов среди групп в 2-положении ( $b$ ), распределяется по законам случайности между значениями, представляющими процентное содержание П—П, Н—Н и Н—П. Таким образом:

$$k = \% \text{ ППП} = \frac{bh}{100};$$

$$l = \% \text{ НПН} = \frac{bi}{100};$$

$$m = \% \text{ НПП} = \frac{bj}{100}.$$

Таким же образом процентное количество глицеридов, содержащих ненасыщенные ацилы в 2-положении, т. е.  $100 - b$ , распределяется между сочетаниями П—П, Н—Н и Н—П согласно уравнениям:

$$n = \% \text{ ПНП} = \frac{(100 - b)h}{100};$$

$$o = \% \text{ ННН} = \frac{(100 - b)i}{100};$$

$$p = \% \text{ ННП} = \frac{(100 - b)j}{100}.$$

## Глицеридные типы и изомерные формы в некоторых жирах

Жир	Система показателей	Типы глицеридов, весов. %				Изомерные формы, весов. %			
		ГП <sub>3</sub>	ГП <sub>2</sub> Н	ГПН <sub>2</sub>	ГН <sub>3</sub>	ПП	ПН	НП	НН
Гипотетический № 1 $a=50; b=50$ (случайное распределение)	По Вандер Уолу	12,5	37,5	37,5	12,5	12,5	25,0	12,5	25,0
	По методу случайного распределения	12,5	37,5	37,5	12,5	12,5	25,0	12,5	25,0
Гипотетический № 2 $a=50; b=0$ (позиционно-случайное распределение)	По Вандер Уолу	0	56,25	37,5	6,25	56,25	0	0	37,5
	По ограниченно-случайному распределению	0	58,4	33,3	8,3	19,5	39,0	11,1	22,2
Масло гарцинии индийской $a=59,3; b=3,7$	По Вандер Уолу	2,8	73,9	21,6	1,6	73,1	0,8	0	21,6
	По ограниченно-случайному распределению	2,0	75,4	20,6	2,0	25,1	50,3	6,9	13,7
	По экспериментальным данным (П=58,9%)	1,5	76,1	20,8	1,6	—	—	—	—
Свиное сало $a=36,0; b=70,7$	По Вандер Уолу	2,5	22,4	55,7	19,4	1,0	21,4	46,9	8,8
	По экспериментальным данным (П=37,8%)	2,9	25,3	53,3	18,5	—	—	—	—
Арахисное масло $a=20,9; b=1,4$	По Вандер Уолу	0,1	9,9	42,5	47,5	9,3	0,6	0,7	41,8
	По ограниченно-случайному распределению	0,8	9,6	38,4	51,2	3,2	6,4	12,8	25,6
	По экспериментальным данным (П=19,5%)	0	9,0	42,0	49,0	—	—	—	—
Бычье сало $a=53,5; b=29,2$	По Вандер Уолу	12,6	43,7	35,3	0,4	30,6	13,1	3,4	31,9

Жир	Система показателей	Типы глицеридов, весов. %				Изомерные формы, весов. %			
		ГлП <sub>3</sub>	ГлП <sub>2</sub> Н	ГлПН <sub>2</sub>	ГлН <sub>3</sub>	ППП	ППН	НПН	ННП
Масло какао <i>a</i> =59,9; <i>b</i> =9,8	По экспериментальным данным (П=59,4%)	18,2	46,6	30,3	4,9	—	—	—	—
	По Вандер Уолу	7,1	67,5	23,3	2,1	65,0	2,5	0,2	23,1
Свиное сало (на подсолнечно-масляной диете) <i>a</i> =22,3; <i>b</i> =44,0	По экспериментальным данным (П=59,8%)	2,0	77,0	21,0	—	—	—	—	—
	По Вандер Уолу	0,6	9,6	45,8	44,0	0,7	8,9	34,5	11,3
Крысиный жир <i>a</i> =14,8; <i>b</i> =17,2	По методу случайного распределения	1,1	11,6	40,4	46,9	3,9	7,8	13,5	27,0
	По Вандер Уолу	0,3	5,7	32,3	61,7	1,6	4,1	12,8	19,5
Соевое масло <i>a</i> =12,8 <i>b</i> =0	По методу случайного распределения	0,3	5,6	32,2	61,8	1,9	3,7	10,7	21,5
	По Вандер Уолу	0	3,7	31,0	65,3	3,7	0	0	31,0
	По методу случайного распределения	0,2	4,3	29,2	66,3	1,4	2,9	9,7	19,5

Складывая позиционные изомеры одного композиционного состава, получаем:

$$\begin{aligned}
 k &= \% \text{ ГлП}_3; \\
 m + n &= \% \text{ ГлП}_2\text{Н}; \\
 l + p &= \% \text{ ГлПН}_2; \\
 o &= \% \text{ ГлН}_3.
 \end{aligned}$$

Вандер Уол рассчитал по своему методу глицеридный состав двух гипотетических и восьми реальных жиров и сопоставил с цифрами, полученными расчетом по законам строго-случайного и ограниченно-случайного распределения и с экспериментально полученными показателями (табл. 45).

По мнению Вандер Уола, предложенный им метод расчета глицеридного состава пригоден для всех жиров, в состав которых входят в основном кислоты  $C_{16}$  и  $C_{18}$ . Пригоден ли он в применении к жирам с кислотами  $C_{20}$  и выше, остается невыясненным.

Действительно, для масел кокума и арахисного и для свиного сала наблюдается достаточно хорошая сходимость расчетных (по Вандер Уолу) показателей с экспериментальными показателями. Однако для масла кокума почти столь же хорошая сходимость получается при сравнении экспериментальных показателей с показателями, рассчитанными по методу Карта. С другой стороны, для бычьего сала и для масла какао рассчитанные по Вандер Уолу показатели сильно расходятся с экспериментально найденными (табл. 45).

Хотя Юнгс в позднейшей своей статье [С. G. Youngs, 223], признавая достоинства схемы Вандер Уола, отказывается от своей собственной схемы, мы, учитывая вышеприведенные обстоятельства, не можем отдать решительного предпочтения схеме Вандер Уола ни перед схемой Юнгса, ни перед другими ранее описанными схемами. Ни одна из этих схем, в том числе и Вандер Уола, не объясняет механизма процесса, который ведет к тому или иному построению глицеридов, и ни одна из них не охватывает всего многообразия жиров, хотя бы даже только растительных или только животных, если допустить, что механизм образования глицеридов в тех и других жирах различен.

### ж. Схема Ганстона

Одной из последних по времени появления из числа схем распределения жирных кислот между глицеридными молекулами является схема Ганстона [224].

По существу, Ганстон не вносит ничего принципиально нового в схему Вандер Уола, если не считать одного отличия. В то время, как Вандер Уол принимает, что 2-положение в глицерине в процессе биосинтеза глицеридов предпочтительно этерифицируется непредельными жирными кислотами, Ганстон считает, что 2-положение этерифицируется предпочтительно непредельными кислотами ряда  $C_{18}$ , по остальным же положениям распределяются предельные кислоты, а также непредельные эйкозеновая  $C_{20}$  и эруковая  $C_{22}$  кислоты и избыточные непредельные  $C_{18}$ , которым не хватило места в 2-положении. Распределение всех этих кислот протекает по статистическому закону.

Правда, наряду с этой теорией, Ганстон развивает еще две теории, но, поскольку они не выдерживают его же собственной критики, мы можем здесь на них не останавливаться.

Разделение жирных кислот необычным порядком Ганстон обосновывает ссылкой на работу Мэттсона и Вольпенгайна [F. Mattson, Volpenhein, 225], которые изучили состав ряда масел с высоким содержанием  $C_{20}$ - и  $C_{22}$ -моноеновых кислот и распределение этих кислот в глицеридных молекулах на основе данных энзиматического расщепления. Приводим некоторые результаты этого исследования (табл. 46).

Действительно, из цифр этой таблицы видно, что эйкозеновая (т. пл.  $23,5^{\circ}\text{C}$ ) и эруковая (т. пл.  $33,5^{\circ}\text{C}$ ) кислоты ведут себя, как предельные, в противоположность олеиновой, линолевой и линоленовой кислотам. Непредельные кислоты ряда  $C_{18}$  в огромном большинстве случаев занимают 2-положение (на 95—100%), почти не оставляя в этом положении места предельным, эйкозеновой и эруковой кислотам. Все эти кислоты так же, как и избыточные непредельные кислоты, занимают 1- и 3-положения.

