

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО ПРАКТИЧНИХ РОБІТ З ДИСЦИПЛІНИ
“ХІМІЯ ЛІПІДІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ”
ДЛЯ СТУДЕНТІВ НАПРЯМУ ПІДГОТОВКИ
6.051701 “ХАРЧОВА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ІНЖЕНЕРІЯ”

Частина 1
Фізичні властивості жирних кислот

Затверджено на засіданні
кафедри хімічної технології
високомолекулярних сполук.
Протокол № 4 від 26 листопада 2015р.

Дніпропетровськ УДХТУ 2016

Методичні вказівки до практичних робіт з дисципліни “Хімія ліпідів та їх похідних”. для студентів напряму підготовки 6.051701 “Харчова технологія та інженерія». Частина 1 «Фізичні властивості жирних кислот» / Укл.: Т.Г. Філінська, О.В. Черваков, А.О. Філінська – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2016. – 20 с.

Укладачі: Т.Г. Філінська канд. техн. наук
О.В. Черваков, д-р техн. наук
А.О. Філінська

Відповідальний за випуск О.В. Черваков, д-р техн. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки
до практичних робіт з дисципліни
“Хімія ліпідів та їх похідних”
для студентів напряму підготовки
6.051701 “Харчова технологія та інженерія”

Частина 1
Фізичні властивості жирних кислот

Укладачі: ФІЛІНСЬКА Тетяна Геннадіївна
ЧЕРВАКОВ Олег Вікторович
ФІЛІНСЬКА Антоніна Олександрівна

Редактор Л.М. Тонкошкур
Коректор А.О. Філінська

Підписано до друку 05.04.16. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов.-друк. арк. 0,91. Облік.-вид. арк. 0,97. Тираж 100 прим. Замовлення №157.
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.
Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	4
1 КЛАСИФІКАЦІЯ ЛІПІДІВ	5
2 ЖИРНІ КИСЛОТИ	6
2.1 Номенклатура жирних кислот	6
2.2 Фізичні властивості жирних кислот	7
2.2.1 Густина жирних кислот	7
2.2.2 Температура плавлення жирних кислот	8
2.2.3 Температура кипіння жирних кислот	11
2.2.4 Розчинність жирних кислот	12
2.2.5. Оптичні властивості жирних кислот	13
2.2.6 В'язкість жирних кислот	14
<i>Контрольні питання і задачі до розділу 1</i>	14
<i>Тестова діагностика знань</i>	18

ВСТУП

Дисципліна “Хімія ліпідів та їх похідних” викладається студентам спеціальності “Технологія жирів та жирозамінників” після вивчення таких дисциплін як неорганічна і органічна хімія, які є по суті базовими для цієї дисципліни.

Для успішного засвоєння дисципліни крім лекційного курсу передбачені практичні роботи, під час яких на конкретних прикладах закріплюються теоретичні знання, набуті в процесі вивчення дисципліни, що сприяє її творчому осмисленню.

Дисципліна «Хімія ліпідів та їх похідних» є теоретичним підґрунтям для вивчення таких дисциплін циклу професійної та практичної підготовки як технологія видобування жирів, технологія переробки жирів, хімія і технологія жирозамінників, а також для виконання науково-дослідної роботи, курсового та дипломного проектування.

Предметом навчальної дисципліни є: вищі жирні кислоти; складні та прості ліпіди; гліцериди, їх властивості і хімічні перетворення, використання в харчових продуктах.

Природні жири, вилучені з рослинної і тваринної сировини, являють собою складну суміш речовин. Основним складовим компонентом жирів є тригліцериди – складні ефіри триатомного спирту (гліцерину) і вищих жирних кислот.

Крім того в природних жирах в невеликих кількостях присутні речовини іншої ніж тригліцериди будови: воски, стероли, стерини, фосфатиди, вітаміни, пігменти та інші сполуки, які називають супутніми речовинами.

Хімічні перетворення жирів мають важливе значення в процесах їх перероблення, які пов’язані з одержанням модифікованих жирів різних типів, гліцерину, жирних кислот, мила, поверхнево-активних речовин і синтетичних мийних засобів.

Властивості тригліцеридів суттєво залежать від природи і властивостей жирних кислот, які входять до їх складу. Довжина ланцюга, ступінь ненасиченості, розгалуджена або лінійна структура, наявність ізольованих та супряжених подвійних зв’язків в жирних кислотах впливають на фізичні характеристики тригліцеридів (густина, розчинність, температуру плавлення, оптичні властивості та ін.)

1 КЛАСИФІКАЦІЯ ЛІПІДІВ

В організмах тварин і рослин міститься значна кількість різноманітних за складом речовин, які мають назву ліпіди. Єдиного загальноприйнятого визначення терміну «ліпіди» не існує. Р.П. Євстигнеєва до групи ліпідів пропонує відносити природні біологічно активні похідні вищих жирних кислот, спиртів і альдегідів. Це можуть бути прості і складні ефіри поліолів, терпенових спиртів і вищих жирних кислот, спиртів і альдегідів. Наявність одного або декількох гідрофобних замісників забезпечує розчинність ліпідів у неполярних розчинниках. Деякі ліпіди містять в своєму складі гідрофільні замісники, що обумовлює їх участь в утворенні біологічних мембран і функціональне значення, пов'язане з перенесенням речовин або іонів через мембрани, енергозабезпеченням клітин і захисними реакціями організму.

За хімічними властивостями ліпіди підрозділяють на дві групи: нейтральні і полярні. Кожна з вказаних груп включає декілька класів ліпідів.

До групи нейтральних ліпідів відносять гліцероліпіди, діольні ліпіди, гліколіпіди, сфінголіпіди, ефіри холестерину, воски. Кожен клас містить сполуки декількох типів в залежності від природи, кількості і положення замісників.