Это наблюдение носит характер общего правила. Исключение, каковым является масло семян кресса, остается необъясненным, как и в других ранее рассмотренных случаях своеобразного глицеридного состава масла какао, и из животных жиров—свиного лярда.

Сходные результаты получены в недавно опубликованной работе Гринберга и Щепанской [H. Grynberg, H. Szczepanska, 226] (табл. 47).

Используя обширный накопленный разными авторами (Гильдич, Карта и др.) экспериментальный материал, Ганстон сравнивает найденное ими содержание глицеридов разных типов с показателями, рассчитанными по его схеме и по правилам случайного или ограниченно-случайного (по Карта) распределения. К сожалению, автор не сопоставляет своих показателей с показателями, рассчитанными по Юнгсу или по Вандер Уолу. Неудивительно, что рассчитанные им цифры ближе подходят к экспериментальным, чем цифры, рассчитанные без учета селективной этерификации вторичного гидроксила в глицерине непредельными кислотами ряда  $C_{18}$ . Однако во многих случаях расчетные цифры Ганстона тоже значительно отличаются от экспериментально найденных, что видно из табл. 48, в которой подобраны примеры резких расхождений между расчетными и фактически установленными показателями содержания глицеридов по типам. В иных случаях сходимость показателей Ганстона с экспериментальными достаточно удовлетворительна.

При всех обстоятельствах мы не видим в теории Ганстона глубоко принципиального отличия от схемы Вандер Уола,

Т а б л и ц а 46

Жи́рно́кислотный состав триглицеридов и 2-моноглицеридов, мол. %

Жиры	Насыщенные кислоты	Эйкозеновая и эруковая кислоты	Непредельные кислоты C <sub>13</sub>
Горчичное масло:			
триглицериды	3	57	40
моноглицериды	0	1	99
Масло семян капусты:			
триглицериды	7	48	45
моноглицериды	2	2	96
Рапсовое масло:			
триглицериды	6	43	51
моноглицериды	1	1	98
Масло семян репы:			
триглицериды	4	54	42
моноглицериды	0	0	100
Масло крамбе:			
триглицериды	5	54	41
моноглицериды	1	4	95
Масло семян дезураии:			
триглицериды	12	19	69
моноглицериды	0	0	98
Масло семян джута:			
триглицериды	8	28	64
моноглицериды	1	2	97
Масло семян редьки:			
триглицериды	11	39	50
моноглицериды	1	1	98
Масло семян кресса:			
триглицериды	1	95	4
моноглицериды	0	94	6
Масло желудей дуба:			
триглицериды	8	21	71
моноглицериды	1	1	98
Масло семян имопеи пурпурной:			
триглицериды	35	1	64
моноглицериды	3	1	98

однако его поправку на приобщение эйкозеновой и эруковой кислот к одной группе с насыщенными кислотами, по-видимому, нужно принять.

Весьма вероятно, что жирные кислоты, под углом зрения специфического их поведения в процессах этерификации гли-

церина *in vivo* придется подразделить не на предельные и непредельные, а на твердые и жидкие в условиях существования животного или растения. Тогда такие кислоты, как цис-эйкозеновая (т. пл. 23,5°C), эруковая (т. пл. 33,5°C) и петрозелиновая (т. пл. 33°C), действительно, должны вести себя подобно пальмитиновой и стеариновой, а не так, как ведут себя непредельные цис-кислоты ряда C<sub>18</sub>, т. е. олеиновая (т. пл. 13°C), линолевая (т. пл. —5,2°C) и линоленовая

Т а б л и ц а 47

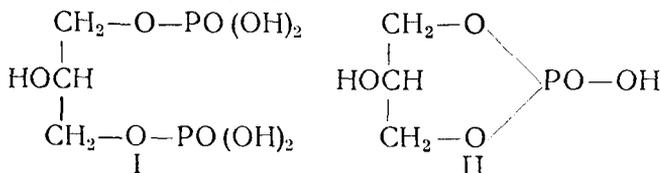
**Жирнокислотный состав триглицеридов и 2-моноглицеридов, мол. %**

Масла	Насыщенные кислоты	Кислоты		Непредельные кислоты C <sub>16</sub> +C <sub>18</sub>
		C <sub>20:1</sub> : C <sub>22:1</sub> : C <sub>24:1</sub>	C <sub>20:2</sub> : C <sub>22:2</sub> : C <sub>24:2</sub>	
<i>Crambe abyssinica</i> :				
триглицериды	4,9		62,8	32,4
моноглицериды	0,5		4,6	93,2
<i>Sinapis alba</i> :				
триглицериды	5,5		54,2	40,3
моноглицериды	0,6		8,1	90,2
<i>Brassica napus</i> :				
триглицериды	4,3		55,5	40,2
моноглицериды	3,2		11,0	85,7
<i>Lunaria area</i> :				
триглицериды	2,2		53,9	43,8
моноглицериды	0,8		12,5	81,9
<i>Eruca sativa</i> :				
триглицериды	11,0		46,1	44,2
моноглицериды	0,3		2,5	95,3
<i>Brassica juncea</i> :				
триглицериды	4,3		34,4	60,7
моноглицериды	0,1		2,3	97,3
<i>Camelina sativa</i> :				
триглицериды	9,9		16,2	73,7
моноглицериды	5,4		4,6	89,8

(т. пл. — 11°C). Любопытно было бы проследить, в каком положении локализуется петрозелиновая кислота, тоже принадлежащая к ряду C<sub>18</sub>, однако отличающаяся относительно высокой температурой плавления, в глицеридах масел сем. Зонтичных, например, в масле семян петрушки.

Нельзя не остановиться на некоторых соображениях Ганстона о направлениях биосинтеза глицеридов.

Считая, что биосинтез идет через промежуточное образование фосфорилированных соединений, он высказывает предположение, что первоначально глицерин, вступая в реакцию с фосфорной кислотой, образует соединения типа I или II:



Т а б л и ц а 48

Сопоставление показателей случайного распределения с показателями по Ганстону

Жиры	Насыщенные кислоты, %	Экспериментальные показатели, %			Случайное распределение, %			Распределение по Ганстону, %		
		Г <sub>2</sub> Н <sub>3</sub>	Г <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> П	Г <sub>2</sub> НП <sub>2</sub>	Г <sub>2</sub> Н <sub>3</sub>	Г <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> П	Г <sub>2</sub> НП <sub>2</sub>	Г <sub>2</sub> Н <sub>3</sub>	Г <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> П	Г <sub>2</sub> НП <sub>2</sub>
		Г <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> П	Г <sub>2</sub> НП <sub>2</sub>	Г <sub>2</sub> П <sub>3</sub>	Г <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> П	Г <sub>2</sub> НП <sub>2</sub>	Г <sub>2</sub> П <sub>3</sub>	Г <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> П	Г <sub>2</sub> НП <sub>2</sub>	Г <sub>2</sub> П <sub>3</sub>
Масло семян мироболана	27	18	82	0	39	43	16	35	49	16
Масло семян пентактетры	29	23	68	9	36	44	18	32	49	19
Масло семян джута	29	25	64	11	36	44	18	32	49	19
Масло семян овалы	30	21	68	11	34	44	19	30	50	20
Масло сапоты	34	5	87	8	29	44	23	24	50	26
Масло семян мовры	44	0	71	28	18	41	32	12	44	44
Масло бассии	44	0	65	30	18	41	32	12	44	44
Масло мандуки масличной	62	23	69	8	27	44	24	13	87	0
Масло семян платонии	63	25	55	20	26	44	25	11	89	0

В условиях блокирования 1- и 3-положений радикалами фосфорной кислоты этерификация жирными кислотами протекает по 2-положению, причем предпочтительно вступают в эту реакцию непредельные кислоты C<sub>18</sub>. После дефосфорилирования высвобождающееся моноацилпроизводное глицерина

этерифицируется по 1- и 3-местам любимыми жирными кислотами по принципу случайного их распределения.

Вышеприведенные соображения никакими экспериментальными данными не подтверждаются.

### 3. Расчетный метод Колемана

Как видно из вышеизложенного, энзиматический гидролиз существенно приблизил нас к пониманию истинного распределения жирнокислотных радикалов между глицеридными молекулами. При всех обстоятельствах у нас нет основания отказываться от этого метода исследования. Однако даже с его помощью не решается однозначно вопрос о глицеридном строении жиров. В связи с этим возникают все новые и новые схемы биосинтеза глицеридов, предлагаются различные системы расчета глицеридного состава к числу которых, кроме ранее изложенных, нужно прибавить еще и систему Колемана [227]. По относительной простоте она нашла широкое признание, что заставляет и нас включить ее в свое изложение.

Для установления глицеридного состава жира Колеман отделяет его глицеридную фракцию от сопутствующих веществ [228]. Выделив из нее жирные кислоты, он определяет их состав методом ГЖХ. Часть этой фракции исследователь подвергает энзиматическому гидролизу, выделяет из гидролизата моноглицеридную фракцию и снова методом ГЖХ определяет ее жирнокислотный состав. Имея в своем распоряжении показатели жирнокислотного состава суммы глицеридов и отдельно—моноглицеридов и принимая допущение, что все моноглицериды этерифицированы по  $\beta$ -положению, Колеман производит расчет, который иллюстрирует следующим примером.

Для простоты жирные кислоты суммируются по группам «пальмитиновых» (P), «стеариновых» (S) и «олеиновых» (O) кислот. В первую группу входят насыщенные кислоты  $C_{16}$  и ниже, во вторую—также насыщенные  $C_{18}$  и выше и в третью—непредельные кислоты.

Расчет группового состава жирнокислотных радикалов, связанных с  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -гидроксилами глицерина, производится таким образом.

Пусть в сумме глицеридов некоторого жира найдено 20% кислот «P», 30% «S» и 50% «O» и в моноглицеридной фракции—соответственно 8, 12 и 80%. Отсюда получаем:

	P	S	O	
Состав триглицеридов	20	30	50	$a$
Состав триглицеридов $\times 3$	60	90	150	$3a$
Состав моноглицеридов	8	12	80	$b$
Разница	52	78	70	$3a - b$
Состав $\alpha, \alpha'$ -кислот, %	26	39	35	$\frac{3a - b}{2}$

Т а б л и ц а 49

Расчет глицеридного состава по методу Колемана

Жирные кислоты моноглицеридов	%	Жирные кислоты диглицеридов	%	Жирные кислоты триглицеридов	%
P	8,0	PP 8×0,26	2,08	PPP 2,08×0,26	0,54
				PPS 2,08×0,39	0,81
				PPO 2,08×0,35	0,73
		SP 8×0,39	3,12	SPP 3,12×0,26	0,81
				SPS 3,12×0,39	1,22
				SPO 3,12×0,35	1,09
		OP 8×0,35	2,80	OPP 2,80×0,26	0,73
				OPS 2,80×0,39	1,09
				OPO 2,80×0,35	0,98
S	12,0	PS 12×0,26	3,12	PSP 3,12×0,26	0,81
				PSS 3,12×0,39	1,22
				PSO 3,12×0,35	1,09
		SS 12×0,39	4,68	SSP 4,68×0,26	1,22
				SSS 4,68×0,39	1,82
				SSO 4,68×0,35	1,64
		OS 12×0,35	4,20	OSP 4,20×0,26	1,09
				OSS 4,20×0,39	1,64
				OSO 4,20×0,35	1,47
O	80,0	PO 80×0,26	20,8	POP 20,8×0,26	5,41
				POS 20,8×0,39	8,11
				POO 20,8×0,35	7,28
		SO 80×0,39	31,2	SOP 31,2×0,26	8,11
				SOS 31,2×0,39	12,17
				SOO 31,2×0,35	10,92
		OO 80×0,35	28,0	OOP 28,0×0,26	7,28
				OOS 28,0×0,39	10,92
				OOO 28,0×0,35	9,80

Триглицеридный состав исходного жира рассчитывается по принципу случайного распределения кислот, не занятых в моноглицеридах, между  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -положениями (табл. 49) и тем завершается весь расчет.

Суммируя однотипные глицериды, попавшие в разные участки расчета, получаем глицеридный состав жира, представленный в табл. 50.

В этом перечне содержится 18 глицеридов, как и должно быть для смеси глицеридов, построенных из трех различных кислот (табл. 48, гр. 36). Эти глицериды могут быть разбиты по признаку их неопределенности на четыре группы: ГлП<sub>3</sub>—8,45%, ГлП<sub>2</sub>Н—42,90%, ГлПН<sub>2</sub>—38,85% и ГлН<sub>3</sub>—9,80% или, с учетом взаимного расположения жирнокислотных радикалов, на шесть групп: ГлП<sub>3</sub>—8,45%, ГлППН—9,10%, ГлПНП—33,80%, ГлПНН—36,40%, ГлНПН—2,45% и ГлН<sub>3</sub>—9,80%.

Принимая во внимание, что под символами «Р», «S» и «О» подразумеваются группы кислот, мы можем, по-видимому, перейти от групп к индивидуальным кислотам, произведя дополнительное распределение по законам вероятности. Однако Колеман об этом не говорит.

Т а б л и ц а 50

Состав жира по Колеману

Глицериды	%	Глицериды	%	Глицериды	%	Глицериды	%
PPP	0,54	OPO	0,98	SSO	3,28	SOS	12,17
PPS	1,62	PSP	0,81	OSO	1,47	SOO	21,84
PPO	1,46	PSS	2,44	POP	5,41	OOO	9,80
SPS	1,22	PSO	2,18	POS	16,22	Σ	100,00
SPO	2,18	SSS	1,82	POO	14,56		

Разбивку по группам Колеман не всегда производит по одному вышеприведенному шаблону. Руководствуясь жирнокислотным составом каждого жира, он считает часто целесообразным разбивать жирные кислоты на иные группы, например, кислоты оливкового масла на насыщенные, олеиновую (индивидуальную) и ненасыщенные (кроме олеиновой); кислоты соевого масла—на насыщенные, линолевою (индивидуальную) и ненасыщенные (кроме линолевой); кислоты кокосового масла—на лауриновую, насыщенные (кроме лауриновой) и ненасыщенные. Очевидно, для хлопкового масла целесообразно было бы избрать группы насыщенных кислот (пальмитиновой, стеариновой с включением следов миристиновой), олеиновой (с включением следов пальмитолеиновой) и линолевой.

Описанным методом Колеман рассчитал состав значительного числа животных и растительных жиров. Установив

таким образом глицеридный состав, он подразделил глицериды на группы ГлП<sub>3</sub>, ГлП<sub>2</sub>Н, ГлПН<sub>2</sub> и ГлН<sub>3</sub> и сопоставил полученные показатели с показателями, приведенными в работах других исследователей и полученными иными методами. В одних случаях совпадение оказывалось достаточно удовлетворительным, в других—получались значительные расхождения, что может обуславливаться как различиями в составе анализируемых образцов, так и несовершенством ранее применявшихся методов анализа.

## и. Методы фракционирования глицеридов

Разновременно был предложен еще ряд приемов решения задачи определения глицеридного состава жиров. В большинстве случаев они основаны на предварительном разделении суммы глицеридов на отдельные группы по тому или иному признаку и определении жирнокислотного состава каждой группы глицеридов и выделенных из них путем энзиматического гидролиза моноглицеридных фракций. Иногда группы разбиваются на подгруппы, после чего определяется жирнокислотный состав каждой подгруппы. На основе полученных показателей и обычно некоторых допущений делается расчет глицеридного состава. Разделение глицеридов на группы и подгруппы выполняется либо непосредственно в том виде, в каком они присутствуют в жирах после отделения от сопутствующих веществ, либо после окисления жирнокислотных радикалов. Назовем некоторые из этих методов разделения.

Гильдич и Мира [Т. P. Hilditch, M. Z. Meara, 210, 229] предложили метод дробной кристаллизации или вымораживания глицеридов. Сколфилд и Дэттон [C. A. Scholfield, H. J. Dutton, 208, 230] широко применили для той же цели метод противоточной жидкостно-жидкостной экстракции. Довольно перспективным является метод разделения триглицеридов по их молекулярному весу с помощью ГЖХ [231], однако, широкому его внедрению препятствуют некоторые аппаратные трудности. Весьма интересен метод хроматографического разделения глицеридов на силикагеле, импрегнированном азотнокислым серебром. Этот метод, впервые предложенный де Фризом [R. De Vries, 232], нашел применение в форме колоночной и тонкослойной хроматографии с разделением суммы глицеридов на фракции, различающиеся по степени непредельности.