Полярні ліпіди поділяються на три підгрупи за характером кислотного залишку: фосфоліпіди, фосфонліпіди і сульфоліпіди. Перші дві підгрупи включають фосфоровмісні сполуки, які в фосфоліпідах представлені зв'язком $O - P$, а в фосфонліпідах $S - P$. В підгрупу фосфоліпідів входять гліцерофосфоліпіди, фосфогліколіпіди, сфінголіпіди і діольні фосфоліпіди.

За іншим визначенням (за М. Кейтсом) ліпіди – це сполуки, які розчинні в органічних розчинниках, таких як: хлороформ, ефір або ж бензол. Вони містять в структурі молекул вищі алкільні радикали і присутні в живих організмах. За даним визначенням до ліпідів відносять такі сполуки як: вищі вуглеводні, спирти, альдегіди, жирні кислоти, її похідні.

Ф.Д. Ганстон пропонує вважати ліпідами природні похідні жирних кислот.

А.Н.Васильєв і Н.Є.Кучеренко наводять класифікацію ліпідів, підрозділяючи їх на чотири основні групи:

- прості ліпіди;
- складні ліпіди;
- похідні ліпідів;
- різні ліпіди.

Прості ліпіди. До цієї групи відносяться ефіри жирних кислот з різними спиртами. Це жири – ефіри жирних кислот і триатомного спирту (гліцерину) і воски – ефіри жирних кислот і одноатомних аліфатичних спиртів. До групи простих ліпідів входять також ефіри холестерину, вітамінів А, Д і вищих жирних кислот.

Складні ліпіди представлені ефірами жирних кислот і спиртів, які містять інші замісники за гідроксильною групою. Це – фосфоліпіди, гліколіпіди, сульфоліпіди, ліпопротеїни, ліпополісахариди.

Похідні ліпідів утворюються в результаті гідролізу ліпідів перших двох груп. Це – жирні кислоти, неповні ефіри гліцерину і жирних кислот (моно- і диацилгліцерини), гліцерин, стерини, жирні альдегіди, ліпідна частина ліпопротеїнів.

Різні ліпід представлені аліфатичними вуглеводнями, скваленом та іншими терпенами, вітамінами Е, К та іншими сполуками.

Жири вивчають як окрему самостійну групу ліпідів, що являє собою суміш ацилгліцеринів (95 – 97%) з речовинами ліпідного і неліпідного характеру.

2 ЖИРНІ КИСЛОТИ

Міжнародним союзом теоретичної і прикладної хімії (Юрас) спільно з комісією з біохімічної номенклатури (Юр) розроблена номенклатура ліпідів, яка використовується для жирів і жирних кислот.

2.1 Номенклатура жирних кислот

Основні положення номенклатури наступні. Термін «**жирні кислоти**» використовується для аліфатичних монокарбонових кислот, які виділяються в процесі гідролізу натуральних жирів. Жирні кислоти з довжиною ланцюга більше 10 атомів вуглецю мають назву «**вищі жирні кислоти**».

Назви кислот утворюються шляхом додавання до назви алкану, алкену, алкіну закінчення «ова». Наприклад, бутанова, нонанова, деканова та ін.

Для жирних кислот, головним чином для тих, що містять парне число атомів вуглецю, зберігаються і тривіальні назви. Не рекомендується використовувати тривіальні назви для гексанової, октанової і деканової кислот.

Префікс букви «*н*» до формули кислоти ($n\text{-C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$) вказує на лінійну будову вуглецевого ланцюга, а префікс «*ізо*» – на її розгалудженість. Для більш повної характеристики розгалудженого ланцюга вказують номер атома вуглецю, біля якого починається відгалудження (першим є атом вуглецю карбоксильної групи), а потім називається склад відгалудження, і на завершення вказується назва кислоти. Наприклад, ізовалеріанову кислоту $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ можна назвати як 3-метилбутанова кислота.

В ненасичених жирних кислотах положення подвійного зв'язку вказують цифрами у вигляді приставки перед назвою кислоти. Наприклад, 9-октадеценова кислота. Враховуючи можливу просторову ізомерію, перед цифрою, що вказує на положення подвійного зв'язку, поміщають префікс «*цис*» або «*транс*». Наприклад, *цис*, 9-октадеценова кислота (олеїнова кислота), *транс*, 9-октадеценова кислота (єлаїдинова кислота).

Використовують скорочені назви жирних кислот, в яких спочатку цифрами вказують число атомів вуглецю в кислоті, потім кількість подвійних зв'язків (для насичених кислот використовують «0»), їх місцеположення та ізомерію («*с*» - *цис*-ізомерія, «*т*» - *транс*-ізомерія). Наприклад, 18:0 – октадеканова кислота; 18:1 *9с* - *цис*, 9-октадеценова кислота.

2.2 Фізичні властивості жирних кислот

2.2.1 Густина жирних кислот

Густина (ρ) – це міра кількості речовини, виражена в грамах або кілограмах, в одиниці об'єму відповідно в 1см^3 або 1м^3 .

Густина насичених жирних кислот зменшується із збільшенням довжини ланцюга їх молекул (зі збільшенням молекулярної маси). Наприклад, густина бутанової (масляної) кислоти ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$) при 20°C дорівнює 959 кг/м^3 , октанової (каприлової) кислоти ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$) – 910 кг/м^3 , додеканової (лауринової) кислоти ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$) – 883 кг/м^3 .

Густина метилових ефірів насичених жирних кислот менша густини відповідних їм кислот. Наприклад, густина при 75°C гексадеканової (пальмітинової) кислоти ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) дорівнює $874,6\text{ кг/м}^3$, а густина відповідного метилового ефіру – $824,7\text{ кг/м}^3$.