Методы разделения глицеридов, основанные на ГЖХ, не позволяют отделить непредельные глицериды от предельных

с тем же числом С-атомов. Это достигается окислением смеси глицеридов: оно превращает непредельные глицериды в соединения с меньшим числом углеродных атомов. Учитывая то обстоятельство, что олеиновая, линолевая, линоленовая, элеостеариновая, пальмитолеиновая, миристолеиновая кислоты содержат группировку  $\text{—CH=CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ , мы при деструктивном их окислении в свободном виде должны получить в качестве одного из осколков азелаиновую кислоту; глицериды, в состав которых входят перечисленные кислоты, в зависимости от числа их в глицеридной молекуле, должны превращаться в азелаинглицериды: ГлП<sub>2</sub>А, ГлПА<sub>2</sub> или ГлА<sub>3</sub><sup>1</sup>. Газожидкостная хроматография позволяет отделить азелаинглицериды от неокисленных глицеридов благодаря большой разнице между ними в молекулярном весе (в числе С-атомов).

Разные авторы, используя вышеназванные методы в различных сочетаниях, получили довольно интересные результаты по определению глицеридного состава жиров. В качестве примера приведем краткое описание одной из таких работ [233].

Смесь триглицеридов разделяли методом ТСХ на  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$  на фракции с одинаковым числом двойных связей. Таким образом, в каждую фракцию попадали глицериды с одним и тем же числом двойных связей: в одну группу — ГлООО, ГлПОЛ и ГлП<sub>2</sub>Le, в другую — ГлООЛ, ГлП<sub>2</sub>, ГлПОLe и т. д.

Для каждой фракции определяли жирнокислотный состав общий и фракции β-моноглицеридов, выделенных после энзиматического гидролиза. Для определения жирнокислотного состава смесь кислот превращали в метиловые эфиры, а смесь эфиров разделяли методом ГЖХ. При этом жирные кислоты подразделяли на группы. Для них приняты следующие символы:

- П — насыщенные жирные кислоты;
- М 12:0—14:0 — основной компонент — миристиновая кислота;
- Р 15:0—17:0 — основной компонент — пальмитиновая кислота;
- С 18:0—20:0 — основной компонент — стеариновая кислота;
- О 14:0—22:0 — основной компонент — олеиновая кислота;
- Л 18:2 — линолевая кислота;
- Le 18:3 — линоленовая кислота.

<sup>1</sup> А — радикал азелаиновой кислоты —  $\text{—CO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ .

Из ряда жиров, исследованных авторами работы, приведем показатели, относящиеся к пальмовому маслу (табл. 51).

На основе цифр, приведенных в таблице, был рассчитан триглицеридный состав фракций с учетом следующих допущений:

1) каждая фракция содержит триглицериды только с одним и тем же числом двойных связей;

Таблица 51

**Жирнокислотный состав пальмового масла и его фракций, мол. %**

Жиры к-ты	0 дв.св.		1 дв. св.		2 дв. св.		3 дв. св.		4 дв. св.		Пальм. масло	
	общ.	2-ое пол.	общ.	2-ое пол.	общ.	2-ое пол.	общ.	2-ое пол.	общ.	2-ое пол.	общ.	2-ое пол.
12:0	0,9	Сл.	Сл.	0,3	0,1	0,7	0,2	0,9	Сл.	0,8	0,1	0,1
14:0	3,6	4,3	1,8	1,0	1,0	0,8	0,6	0,6	0,6	0,8	1,2	0,8
16:0	89,5	91,1	61,2	17,1	38,2	9,0	21,0	4,1	16,2	4,6	46,8	18,2
18:0	5,6	4,6	3,5	1,3	4,8	1,0	2,2	0,6	2,1	0,8	3,8	1,3
20:0	0,4	—	0,2	—	0,3	—	0,1	Сл.	1,0	Сл.	0,2	—
16:1	—	—	Сл.	1,2	0,5	1,1	1,3	1,0	1,0	1,5	—	0,6
18:1	—	—	33,3	79,1	44,0	61,4	50,0	51,7	29,3	24,5	37,6	59,5
20:1	—	—	—	—	—	—	—	0,5	Сл.	0,5	—	0,3
18:2	—	—	—	—	11,0	26,0	24,1	41,1	45,3	63,0	10,0	19,5
18:3	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	4,0	—	—

2) насыщенные ацильные группы S, P, M, находящиеся в  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -положениях, распределены между этими положениями по законам вероятности.

Исходя из первого допущения и из того, что ацильные радикалы, занимающие  $\beta$ -положение, известны, нетрудно установить распределение ненасыщенных кислот между  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -положениями.

В качестве примера произведен расчет глицеридного состава фракции с тремя двойными связями. Исходим из следующих равенств:

$$\text{ГлООО} + \text{ГлПОЛ} = \% \text{ О в } \beta\text{-положении,} \quad (a)$$

$$\text{ГлПЛО} = \% \text{ L в } \beta\text{-положении,} \quad (b)$$

$$\text{ГлОПЛ} + \text{ГлППLe} = \% \text{ П в } \beta\text{-положении,} \quad (c)$$

$$\text{ГлПLeП} = \% \text{ Le в } \beta\text{-положении,} \quad (d)$$

$$\text{ГлППLe} + \text{ГлПLeП} = 3 \times \text{общ. \% Le,} \quad (e)$$

$$\text{ГлПОЛ} + \text{ГлПЛО} + \text{ГлОПЛ} = 3 \times \text{общ. \% L.} \quad (f)$$

Из уравнений (d) и (e) находим:

$$\text{ГлППLe} = 3 \times \text{общ. \% Le} - \% \text{ L в } \beta\text{-положении.} \quad (h)$$

Из уравнений (c) и (h) находим:

ГЛОПЛ = (%П + %L) в  $\beta$ -положении — 3×общ. % Le...*(i)*.  
Из уравнений *(b)*, *(f)* и *(i)* находим:

$$\text{ГлПОЛ} = 3 \times (\text{общ. \% L} + \text{общ. \% Le}) - (\% \text{П} + 2 \times \% \text{L}) \text{ в } \beta\text{-положении. } (k)$$

И, наконец, из уравнений *(a)* и *(k)* находим:

$$\text{ГлООО} = (\% \text{П} + \% \text{O} + 2 \times \% \text{L}) \text{ в } \beta\text{-положении} - 3 \times \\ \times (\text{общ. \% L} + \text{общ. \% Le}). (l)$$

С помощью второго допущения можно рассчитать процентное содержание ГлSOL, ГлPOL и ГлMOL на основе показателя ГлPOL и отношения S:P:M в  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -положениях. Из отношения S:P:M в  $\beta$ -положении и показателя содержания ОПЛ рассчитывается процентное содержание OSL, OPL и OML. Таким образом, можно точно рассчитать состав фракций с 0, 1, 2 и 3 двойными связями (табл. 52). Для фракций, содержащих 4, 5 или 6 двойных связей, точный расчет триглицеридного состава невозможен, так как число неизвестных получается на одно больше, чем число возможных уравнений. Авторы работы [233] обходят эту трудность таким образом, что они приписывают одному из компонентов некоторое произвольное значение очень малого его содержания; содержание остальных компонентов рассчитывают по уравнениям, аналогичным вышеприведенным. По утверждению Сколфилда и Дэттона, этим допущением вносится очень незначительный элемент произвола в триглицеридный состав жира.

Для фракций, содержащих 7 и более двойных связей, триглицеридный состав вообще не может быть рассчитан описанным методом. Для упрощения задачи в этом случае все насыщенные кислоты объединяются в общую группу «П».

На основе проведенного таким образом определения глицеридного состава ряда жиров Юриенс и Крезен [G. Jürgiens, A. C. I. Kroesen, 233] пришли к выводу, что масла какао и пальмовое в построении глицеридов следуют правилам распределения Вандер Уола и Колемана. Растительные масла типа арахисного, соевого и хлопкового следуют этим же правилам только в отношении суммарной группы предельных кислот «П» и индивидуальных непредельных кислот.

В свином сале предельные кислоты, как группа «П», и индивидуальные непредельные кислоты также распределены между триглицеридами в согласии с теорией Вандер Уола и Колемана. Индивидуальные же предельные кислоты в своем распределении в  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -положениях не подчиняются законам вероятности.

На основе критического рассмотрения всех вышеизложенных теорий структуры природных глицеридов и распределе-

ния ацильных радикалов между глицеридными молекулами следует сделать такие выводы.

1. Однокислотная теория (Шеврель) должна быть окончательно отброшена, поскольку определенно установлено значительное преобладание разнокислотных глицеридов в жирах. Только при чрезвычайном преобладании какой-либо одной кислоты в составе жира он наряду с разнокислотными

Таблица 52

**Глицеридный состав пальмового масла и его фракций**

О дв. св.*	А**	В**	1 дв. св***	А	В	2 дв. св.***
44 Гл ММР	0,3	0,7	48 МОР	3,4	4,1	48 MLP
46 Гл РМР	3,1	7,5	48 РМО	1,2		50 МОО
46 Гл МРР	7,6		50 ПОР	68,3	82,9	50 РРЛ
48 Гл РМС	0,5	50 РРО	15,7	50 РРР		
48 Гл РРР	71,5	75,1	52 ПОС	8,2	13,0	52 РОО
48 Гл МРС	0,3	52 СПО	0,9	52 РОО		
50 Гл РРС	10,8	15,1	52 РСО	1,2	52 РЛС	
50 Гл РСП	3,3		54 СОС	0,2	54 СОО	
52 Гл РРС	0,4	1,6	Остаток	0,9		Остаток
52 Гл РСС	0,5					
Остаток	1,7					

А	В	3 дв. св.***	А	В	4 дв. св.***	А	В
0,7	1,3	48	0,3	1,5	50	—	2,6
1,0		50 MOL			52 PLL	37,4	
4,8	25,8	50 MLO	0,6	2,6	52 LPL	2,0	41,4
19,5		50 OML			52 POLe	3,6	
54,1	66,7	52 POL	22,3	61,2	52 PLeO	3,3	50,3
3,3		52 PLO			52 OPLe	2,6	
5,3	6,2	52 OPL	4,1	34,6	54 OOL	22,0	2,7
7,4		54 OOO			54 OLO	18,2	
3,9		54 SOL	2,4		54 SLL	7,2	
		54 SLO		3,9	56	—	
		54 OSL	0,6		Остаток	4,0	

\* Цифра перед глицеридами означает число С-атомов в трех ацильных группах без углеродных атомов глицерина;

\*\* А — рассчитано по методу Юриенса и Крезена [233]; В — рассчитано по методу Колемана [227];

\*\*\* Для упрощения опущен символ глицерина (Гл).

глицеридами содержит некоторое количество однокислотного.

2. Правило равномерного распределения (Гильдич), повидимому, не имеет под собою никаких ни экспериментальных, ни биогенетических оснований. Для допущения принципа равномерного распределения нужно было бы принять ни

на чем не основанное допущение о взаимном отталкивании одноименных жирнокислотных радикалов. В силу такого допущения в жире должны были бы накапливаться прежде всего трикислотные глицеридные молекулы, в меньшей мере—двукислотные и лишь в крайнем случае—однокислотные. Экспериментальные данные, полученные Сколфилдом, Дэттоном и др. [C. R. Scholfield, H. I. Dutton, 230] методом противоточной экстракции, явно противоречат такому допущению. Мы полагаем, что пришла пора так же решительно отказаться от теории равномерного распределения, как отказались от теории однокислотного строения глицеридов.

3. Теория случайного, по законам вероятности, распределения могла бы иметь под собой основание, во-первых, если бы речь шла о реакциях *in vitro* и без участия катализатора, во-вторых, если бы все три гидроксила глицерина были равнозначны по своей реакционной способности, и в третьих, если бы все жирные кислоты, вне зависимости от молекулярного веса, степени их непредельности и их строения, тоже были бы одинаково реакционноспособны. Ни одно из этих условий в обстановке биогенезиса жиров не соблюдается. Синтез жиров протекает *in vivo*. Это значит, что он может по-разному протекать в зависимости от формы существования животного или растения. Он несомненно протекает с участием и под воздействием энзимов, которые как и все катализаторы, ведут процесс более или менее избирательно. Из трех гидроксильных групп глицерина две первичных могут отличаться и бесспорно отличаются по реакционной способности от одной вторичной, как в процессах расщепления, так несомненно и в процессах этерификации. И, наконец, кислоты разного строения и молекулярного веса тоже неравнозначны по своей реакционной способности.

Поэтому трудно допустить мысль, чтобы распределение ацилов происходило строго по правилам вероятности. Совпадение показателей, рассчитанных по этим правилам, с экспериментальными может наблюдаться в отдельных жирах тоже только, как случайное явление.

4. Теория ограниченно-случайного распределения Карта явилась важным шагом в развитии наших представлений о строении глицеридов, потому что этот автор впервые обратил наше внимание на то обстоятельство, что процесс синтеза жиров протекает *in vivo* и с участием катализатора (энзима). В соответствии с этим сделана попытка объяснить особенности распределения ацилов с учетом температуры организма, синтезирующего жира и избирательного действия энзима.

5. Решающую роль в дальнейшем развитии представлений о глицеридном строении жиров сыграли работы Мэттсона и Бека по энзиматическому расщеплению их *in vitro*. Они резко подчеркнули различие в поведении первичных и вторичных гидроксильных групп глицерина, так что, начиная с этого момента ни одна схема построения глицеридов не может пройти мимо этого факта. Метод расщепления жиров с помощью панкреатической липазы стал важным орудием в руках исследователей, работающих над проблемой строения глицеридов. Схемы Юнгса, Вандер Уола и Ганстона приближают нас к лучшему пониманию принципов распределения ацилов между глицеридными молекулами, однако ни одна из них не дает достаточно близкого совпадения с экспериментальными показателями для всех исследованных жиров. При проверке каждой из этих схем на экспериментальном материале находятся все-таки исключения, явно не подпадающие под закономерности, установленные этими схемами.

6. Новые методы исследования, основанные на разделении глицеридов на группы по числу С-атомов или по степени непредельности в сочетании с энзиматическим расщеплением глицеридов приближают нас к решению задачи установления глицеридного состава жиров. Однако при пользовании этими методами пока приходится прибегать и к чисто расчетным приемам, базирующимся на некоторых произвольных допущениях. Это обстоятельство не позволяет говорить о полной достоверности получаемых таким образом выводов в отношении состава жиров.

7. Нужно думать, что, когда аналитическая практика, скорее всего—хроматографическая техника, позволит нам разделить сумму глицеридов непосредственно на индивидуальные компоненты, только тогда будет решена проблема строения глицеридов и глицеридного состава жиров с учетом особенностей жиров растительных и жиров животных. Вместе с тем сочетание химических и биохимических методов исследования позволит разрешить и проблему биосинтеза жиров. Можно надеяться, что это последует в недалеком будущем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Маркман А. Л. Химия липидов, вып. 1, Ташкент, Изд-во АН УзССР (1963).
2. O'Connor R. T. «X-Ray Diffraction and Polymorphism» в монографии Klare S. Markley's «Fatty Acids, their Chemistry, Properties, Production and Uses», Part I. N. Y. (1960).
3. Вустер У. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в кристаллах, М., 5, 19 (1963).
4. Фриш С. Э., Тиморева А. В. Курс общей физики, т. 3, М.—Л., Гос. техн. теор. изд-во, 478—482 (1951).
5. Справочник химика, т. 1, Л., Изд-во «Химия», 352—353, 380—381, 384 (1963).
6. Muller A. Proc. Roy. Soc., London, 114, A., 542 (1927).
7. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия, М., Изд-во АН СССР (1955).
8. Shearer G. Trans. Faraday Soc., 22, 465 (1926).
9. Равич Г. Б., Цуринов Г. Г. Фазовая структура триглицеридов, М., Изд-во АН СССР, 35 (1952).
10. Muller A. Proc. Roy. Soc., London, 124 A., 317 (1929); Caspari W. A. J. Chem. Soc., 3235 (1928).
11. Malkin T. Nature, 127, 126 (1931); J. Chem. Soc., 2796 (1931).
12. Piper S. H., Malkin T., Austin H. E. J. Chem. Soc., 2310 (1926).
13. Piper S. H. Trans. Faraday Soc., 25, 348 (1929).
14. Francis F., Piper S. H. J. Amer. Chem. Soc., 61, 577 (1939).
15. Тютюнников Б. Н. Химия жиров, М., Изд-во «Пищевая промышленность» (1966).
16. Kaufmann H. P. Analyse der Fette und Fettprodukte, Berlin (1958).
17. Реутов О. А. Теоретические основы органической химии, М., Изд-во МГУ (1964).
18. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул, М., Изд-во АН СССР (1955).
19. Зиновьев А. А. Химия жиров, М., Пищепромиздат (1952).
20. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., Изд-во АН СССР (1947).
21. Francis F., Collins F. J. E., Piper S. H. Proc. Roy. Soc., London, 158 A., 691 (1937).
22. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, М. (1952).
23. Lutton E. S. Oil and Soap, 23, 265 (1946).
24. Daubert B. F. J. Amer. Chem. Soc., 70, 1102 (1948); 71, 4113 (1949).
25. Lutton E. S., Kolp D. G. J. Amer. Chem. Soc., 73, 2733 (1951).