Густина ненасичених жирних кислот більше густини відповідних їм насичених жирних кислот. Наприклад, густина 9,12-октадекадієнової (лінолевої) кислоти ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$) при 20°C дорівнює 903 кг/м^3 , 9,12,15-октадекатрієнової (ліноленової) кислоти ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$) – 914 кг/м^3 , а густина відповідної їм насиченої октадеканової (стеаринової) кислоти ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) навіть при температурі 60°C значно нижча і дорівнює 853 кг/м^3 . Наведений приклад є підтвердженням того, що зі збільшенням кількості подвійних зв'язків в молекулах ненасичених жирних кислот їх густина збільшується.

Слід зазначити, що ненасичені кислоти із супряженими подвійними зв'язками мають більшу густину ніж відповідні їм кислоти, що мають таку ж кількість ізольованих подвійних зв'язків. Наприклад, густина 9,12,15-октадекатрієнової (ліноленової) кислоти нижче густини 9,11,13-октадекатрієнової (елеостеаринової) кислоти.

Густина насичених і ненасичених гідроксикислот вище густини відповідних їм насичених або ненасичених жирних кислот нормальної будови, які не містять в ланцюгу спиртових груп.

В процесі нагрівання жирних кислот їх об'єм збільшується, а при охолодженні – зменшується. Причому вказані зміни відбуваються нерівномірно. Нерівномірно при цьому змінюється і густина жирних кислот. Зміна об'єму жирних кислот може бути охарактеризована коефіцієнтом термічного розширення, який вказує на зміну густини при зміні температури на 1°C . Про зміну густини жирних кислот при нагріванні до високих температур можна судити за величиною їх густини при температурі кипіння

(ρ^k), яку можна розрахувати за формулою

$$\rho^k = M_m / V_m^k, \quad (2.1)$$

де M_m – молекулярна маса; V_m^k – молекулярний об'єм при температурі кипіння.

Величину молекулярного об'єму V_m^k при температурі кипіння розраховують за формулою Коппа:

$$V_m^k = 11 \cdot C + 5,5 \cdot H + 12,2 \cdot P + 7,8 \cdot O, \quad (2.2)$$

де C , H , P , і O – відповідно кількості атомів вуглецю, водню, фосфору і кисню в молекулі.

За Дорінсоном молекулярний об'єм насичених жирних кислот (від масляної до стеаринової) при температурі 80°C можна розрахувати за формулою

$$V_m^{80} = 17,25 \cdot n + 28,88, \quad (2.3)$$

де n – кількість атомів вуглецю в молекулі.

2.2.2 Температура плавлення жирних кислот

Температура плавлення ($T_{пл}$) індивідуальної жирної кислоти являє собою ту температуру, при якій розплав кислоти знаходиться в рівновазі з твердою фазою. Як при підведенні тепла до такої системи, так і при відведенні його при охолодженні температура даної системи залишається постійною (в першому випадку до повного розплавлення твердої фази, в другому – до повного тверднення розплаву).

Таким чином, плавлення і тверднення кожної індивідуальної жирної кислоти повинно відбуватися при визначеній температурі (в точці), яка для обох процесів повинна бути ідентичною за величиною і являється константою для кожної кислоти. Величина її залежить від складу і структури кислоти.

Слід відмітити, що вищі жирні кислоти схильні до переохолодження, в результаті чого температури плавлення і тверднення жирних кислот не співпадають і температура тверднення виявляється на $1 - 2^\circ\text{C}$ нижче температури плавлення.

Крім того, температура плавлення і тверднення чуттєва до забруднень зразків досліджуваних жирних кислот іншими кислотами. Домішки, присутні в незначних кількостях, призводять до помітного зниження температури плавлення індивідуальних жирних кислот.

Повне очищення індивідуальних жирних кислот від домішок являє собою трудомісткий процес. В літературних джерелах часто зустрічаються розходження в величинах температур плавлення і тверднення, які пояснюються недостатньою чистотою досліджуваних зразків кислот.

Як видно з таблиці 2.1, насичені жирні кислоти, починаючи з деканової, при кімнатній температурі тверді. Температури плавлення і тверднення насичених жирних кислот збільшуються до певної межі зі збільшенням їх молекулярної маси. При цьому спостерігається чергування величини температури плавлення і тверднення жирних кислот, яке полягає в

тому, що в насичених кислотах з парною кількістю атомів вуглецю в ланцюзі вони вищі в порівнянні з кислотами, що містять непарну кількість атомів вуглецю в ланцюзі. В зв'язку з цим графічна залежність температур плавлення і тверднення насичених жирних кислот від довжини їх ланцюга відображається фактично двома окремими кривими. Ці криві за мірою збільшення молекулярної маси насичених жирних кислот схильні до злиття за рахунок поступового зменшення різниці між їх показниками температур плавлення і тверднення.

Таблиця 2.1

Температура плавлення насичених кислот нормальної будови

Формула кислоти	Температура плавлення, °С	Формула кислоти	Температура плавлення, °С
CH_2O_2	8,4	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	62,9
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	16,6	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	61,3
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	- 22	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	69,6
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	- 7,9	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$	68,6
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	- 34,5	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	75,3
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	- 3,4	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$	74,3
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	- 10,5	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	79,9
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	16,7	$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_2$	79,1
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	12,5	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$	84,2
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	31,6	$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$	83,5
$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	29,3	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$	87,7
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	44,2	$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$	87,6
$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	41,5	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$	90,0
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	53,9	$\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{O}_2$	90,3
$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	52,3	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$	93,6

Температура плавлення і тверднення жирних кислот, які мають розгалуджений ланцюг атомів вуглецю, нижче температури плавлення і тверднення відповідних їм кислотам з лінійним нерозгалудженим ланцюгом. Наприклад, 10-метил-стеаринова кислота ($\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$) має температуру плавлення 11°С, тоді як температура плавлення нонадеканової кислоти ($\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$) дорівнює 68,6°С.