26. Бабушкин А. А. [и др.]. Методы спектрального анализа, Изд-во МГУ (1962).
27. O'Connor R. T. Spectral Properties в монографии Klare S. Markley's «Fatty Acids, their Chemistry, Properties, Production and Uses», Part I. N. Y., 389—409 (1960).
28. Pitt A. J., Morton R. A. Ultra-violet Spectrophotometry of Fatty Acids, в сб. Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, vol. IV, N. Y., 228—278 (1957).
29. Rusoff I. I., Platt J. R., Klevens H. B., Burr G. O. J. Amer. Chem. Soc., 67, 673 (1945).
30. Cason J., Sumrell G., J. Org. Chem., 16, 1171 (1951).
31. Silk M. H., Hahn H. H. Biochem. J., 57, 582 (1954).
32. Withcutt J. M., Sutton D. A. Biochem. J., 63, 469 (1956).
33. O'Connor R. T. [and oth.]. J. Amer. Oil Chem. Soc., 24, 212 (1947).
34. Crombie L., Taylor J. J. Chem. Soc., 2816 (1954).
35. Paschke R. F., Wheeler D. H. J. Amer. Oil Chem. Soc., 32, 177 (1955).
36. May P. J. Chim. Phys., 49, 464 (1952).
37. Gunstone F. D., Russel W. C. J. Chem. Soc., 3782 (1955).
38. Ahlers N. H. E., Brett R. A., McTaggart N. G. J. Appl. Chem., 8, 433 (1953).
39. Kaufmann H. P., Baltes J. Fette u. Seifen, 52, 210 (1950).
40. Crossely A., Hilditch T. P. J. Chem. Soc., 3353 (1949).
41. Holman R. T., Hanks D. P. J. Amer. Oil Chem. Soc., 32, 356 (1955).
42. Black H. K., Weedon B. C. L. J. Chem. Soc., 1785 (1953).
43. Ligthelm S. P., Schwartz H. M., v. Holdt M. M. J. Chem. Soc., 1088 (1952).
44. Kass J. P., Burr G. O. J. Amer. Chem. Soc., 61, 3292 (1939).
45. Farmer E. H. Trans. Faraday Soc., 38, 356 (1942).
46. Тоуама Y., Tsuchija T. Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 192, 232, 296, 441 (1935); 11, 745, 751 (1936); Тоуама Y., Shimooka T. Mem. Fac. Eng. Nagoya Univer. 5, 319, 323 (1954).
47. Valiga M. N., Hilditch T. P. J. Chem. Soc., 91 (1941); Mead J. F., Slaton W. H. J. Biol. Chem., 219, 705 (1956).
48. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул, М., ИЛ (1963).
49. Wheeler D. H. Infrared Adsorption Spectroscopy in Fats and Oils, в сб. Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, vol. II, N. Y., 268—292 (1954).
50. O'Connor R. T. J. Amer. Oil Chem. Soc., 38, 641—659 (1961).
51. Flett J. Chem. Soc., 962 (1951).
52. Sinclair, McKay, Jones. J. Amer. Chem. Soc., 74, 2570 (1952).
53. Lecomte, Duval. Ann. Physique, 17, 610 (1942); Bull. Soc. Chim., 9, 548 (1942); Rev. optique, 28, 353 (1949); Rev. trav. chim., 69, 391 (1950).
54. Gore, Barnes, Petersen. Analyt. Chem., 21, 382 (1949).
55. Schonmann. Helv. Phys. Acta, 16, 343 (1943).
56. Corish, Davison. J. Chem. Soc., 6005 (1955).
57. Shreve [and oth.]. Analyt. Chem., 22, 1498 (1950).
58. Fuson, Josien. J. Opt. Soc. Amer., 43, 1102 (1953).
59. Goulden. Spectrochim. Acta, 6, 129, (1953).
60. Harries, Hobbo. J. Amer. Chem. Soc., 76, 1419 (1954).
61. Bratoz, Hadzi, Sheppard. Spectrochim. Acta, 8, 249 (1956).
62. Corish, Chapman. J. Chem. Soc., 1746 (1957).
63. Meikle John, Meyer, Aronovic, Schuette, Meloch. Analyt. Chem., 29, 329 (1957).

64. Паулинг Л. Природа химических связей, Госхимиздат (1947).
65. Hadzi, Sheppard. Proc. Roy. Soc., A, 216, 247 (1953).
66. O'Connor R. T., Field, Singleton. J. Amer. Oil Chem. Soc., 28, 154 (1951).
67. Freeman. J. Amer. Chem. Soc., 74, 2523 (1952).
68. Hargand, Taernal-Valtran. Ann. Phys., 10, 5 (1955).
69. Allan, Meakins, Whiting. J. Chem. Soc., 1894 (1955).
70. Jones, McKay, Sinclair. J. Amer. Chem. Soc., 74, 2575 (1952).
71. Fuchs W. Fette, Seifen, Anstrichm., 58, 3 (1956).
72. Francis. J. Chem. Phys., 18, 861 (1950).
73. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., Изд-во «Мир» (1965).
74. Freeman. J. Amer. Chem. Soc., 75, 1859 (1953).
75. Sheppard, Simpson. Quart. Rev., 6, 1 (1952).
76. Rasmussen, Bratain. J. Chem. Phys., 15, 131, 135 (1947).
77. O'Connor R. T. J. Amer. Oil Chem. Soc., 33, 1 (1956).
78. Jackson [and oth.]. J. Amer. Oil Chem. Soc., 29, 229 (1952).
79. Shreve [and oth.]. Anal. Chem., 22, 1261 (1950).
80. Bickford, Du Pre, Mack, O'Connor R. T. J. Amer. Oil Chem. Soc., 30, 376 (1953).
81. Bayzer H., Schauenstein E., Winsauer D. Monatsh., 89, 15—22 (1958).
82. Чулановский В. М. Введение в молекулярный спектральный анализ, Л., Изд-во техн. теор. лит-ры (1950).
83. Edsall. J. Chem. Phys., 5, 508 (1937).
84. McCutcheon J. W., Crawford M. F., Welsh H. L. Oil and Soap, 18, 9 (1941).
85. Yvernaut T. Oléagineux, 1, 189 (1946).
86. Батуев М. И. «Изв. АН СССР», 52, 401; 53, 317, 507 (1946); «Изв. АН КазССР, сер. физиол.», 12, 611 (1948); Пигулевский Г. В., Найденова И. Н. ДАН АрмССР, 72, 717 (1950).
87. Saksen B. D. Proc. Indian Acad. Sci., 12 A, 312, 416 (1940).
88. Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J. «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance», N. Y., (1959).
89. Roberts J. D. Nuclear Magnetic Resonance, N. Y. (1959).
90. Hopkins C. Y. J. Amer. Oil Chem. Soc., 38, 664—668 (1961).
91. Storey W. H. jr. J. Amer. Oil Chem. Soc., 37, 676 (1960).
92. Smith C. R. jr., Wilson T. L., Mikolajczek K. L. Chem. and Ind., 256 (1961).
93. Bhacca N. S., Johnson L. F., Shoobry J. N. NMR Spectra Catalog, California (1962).
94. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, М., Изд-во «Мир» (1964).
95. Selke E. [and oth.]. J. Amer. Oil Chem. Soc., 38, 614 (1961).
96. Dutton H. J. J. Amer. Oil Chem. Soc., 38, 660 (1961).
97. O'Connor R. T. J. Amer. Oil Chem. Soc., 41, 410 (1964).
98. Будзикович Г., Джерасси К., Уильямс М. Интерпретация масс-спектров органических соединений, М., Изд-во «Мир», 25—32 (1966).
99. Harr G. P., Stewart D. W. J. Amer. Chem. Soc., 74, 4404 (1952).
100. Вавер В. А. [и др.]. ХПС, 401 (1965).
101. Варламов В. С. Ж. «Масл. Жир. Пром.», № 2, 25 (1960).
102. Неницеску К. Д. Органическая химия, т. 1, М. (1963).
103. Warth E. H. Lipid Waxes, в сб. Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, vol. IV, London (1957).

104. Hoerr C. W., Harwood H. J., Ralston A. W. *J. Org. Chem.*, 9, 267 (1944).
105. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии, Л., Гос. научно-техн. изд. хим. лит. (1959).
106. Boeseken J., van Senden G. H. *Rec. trav. chim. Pays Bas*, 32, 23 (1913).
107. Prophete. C. r., 182, 1559 (1926); 183, 609 (1926); *Straman. Pharm. Weekblad*, 64, 52 (1927); *Chem. Umschau*, 34, 154 (1927).
108. Francois M. T. *Bull. Mat. grasses*, 189 (1929); Hilditch T. H., Lovern J. A. *J. Soc. Chem. Ind.*, 48, 365 (1929); Lovern J. A. *Biophem. J.*, 28, 394 (1934); Gill A. H., Tucker C. M. *Oil Fat Ind.*, 7, 101 (1930).
109. Andre E., Francois M. T. C. r., 183, 663 (1926).
110. Chevreur M. E. *Ann. chim. phys.*, 7, 155 (1817).
111. Grun A., Halden W. *Analyse der Fette und Wachse*, Bd. 2, Berlin (1929).
112. De Jong A. *Z. physiol. Chem.*, 3, 225 (1879).
113. Kaufmann H. P., Friedebach. *Ber.*, 46, 659 (1926).
114. Power, Rogerson. *Pharm. J.*, 80, 251 (1908); 82, 355 (1910); Power, Salway. *J. Chem. Soc.*, 103, 399 (1913).
115. Kaufmann H. P. *Fette und Seifen*, 45, 94 (1938).
116. Truter E. V. *Quart. Rev.*, 5, 390 (1951).
117. Singleton W. S. «Properties of the Liquid State» в монографии Klare S. Markley's «Fatty Acids, their Chemistry, Properties, Production and Uses», Part I, 499—607, N. Y. (1960).
118. Murray K. E., Schoenfeld R. J. *Amer. Oil Chem. Soc.*, 28, 461 (1951).
119. Cerny. *Z. physiol. Chem.*, 62, 296 (1909).
120. Feinberg. *Monatsh.*, 44, 266 (1923).
121. Ameseder. *Z. physiol. Chem.*, 52, 121 (1907).
122. Haller. C. r., 144, 594 (1907).
123. Pschorr, Pfaff. *Ber.*, 53, 2147 (1920).
124. Tiedt J., Truter E. V. *Chem. and Ind.*, 911 (1951).
125. Einleger, Fischer. *Zellner. Monatsh.*, 44, 277 (1923).
126. Tschirch, Schafer. *Pharm. Acta Helvetiae*, 1, 9 (1926).
127. Tutin, Clewer. *J. Chem. Soc.*, 105, 1845 (1914).
128. Power, Moore. *J. Chem. Soc.*, 97, 1099 (1910).
129. Zellner, Scherzer. *Monatsh.*, 48, 479 (1927).
130. Etard. C. r., 114, 232, 364 (1892).
131. Zellner. *Monatsh.*, 47, 681 (1926).
132. Brodie. *Ann.*, 67, 180 (1848); 71, 144 (1849); Marif. *J. Soc. Chem. Ind.*, 13, 207 (1894); 14, 599 (1895); 15, 362 (1896); Gascard, Damog. C. r., 177, 1442 (1923).
133. Marchetti. *R. Accad. Linc.* (5), 3, 352 (1892); Lewkowitsch. *J. Soc. Chem. Ind.*, 15, 31 (1896); Darmstädter, Lifschütz. *Ber.*, 31, 1122 (1898).
134. Fargher, Probert. *J. Soc. Chem. Ind.*, 43, 640 (1924).
135. Tutin, Clewer. *J. Chem. Soc.*, 101, 2221 (1912).
136. Anderson. *J. Biol. Chem.*, 55, 611 (1923).
137. Kissling. *Chem. Ztg.*, 25, 684 (1901).
138. Gottfried S., Ulzer F. *Chem. Umschau*, 33, 141 (1926).
139. Hartwig, Zwicky. *Apoth. Ztg.*, 29, 937 (1914).
140. Gascard. C. r., 159, 258 (1914).
141. Sundwik. *Z. physiol. Chem.*, 26, 56 (1898).
142. Canzoneri, Spica. *Ber.*, 15, 1760 (1885).
143. Gascard, Damoy. C. r., 177, 1442 (1923).

144. Sando J. *Biol. Chem.*, 56, 457 (1923).
145. Sundwik. *Z. physiol. Chem.*, 72, 455 (1911).
146. Neville. *J. Chem. Soc.*, 101, 2051 (1912).
147. Murray K. E., Schoenfeld R. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 30, 25 (1953).
148. Euler. *Ber.*, 40, 4760 (1907).
149. Darmstädter L., Lifschütz J. *Ber.*, 28, 3133 (1895).
150. Ueno S., Koyama R. *J. Chem. Soc. Japan*, 57, 1 (1936).
151. Darmstädter L., Lifschütz J. *Ber.*, 29, 1474 (1896).
152. Marchetti G. *Gazz. chim. ital.*, 25, 22 (1895).
153. Toyama Y., Tsuchiya J. *J. Chem. Soc. Japan*, 56, 1072 (1935).
154. Tsujimoto M. *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 24, 41 (1920).
155. Francois M. T. C. r., 183, 1063 (1926).
156. Toyama Y., Akiyama G. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 10, 579 (1935).
157. Tsujimoto M. *Chem. Umschau*, 28, 71 (1921).
158. Toyama Y. *Chem. Umschau*, 29, 237 (1921); 31, 13 (1924).
159. Grün A. *Chem. Ztg.*, 43, 759 (1919).
160. Andre E., Francois M. T. C. r., 185, 279 (1927).
161. McKinney R. S., Jamieson G. S. *Oil and Soap*, 13, 289 (1936).
162. Green T. G., Hilditch T. P., Stainsby W. J. *J. Chem. Soc.*, 1750 (1936).
163. Avelin. *Ann.*, 37, 170 (1841).
164. Raiman. *Sitzungsber. Wiener Akad.*, 92, II, 1128 (1881).
165. Muck. *Z. physiol. Chem.*, 122, 125 (1922).
166. Bürger. *Biochem. Z.*, 78, 155 (1917).
167. Tamura. *Z. physiol. Chem.*, 87, 84 (1913).
168. Tsujimoto, Kimura. *Chem. Umschau*, 33, 252 (1926).
169. Willstätter, Stoll. «*Untersuchungen über Chlorophyll*», Berlin, II (1913).
170. Kobayashi. *J. Chem. Ind. Japan*, 25, 1188 (1921); *J. Soc. Chem. Ind.*, 41, 947 (1922).
171. Power, Tutin. *J. Chem. Soc.*, 93, 891 (1908).
172. Power, Lees. *Pharm. J.*, 17, 183 (1903).
173. Hesse. *Ann.*, 288, 228 (1885).
174. Tutin, Clewer. *J. Chem. Soc.*, 97, 1 (1910).
175. Сверн. Д. Получение  $\alpha$ -окисей и  $\alpha$ -гликолей из соединений с этиленовыми связями при помощи органических надкислот, В сб. «Органические реакции», т. 7, М., 476—544 (1956).
176. Каррер П. «*Курс органической химии*», Л., Госхимиздат (1962).
177. Gabor Fodor. «*Organische Chemie*», Bd. 1. Berlin (1965).
178. Grigee R. *Fortschritte der chem. Forschung*, 508 (1950).
179. Джексон Э. Л. Окисление иодной кислотой, В сб. «Органические реакции», т. 2, М., 362—400 (1950).
180. Asselineau J. *Biochem. Biophys. Acta*, 54, 359 (1961).
181. Johnson P., Karter H. E., Yu R. K. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 41, 46 (1964).
182. Бергельсон Л. Д., Вавер В. А., Проказова Н. В. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 392 (1964); *ДАН СССР*, 157, 122 (1964).
183. Lindberg O. *Arkiv Kemi, Miner., Geol.*, 23, 1 (1946).
184. Lindberg O. *Arkiv Kemi, Miner., Geol.*, 16, 15 (1943).
185. Ukita T., Tanimura A. *Chem. Pharm. Bull. Japan*, 9, 43 (1961).
186. Tsujimoto, Toyama. *Chem. Umschau*, 29, 27, 35, 43 (1922); *Toyama. Chem. Umschau*, 29, 345 (1922); 31, 61 (1924).
187. Stürcke. *Ann.*, 223, 299 (1884).
188. Leys. *J. Pharm. Chim.*, 5, 577 (1912).
189. Lieberman. *Ber.*, 18, 1975 (1885).