Температура плавлення ненасичених жирних кислот алкенового ряду нижче температури плавлення насичених жирних кислот з відповідною кількістю атомів вуглецю в молекулі. Наприклад, температура 9-октадеценової кислоти ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) дорівнює 13,4°С, тоді як насичена октадеканова кислота ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) має температуру плавлення 69,6°С.

В жирних кислотах з ізольованими подвійними зв'язками, які мають однакову кількість атомів вуглецю в молекулах, температура плавлення і тверднення знижується за мірою збільшення кількості подвійних зв'язків. Наприклад, олеїнова кислота ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) з одним подвійним зв'язком має температуру плавлення 13,4°С, ліолева кислота ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$) – -5°С, а

ліноленова кислота з трьома подвійними зв'язками плавиться при температурах від -10°C до $-11,3^{\circ}\text{C}$.

Ненасичені жирні кислоти *цис*-конфігурації характеризуються нижчою температурою плавлення ніж відповідні їм жирні кислоти з *транс*-конфігурацією молекул. Наприклад, *цис*-9-пальмітоолеїнова кислота має температуру плавлення $0,5^{\circ}\text{C}$, тоді як *транс*-9-пальмітоолеїнова кислота плавиться при 31°C .

Температура плавлення ненасичених жирних кислот, які мають однакову кількість подвійних зв'язків і однакову просторову конфігурацію молекул, збільшується зі збільшенням їх молекулярної маси. Наприклад, температура плавлення 9-гексадеценової кислоти ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$) дорівнює $0,5^{\circ}\text{C}$, а 9-октадеценової ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) – $13,4^{\circ}\text{C}$.

На температуру плавлення ненасичених жирних кислот суттєво впливає місце положення подвійних зв'язків по відношенню до карбоксильної групи. Як видно з таблиці 2.2 в ряду *цис*-октадеценової кислоти температура плавлення ізомерів, починаючи від 6 і до 11, правильно передуються, то зменшуючись, то збільшуючись по мірі віддалення подвійного зв'язку від карбоксильної групи (правило Фокіна).

Таблиця 2.2

Температура плавлення октадієнових кислот

Положення подвійного зв'язку в молекулі <i>цис</i> -кислоти	Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$	Положення подвійного зв'язку в молекулі <i>транс</i> -кислоти	Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$
2	50,5	2	58,5
3	56 – 57	3	56 – 57
4	52,5*	4	52,5
5	42 – 43	5	47,5
6	30	6	54,0
7	12,5 – 13,1	7	44,2 – 44,5
8	22,8 – 24,2	8	50,5 – 50,7
9	13,4	9	46,5
10	22,5	10	52,6
11	10,5 – 12,0	11	43,6 – 44,0
12	9,8 – 10,4	12	39,7 – 40,1

* Просторова конфігурація кислоти не була встановлена

Така ж правильність чергування температури плавлення спостерігається в *транс*-октадеценових кислотах від ізомеру 4 до 11. При цьому в кінцевому результаті температура плавлення для ізомеру *цис*-12-октадеценової кислоти знижується до $9,8 - 10,4^{\circ}\text{C}$, а для *транс*-12-октадеценової кислоти тільки до $39,7 - 40,1^{\circ}\text{C}$.

Найбільшу температуру плавлення має *транс*-ізомер октадеценової кислоти з подвійним зв'язком біля карбоксильної групи. З *цис*-ізомерів найбільш високоплавка 3-октадеценова кислота.

Вплив місця положення подвійних зв'язків в молекулі проявляється в тому, що жирні кислоти з супряженими подвійними зв'язками мають більш високу температуру плавлення, ніж відповідні їм кислоти з ізольованими подвійними зв'язками.

Крім того, в залежності від способу одержані жирні кислоти в твердому стані (повільне або швидке охолодження розплаву, кристалізація з розчинників з різною полярністю та ін.) можуть утворювати декілька модифікацій, які відрізняються величиною температури плавлення. В цьому випадку при нагрівання нестабільних модифікацій кислот можуть мати місце дві температури плавлення. Саме при швидкому нагріванні може відбуватися спочатку розплавлення нестабільної модифікації кислоти, після чого в результаті утворення в створених умовах стабільної модифікації розплав твердне. При подальшому нагріванні він плавиться при більш високій температурі плавлення стабільної модифікації.

Особливої уваги заслуговують температури плавлення і тверднення суміші жирних кислот. Бінарні суміші жирних кислот плавляться при більш низькій температурі в порівнянні з температурою плавлення одного або навіть обох компонентів суміші. Величина пониження температури плавлення залежить від складу суміші. Наприклад, суміш з 0,725 моля пальмітинової кислоти і 0,275 моля стеаринової кислоти плавиться при температурі $53,6^{\circ}\text{C}$, тоді як стеаринова кислота має температуру плавлення $69,6^{\circ}\text{C}$, а пальмітинова – $62,9^{\circ}\text{C}$.

На відміну від індивідуальних кислот їх суміші частіше плавляться в широкому інтервалі температур.

2.2.3 Температура кипіння жирних кислот

Температура кипіння ($T_{\text{кип}}$) – це температура, при якій тиск ненасиченої пари дорівнює зовнішньому тиску.

Температура кипіння насичених жирних кислот збільшується зі збільшенням їх молекулярної маси.

Жирні кислоти з розгалуженим ланцюгом як і їх ефіри, киплять при значно нижчих температурах у порівнянні з відповідними їм жирними кислотами і ефірами нормальної лінійної будови. Зниження температури кипіння залежить від довжини відгалуження в ланцюзі.

Незначна відмінність між температурою кипіння насичених і відповідних їм ненасичених жирних кислот з високою молекулярною масою (наприклад, стеаринова і олеїнова кислоти) унеможливорює повне розділення їх суміші перегонкою. Суміші ненасичених жирних кислот (лінолева, олеїнова) перегонкою взагалі не розділяються.

Температура кипіння жирних кислот зменшується при зниженні зовнішнього тиску. Наприклад, температура кипіння стеаринової кислоти при тиску 533 Па дорівнює $209,2^{\circ}\text{C}$, а при тиску 133,3 Па – $183,6^{\circ}\text{C}$.

2.2.4 Розчинність жирних кислот

Розчинність однієї речовини в іншій залежить від сил взаємодії їх молекул. Якщо ці сили більше сил, які діють між молекулами кожного компонента суміші, взятого окремо, то молекули обох компонентів речовин, які приймають участь в процесі розчинення, утворюють нестійкі сполуки, що називаються сольватами.

Утворення сольватів обумовлено:

- взаємодією диполів обох речовин, якщо вони присутні в молекулах;
- взаємодією диполів молекул однієї речовини з індукційованими диполями в молекулах іншої речовини;
- силами міжмолекулярної взаємодії (силами Ван-дер-Вальса);
- утворенням водневих зв'язків.

Взаємна розчинність двох речовин обумовлена складом і структурою їх молекул. Якщо дві речовини обмежено розчинні одна в одній, то розчинником називають ту речовину, яка може додаватися до розчину в необмеженій кількості, не порушуючи його гомогенність. У випадку необмеженого змішування двох рідин розчинником називають ту рідину, яка міститься в розчині в більшій кількості.

Розчинність жирних кислот у воді. Дипольний момент карбоксильної групи жирних кислот достатньо великий за рахунок присутності в ній зв'язків $C=O$ і $O-H$. В результаті притягання між диполями води і карбоксилу та виникнення водневих зв'язків між ними карбоксильна група молекул жирних кислот, що знаходиться на поверхні води, втягується в неї. При цьому завдяки тепловому руху молекули жирних кислот намагаються дифундувати у воду. Вуглеводневий радикал жирних кислот внаслідок своєї гідрофобності перешкоджає такій дифузії; виключенням є 2-метиленова група вуглеводневого радикала жирної кислоти, в якій сила зв'язку водню з вуглецем послаблена за рахунок впливу карбонільної групи карбоксилу. Можливо, що водень 2-метиленової групи жирних кислот певною мірою взаємодіє з молекулами води в процесі утворення водневого зв'язку і, таким чином, полегшує процес втягування у воду 2-метиленової групи.

Якщо вуглеводневий радикал жирної кислоти невеликий, то він не в змозі протистояти дифузії молекули у воду. В такому випадку жирні кислоти змішуються з водою. Саме тому мурашина і оцтова кислоти при температурі $20^{\circ}C$ змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях.

При збільшенні довжини ланцюга жирних кислот гідрофобність його проявляється сильніше і розчинність жирних кислот у воді зменшується. Вищі жирні кислоти в воді практично нерозчинні.

Сильна взаємодія води і карбоксильної групи жирних кислот а також майже повна відсутність взаємодії води з великим вуглеводневим радикалом призводять до того, що жирні кислоти в рідкому стані розтікаються по поверхні води. Якщо жирної кислоти мало, то орієнтація молекул на поверхні води горизонтальна (розширені плівки). Стискання розширених плівок насичених жирних кислот призводить до утворення щільних

перпендикулярно орієнтованих конденсованих плівок, що являють собою мономолекулярний шар. Тому, знаючи величину поверхні, яку займає наважка жирної кислоти на воді у вигляді конденсованої плівки, а також густину кислоти, можна розрахувати довжину її молекули.

Площа, яку займають конденсовані плівки насичених і відповідних їм ненасичених жирних кислот відрізняються. Площа, яку займають ненасичені жирні кислоти значно більша, і збільшується зі збільшенням кількості подвійних зв'язків у молекулі кислоти. В конденсованому мономолекулярному шарі молекули ненасичених жирних кислот розміщені менш щільно, ніж молекули насичених жирних кислот.

2.2.5. Оптичні властивості жирних кислот

Оптичні властивості. Здатність речовини заломлювати світло характеризується *показником заломлення (n)*. Жирні кислоти в залежності від їх структури заломлюють світло по-різному. Цю властивість жирних кислот використовують, наприклад, для судження про ступінь їх ненасиченості.

Показник заломлення кожної речовини збільшується зі зменшенням довжини хвилі світла, що проходить. Крім того, даний показник в значній мірі залежить від температури, а саме: при підвищенні температури він зменшується. В зв'язку з цим саме ці два параметри (довжина хвилі і температура) обов'язково конкретизуються при позначенні величини показника заломлення. Наприклад, n_D^{20} відноситься до довжини хвилі жовтої лінії натрію, що дорівнює 589,3 нм при температурі 20°C.

Показник заломлення насичених жирних кислот підвищується зі збільшенням їх молекулярної маси. Наприклад, показник заломлення гептанової кислоти ($C_6H_{13}COOH$) дорівнює при 80°C 1,3993, а гептадеканової кислоти ($C_{16}H_{33}COOH$) при такій же температурі – 1,4287.