190. Gadamer, Hinderer. Arch. Pharm., 255, 425 (1917).
191. Pelouze J. Ann., 20, 46 (1836); C. r., 21, 718 (1845).
192. Berthelot M. C. r., 38, 668 (1854); Würtz A. Ann. Chim. Phys., 43, 492 (1855); Ann., 102, 339 (1857); Erlenmeyer. Ann., 139, 211 (1866).
193. ДеЙте-Келльнер. Глицерин, М.—Л. (1927).
194. Лоури Дж. Глицерин и гликоли, Л. (1933).
195. Неволин Ф. В. Химия и технология производства глицерина, М. (1954).
196. Lienemann E. Ann., 136, 37 (1865); Friedel G., Silva. C. r., 74, 805 (1872); 76, 1594 (1873).
197. Piloty O. Ber., 30, 3161 (1897).
198. Heinemann A. Amer. пат. 1.180.497 (1921).
199. Amer. пат. 1.915.431; Герм. пат. 541.362 (1911).
200. Neuberg C. Biochem. Ztg., 49, 502 (1911); 51, 484 (1912); 58, 158 (1913); 71, 126, 144 (1915); 78, 238 (1916); 90, 234 (1918); 100, 304 (1919), 105, 307 (1920).
201. Connstein W., Lüdecke C. Ber., 52, 1385 (1919); амер. пат. 1.511.754; герм. пат. 298.593—6 (1923).
202. Hartman L. J. Amer. Oil. Chem. Soc., 40, 142 (1963).
203. Michaelis H. Biochem. Ztg., 49, 232 (1911).
204. Weideman G. Biochem. J., 20, 685 (1926); Heilbron I. M., Owens W. M., Davies W. H. J. Chem. Soc., 942 (1928); 2542 (1930); 165 (1933); 1232 (1934); Knight B. C. Biochem. J., 24, 257 (1930); André E., Bloch A. C. r., 195, 627 (1932); Lovern J. A., Biochem. J., 31, 755 (1937); Baer E., Fischer H. O. J. Biol. Chem., 140, 397 (1941); Karnovsky M. L., Rapson W. S., Black M. J. Soc. Chem. Ind., 65, 425 (1946).
205. Malaprade L. C. r., 186, 382 (1928); Grigee R. Ber., 64, 260 (1931); Baer E., Grosheintz J. M., Fischer H. O. J. Amer. Chem. Soc., 61, 2607 (1939); Hockett R. C., Dienes M. T., Fletcher H. G., Ramsden H. E., J. Amer. Chem. Soc., 66, 467 (1944).
206. Kaufman H. P. Fette, Seifen, Anstrichm., 52, 208 (1950).
207. Vander Wal R. J. The Triglyceride Composition of Natural Fats, В с6. «Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids», vol. 3, London, N. Y. 327—350 (1955).
208. Dutton H. J., Scholfield C. R. Recent Developments in the Glyceride Structure of Vegetable Oils, В с6. «Progress in the Chemistry of Natural Fats and other Lipids», vol. 6, London, N. Y., 313—339 (1963).
209. Hilditch T. P. J. Amer. Oil Chem. Soc., 26, 41 (1949).
210. Hilditch T. P. Chemical Constitution of Natural Fats, 3rd Ed. London (1956).
211. Longenecker H. E. Chem. Rev., 29, 201 (1941).
212. Norris F. A., Mattil K. F. J. Amer. Oil Chem. Soc., 24, 274 (1947); Science, 105, 257 (1947).
213. Kartha A. R. S. Studies of the Natural Fats, vol. 1. Ernakulam (India), 1949; J. Amer. Oil Chem. Soc., 30, 280, 326 (1953); 31, 85 (1954).
214. Маркман А. Л. Тр. Ташк. политехн. института, вып. 22, Ташкент, 249—262 (1963).
215. Arton C., Reale G. Boll. Soc. ital. biol. sper., 10, 877 (1935); Wrinstein S. S., Wynne A. M. J. Biol. Chem., 112, 641, 649 (1935).
216. Borgström B. Acta physiol. scand., 25, 101, 111 (1952); Acta chem. Scand., 7, 557 (1953).
217. Mattson F. H., Beck L. W. and oth. J. Nutrition, 48, 335 (1952); J. Biol. Chem., 214, 115 (1955); 219, 735 (1956); 233, 868 (1958).

218. Desnuelle P., Savary P. *Int. Colloq. Biochem. Problem Lipiden*, 174 (1953); *C. r.*, 240, 2571 (1955); *Arch. Sci. Biol.*, 39, 689 (1955); *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 349 (1956); 24, 414 (1957); 31, 26 (1959); *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 61, 871 (1959).
219. Balls A. K., Matlock M. B. *J. Biol. Chem.*, 122, 125 (1937).
220. Mattson F. H., Lutton E. S. *J. Biol. Chem.*, 233, 868 (1958).
221. Youngs C. G. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 36, 664 (1959).
222. Vander Wal R. J. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 37, 18 (1960).
223. Youngs C. G. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 38, 62 (1961).
224. Gunstone F. D. *Chem. and Ind.*, 1214 (1962).
225. Mattson F. H., Volponhein. *J. Biol. Chem.*, 236, 1891 (1961).
226. Grynberg H., Szczepanska H. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 43, 151 (1966).
227. Coleman M. H. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 38, 685 (1961).
228. Quinlin, Patricia, Weiser. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 35, 325 (1958).
229. Meara M. L. *J. Chem. Soc.*, 722 (1948); 2154 (1949).
230. Scholfield C. R., Dutton H. J. and oth. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 34, 77 (1957); 36, 225 (1959); 38, 96 (1961).
231. Fryer F. H., Ormand W. L., Crump G. B. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 37, 589 (1960); Huebner V. R. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 38, 628 (1961); Kuksis A., McCarthy M. J. *Can. Biochem. Physiol.*, 40, 679 (1962).
232. De Vries R. *Chem. Ind.*, 1049 (1962); *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 40, 184 (1963); 41, 445 (1964).
233. Jurriens G., Kroesen A. C. J. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 42, 9 (1965).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Строение жирных кислот на основе данных рентгено-структурного исследования	3
II. Полиморфизм жирных кислот	20
III. Спектроскопические методы определения строения жирных кислот.	24
1. Общие сведения	24
2. Ультрафиолетовая спектроскопия	26
3. Инфракрасная спектроскопия	31
4. Спектры комбинационного рассеяния	41
5. Ядерно-магнитный резонанс	44
6. Масс-спектрокопия	49
IV. Спирты	55
1. Общая характеристика	55
2. Классификация спиртов	58
3. Номенклатура спиртов	60
4. Одноатомные спирты	61
А. Методы получения спиртов	61
Б. Физические свойства спиртов	64
В. Химические свойства спиртов	69
5. Характеристика индивидуальных спиртов	76
А. Насыщенные, или предельные, одноосновные спирты $C_nH_{2n+1}OH$ (алкановые спирты)	76
Б. Ненасыщенные, или непредельные, спирты	82
6. Двухатомные спирты (гликоли)	84
7. Многоатомные спирты	97
V. Глицерин	102
А. Методы получения глицерина	103
Б. Физические свойства глицерина	107
В. Химические свойства глицерина	123
VI. Глицериды	152
1. Классификация глицеридов	152
2. Номенклатура глицеридов	162
3. Глицеридный состав жиров	165
а. Теория равномерного распределения	169
б. Теория случайного распределения	172
в. Теория ограниченно-случайного распределения	175
г. Роль энзиматического гидролиза в определении глицеридного состава жиров	184
д. Схема Юнгса	193
е. Схема Вандер Уола	196
ж. Схема Ганстона	201
з. Расчетный метод Колемана	206
и. Методы фракционирования глицеридов	209
Литература	216

**Александр Львович Маркман**

**ХИМИЯ ЛИПИДОВ**

Вып. 2

Редактор *В. В. Соловьева*  
Художник *А. Расулёв*  
Технический редактор *Г. П. Палащенко*  
Корректор *Г. А. Кулманова*

Р04801. Сдано в набор 24/XI-69 г. Подписано к печати 4/I-70 г.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>—7,0 бум. л.—14,0 печ. л. Уч.-изд. л. 13,5.  
Изд. № 2268. Тираж 1200. Цена 1 р. 55 к.

Типография издательства „Фан“ УзССР, Ташкент,  
ул. Черданцева, 21. Заказ 248.

Адрес издательства: Ташкент, ул. Гоголя, 70.