Показник заломлення ненасичених жирних кислот більший, ніж у відповідних їм насичених. Із збільшенням кількості подвійних зв'язків в молекулі жирної кислоти показник заломлення збільшується. Наприклад, показник заломлення при 20°C олеїнової кислоти ($C_{18}H_{34}O_2$) з одним подвійним зв'язком дорівнює 1,4585, лінолевої кислоти ($C_{18}H_{32}O_2$) з двома подвійними зв'язками – 1,4699, а ліноленової кислоти ($C_{18}H_{30}O_2$) з трьома подвійними зв'язками – 1,4800.

Супряжені подвійні зв'язки збільшують показник заломлення – це явище називається – екзальтація.

Крім відносного показника заломлення іноді використовують показник питомої рефракції (r), який розраховується за формулою Лорентц-Лоренца:

$$r = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \cdot \rho^{-1}, \quad (2.4)$$

де n – відносний показник заломлення, визначений експериментально; ρ – густина, визначена при такій же температурі, як відносний показник заломлення.

Питома рефракція цікава тим, що її величина не залежить від температури, тиску і агрегатного стану речовини.

Часто використовують величину молекулярної рефракції (R), яка визначається за формулою

$$R = r \cdot M, \quad (2.5)$$

де M – молекулярна маса речовини

2.2.6 В'язкість жирних кислот

В'язкість або внутрішнє тертя – це опір рідини руху одного її шару відносно іншого.

В'язкість жирних кислот і їх метилових та етилових ефірів наведена в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3
В'язкість жирних кислот і їх ефірів при температурі 75°C, Па·с·10⁴

Жирна кислота	В'язкість		
	кислот	ефірів	
		метилових	етилових
Лауринова	38,36	11,31	12,30
Міристинова	50,60	15,28	16,43
Пальмітинова	70,82	-	20,03
Стеаринова	90,40	23,60	25,90
Олеїнова*	94,10	26,20	27,60

В'язкість насичених жирних кислот збільшується зі збільшенням їх молекулярної маси. При нагріванні жирних кислот в'язкість їх зменшується. Між логарифмом в'язкості і температурою встановлена лінійна залежність. В'язкість ефірів жирних кислот значно нижча в'язкості відповідних жирних кислот за рахунок відсутності у ефірів асоціації за етерифікованою карбоксильною групою.

Контрольні питання і задачі до розділу 2

1. Як залежить густина жирних кислот від їх природи?
2. Як впливає температура на густину жирних кислот?
3. Які чинники і як впливають на температуру плавлення жирних кислот?
4. Як залежить температура жирних кислот від їх природи?
5. Особливості формування розширених і конденсованих плівок жирних кислот на поверхні води.
6. Чому площа, яку займає молекула лінолевої кислоти на поверхні води, більша площі, яку займає молекула стеаринової кислоти?
7. Як залежить показник заломлення від природи жирної кислоти?
8. Які чинники і як впливають на в'язкість жирних кислот?

Задача №1

Розрахуйте молекулярний об'єм і густину вказаної жирної кислоти при температурі кипіння.

№ варіанту	Назва кислоти	Формула кислоти	Молекулярна маса
1	2	3	4
1	Пентадеканова	$C_{14}H_{29}COOH$	242,39
2	9-додецендова	$C_{12}H_{22}O_2$	198,30
3	Гексадеканова	$C_{15}H_{31}COOH$	256,42
4	4-тетрадецендова	$C_{14}H_{26}O_2$	226,35
5	Гептадеканова	$C_{16}H_{33}COOH$	270,44
6	9-гексадецендова	$C_{16}H_{30}O_2$	254,40
7	Октадеканова	$C_{17}H_{35}COOH$	285,47
8	6-октадецендова	$C_{18}H_{34}O_2$	282,45
9	Нонадеканова	$C_{18}H_{37}COOH$	298,49
10	9-ейкозенова	$C_{20}H_{38}O_2$	310,50
11	Ейкозанова	$C_{19}H_{39}COOH$	312,52
12	11-докозенова	$C_{22}H_{42}O_2$	338,56
13	Генейкозанова	$C_{20}H_{41}COOH$	326,55
14	15-тетракозенова	$C_{24}H_{46}O_2$	366,61
15	Докозанова	$C_{21}H_{43}COOH$	340,57
16	6,10,14-гексадекатриєнова	$C_{16}H_{26}O_2$	250,37
17	Трикозанова	$C_{22}H_{45}COOH$	354,60
18	9,12-октадекадієнова	$C_{18}H_{32}O_2$	280,44
19	Тетракозанова	$C_{23}H_{47}COOH$	368,62
20	9,12,15-октадекатриєнова	$C_{18}H_{30}O_2$	278,42
21	Пентакозанова	$C_{24}H_{49}COOH$	382,65
22	9,11,13,15-октадекатетраєнова	$C_{18}H_{28}O_2$	276,40
23	Гексакозанова	$C_{25}H_{51}COOH$	396,68
24	5,8,11,14-ейкозатетраєнова	$C_{20}H_{32}O_2$	304,46
25	Гептакозанова	$C_{26}H_{53}COOH$	410,70
26	4,8,12,15,19-докозапентаєнова	$C_{22}H_{34}O_2$	330,49
27	Октакозанова	$C_{27}H_{55}COOH$	424,73
28	4,8,12,15,18,21- тетракозагексаєнова	$C_{24}H_{36}O_2$	356,53
29	Нонакозанова	$C_{28}H_{57}COOH$	438,75
30	Триаконтанова	$C_{29}H_{59}COOH$	452,78

Задача №2

Розрахуйте молекулярний об'єм (за Дорінсоном) і густину насичених жирних кислот від бутанової (C_3H_7COOH) до октадеканової ($C_{17}H_{35}COOH$) при температурі $80^{\circ}C$. Побудуйте графік залежності густини насичених жирних кислот від довжини ланцюга, відклавши на осі абсцис кількості атомів вуглецю в молекулі насиченої жирної кислоти, а на осі ординат –

густину жирних кислот при температурі 80°C.

Задача №3

Зобразіть структурні формули вказаних жирних кислот і порівняйте їх фізичні властивості (густину, температуру плавлення, оптичні властивості та ін.) Відповідь обґрунтуйте.

№ варіанту	Жирні кислоти		
1	2	3	4
1	11-докозенова $C_{22}H_{42}O_2$	13-докозенова $C_{22}H_{42}O_2$	Докозанова $C_{21}H_{43}COOH$
2	Октадеканова $C_{17}H_{35}COOH$	Октакозанова $C_{27}H_{55}COOH$	9-октадеценова $C_{18}H_{34}O_2$
3	9t,11t,13t- октадекатриєнова $C_{18}H_{30}O_2$	9c,11c,13c- октадекатриєнова $C_{18}H_{30}O_2$	Октадеканова $C_{17}H_{35}COOH$
4	транс 9- октадеценова $C_{18}H_{34}O_2$	транс 11-октадеценова $C_{18}H_{34}O_2$	Октадеканова $C_{17}H_{35}COOH$
5	9-додеценова $C_{12}H_{22}O_2$	9-тетрадеценова $C_{14}H_{26}O_2$	Додеканова $C_{11}H_{23}COOH$
6	9,12,15- октадекатриєнова $C_{18}H_{30}O_2$	9,11,13-октадекатриєнова $C_{18}H_{30}O_2$	9-октадеценова $C_{18}H_{34}O_2$
7	4-тетрадеценова $C_{14}H_{26}O_2$	9-тетрадеценова $C_{14}H_{26}O_2$	Тетрадеканова $C_{13}H_{27}COOH$
8	4,8,12,15,18,21- тетракозангексаєнова $C_{24}H_{36}O_2$	15-тетракозенова $C_{24}H_{46}O_2$	Тетракозанова $C_{23}H_{47}COOH$
9	9-ейкозенова $C_{20}H_{38}O_2$	5,8,11,14- ейкозатетраєнова $C_{20}H_{32}O_2$	9-гексадеценова $C_{16}H_{30}O_2$
10	6,10,14- гексадекатриєнова $C_{16}H_{26}O_2$	9-гексадеценова $C_{16}H_{30}O_2$	Гексадеканова $C_{15}H_{31}COOH$
11	Докозанова $C_{21}H_{43}COOH$	11-докозенова $C_{22}H_{42}O_2$	13-докозенова $C_{22}H_{42}O_2$
12	9-октадеценова $C_{18}H_{34}O_2$	Октадеканова $C_{17}H_{35}COOH$	Октакозанова $C_{27}H_{55}COOH$
13	Октадеканова $C_{17}H_{35}COOH$	9t,11t,13t- октадекатриєнова $C_{18}H_{30}O_2$	9c,11c,13c- октадекатриєнова $C_{18}H_{30}O_2$
14	Октадеканова $C_{17}H_{35}COOH$	транс 9-октадеценова $C_{18}H_{34}O_2$	транс 11- октадеценова $C_{18}H_{34}O_2$

1	2	3	4
15	Додеканова $C_{11}H_{23}COOH$	9-додеценова $C_{12}H_{22}O_2$	9-тетрадеценова $C_{14}H_{26}O_2$
16	9-октадеценова $C_{18}H_{34}O_2$	9,12,15- октадекатриєнова $C_{18}H_{30}O_2$	9,11,13-октадекатриєнова $C_{18}H_{30}O_2$
17	Тетрадеканова $C_{13}H_{27}COOH$	4-тетрадеценова $C_{14}H_{26}O_2$	9-тетрадеценова $C_{14}H_{26}O_2$
18	Тетракозанова $C_{23}H_{47}COOH$	4,8,12,15,18,21- тетракозангексаєнова $C_{24}H_{36}O_2$	15-тетракозенова $C_{24}H_{46}O_2$
19	9-гексадеценова $C_{16}H_{30}O_2$	9-ейкозенова $C_{20}H_{38}O_2$	5,8,11,14- ейкозатетраєнова $C_{20}H_{32}O_2$
20	Гексадеканова $C_{15}H_{31}COOH$	6,10,14- гексадекатриєнова $C_{16}H_{26}O_2$	9-гексадеценова $C_{16}H_{30}O_2$
21	13-докозенова $C_{22}H_{42}O_2$	Докозанова $C_{21}H_{43}COOH$	11-докозенова $C_{22}H_{42}O_2$
22	Октакозанова $C_{27}H_{55}COOH$	9-октадеценова $C_{18}H_{34}O_2$	Октадеканова $C_{17}H_{35}COOH$
23	9с,11с,13с- октадекатриєнова $C_{18}H_{30}O_2$	Октадеканова $C_{17}H_{35}COOH$	9т,11т,13т- октадекатриєнова $C_{18}H_{30}O_2$
24	<i>транс</i> 11- октадеценова $C_{18}H_{34}O_2$	Октадеканова $C_{17}H_{35}COOH$	<i>транс</i> 9-октадеценова $C_{18}H_{34}O_2$
25	9-тетрадеценова $C_{14}H_{26}O_2$	Додеканова $C_{11}H_{23}COOH$	9-додеценова $C_{12}H_{22}O_2$
26	9,11,13- октадекатриєнова $C_{18}H_{30}O_2$	9-октадеценова $C_{18}H_{34}O_2$	9,12,15-октадекатриєнова $C_{18}H_{30}O_2$
27	9-тетрадеценова $C_{14}H_{26}O_2$	Тетрадеканова $C_{13}H_{27}COOH$	4-тетрадеценова $C_{14}H_{26}O_2$
28	15-тетракозенова $C_{24}H_{46}O_2$	Тетракозанова $C_{23}H_{47}COOH$	4,8,12,15,18,21- тетракозангексаєнова $C_{24}H_{36}O_2$
29	5,8,11,14- ейкозатетраєнова $C_{20}H_{32}O_2$	9-гексадеценова $C_{16}H_{30}O_2$	9-ейкозенова $C_{20}H_{38}O_2$
30	9-гексадеценова $C_{16}H_{30}O_2$	Гексадеканова $C_{15}H_{31}COOH$	6,10,14-гексадекатриєнова $C_{16}H_{26}O_2$

Задача №4

За даними таблиці 2.1 побудуйте графік залежності температур плавлення насичених жирних кислот від кількості атомів вуглецю в ланцюзі і проаналізуйте його.

Тестова діагностика знань

1. Зі збільшенням молекулярної маси насичених жирних кислот їх густина?

- а) збільшується;
- б) зменшується;
- в) густина насичених жирних кислот не залежить від молекулярної маси.

2. Густина метилових ефірів насичених жирних кислот в порівнянні з густиною відповідних їм кислот:

- а) менша;
- б) більша;
- в) рівна.

3. Густина ненасичених жирних кислот в порівнянні з густиною відповідних їм насичених жирних кислот:

- а) менша;
- б) більша;
- в) рівна.

4. Яка кислота має найбільшу густину?

- а) гексанова $C_5H_{11}COOH$;
- б) гексадеканова $C_{15}H_{31}COOH$;
- в) гексакозанова $C_{25}H_{51}COOH$.

5. Яка кислота має найменшу густину?

- а) ліноленова $C_{18}H_{30}O_2$;
- б) ліолева $C_{18}H_{32}O_2$;
- в) олеїнова $C_{18}H_{34}O_2$.

6. Густина ненасичених жирних кислот, що мають однакову кількість атомів вуглецю в ланцюгу, із збільшенням кількості подвійних зв'язків:

- а) зменшується;
- б) збільшується;
- в) залишається незмінною.

7. Густина ненасичених жирних кислот із супряженими подвійними зв'язками в порівнянні з відповідними кислотами, що містять таку ж кількість ізольованих подвійних зв'язків:

- а) більша;
- б) менша;
- в) положення подвійних зв'язків не впливає на величину густини.

8. Зі збільшенням температури густина жирних кислот:

- а) залишається незмінною;
- б) збільшується;
- в) зменшується.

9. Температура плавлення жирних кислот, що мають розгалужений ланцюг, в порівнянні з температурою плавлення відповідних їм кислот з нерозгалуженим (лінійним) ланцюгом:

- а) більша;
- б) менша;
- в) рівна.

10. Ненасичені жирні кислоти алкенового ряду в порівнянні з насиченими жирними кислотами з відповідним числом атомів вуглецю в молекулі плавляться при температурі:

- а) нижче;
- б) вище;
- в) рівній.

11. Зі збільшенням кількості ізольованих подвійних зв'язків в молекулах ненасичених жирних кислот з однаковою кількістю атомів вуглецю в ланцюгу температура плавлення:

- а) збільшується;
- б) зменшується;
- в) залишається незмінною.

12. Температура плавлення жирних кислот з цис-конфігурацією молекул в порівнянні з температурою плавлення жирних кислот з транс-конфігурацією:

- а) нижча;
- б) вища;
- в) однакова.

13. Яка з вказаних кислот має найвищу температуру плавлення?

- а) цис-2-октадієнова;
- б) цис-6-октадієнова;
- в) цис-8-октадієнова.

14. Яка з вказаних жирних кислот має найнижчу температуру плавлення?

- а) транс-3-октадієнова;
- б) транс-5-октадієнова;
- в) транс-9-октадієнова.

15. Як змінюється температура кипіння жирних кислот при зниженні зовнішнього тиску?

- а) зменшується;
- б) збільшується;
- в) не змінюється.

16. Температура кипіння насичених жирних кислот в гомологічному ряду із збільшенням їх молекулярної маси:

- а) зменшується;
- б) збільшується;
- в) залишається незмінною.

17. Яка з вказаних жирних кислот має найменшу температуру кипіння?

- а) гептанова $C_6H_{13}COOH$;
- б) гендеканова $C_{10}H_{21}COOH$;
- в) октадеканова $C_{16}H_{33}COOH$.

18. Насичені жирні кислоти з розгалуженим ланцюгом в порівнянні з відповідними насиченими жирними кислотами лінійної структури характеризуються показником температури кипіння:

- а) вищим;
- б) нижчим;
- в) однаковим.

19. Молекули якої кислоти в конденсованому мономолекулярному шарі розміщуються найщільніше?

- а) насиченої кислоти;
- б) диненасиченої кислоти;
- в) поліненасиченої кислоти.

20. Як змінюється показник заломлення насичених жирних кислот із збільшенням їх молекулярної маси?

- а) зменшується;
- б) збільшується;
- в) не змінюється.

21. Зі збільшенням кількості подвійних зв'язків в молекулі жирної кислоти показник заломлення:

- а) збільшується;
- б) зменшується;
- в) залишається незмінним.

22. Як впливає наявність супряжених подвійних зв'язків в молекулах жирних кислот в порівнянні з ізольованими на показник заломлення?

- а) зменшує;
- б) збільшує;
- в) не змінює.

23. Величина показника питомої рефракції жирних кислот:

- а) залежить від температури, тиску і агрегатного стану кислоти;
- б) залежить від температури і тиску;
- в) не залежить від температури, тиску і агрегатного стану кислоти.