

Г. Б. РАВИЧ, В. А. ВОЛКОВА и Т. Н. КУЗЬМИНА

О ПОЛИМОРФИЗМЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ C₁₈

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 19 VII 1940)

Несмотря на то, что полиморфизм высших жирных кислот C₁₈ занимает весьма существенное место в комплексе физико-химических свойств столь важных в прикладном отношении объектов, отечественные исследования по данному вопросу почти полностью отсутствуют. В зарубежных работах последних лет был твердо установлен факт полиморфизма насыщенной кислоты C₁₈ (1-2), а также олеиновой (3-6).

О полиморфизме кислот линолевой и линоленовой сведения менее определены. Мы изучали, основываясь на методах физико-химического анализа, полиморфизм ненасыщенных жирных кислот C₁₈, в частности, исследовали экспериментально реальность существования модификаций олеиновой кислоты с температурой плавления, превышающей 16°.

Настоящий вопрос тесно связан с исследованием равновесий в смесях высших жирных кислот, проводимых в ИОНХ АН СССР в лаборатории физико-химического анализа органических веществ проф. Н. Н. Ефремовым и его сотрудниками (7). С другой стороны, полиморфные превращения у ненасыщенных жирных кислот C₁₈ весьма интересны при анализе общности ряда физико-химических свойств этих объектов и стеариновой кислоты, являющейся ключом к познанию всех жирных кислот C₁₈. Это рассматривалось одним из нас в ряде работ (8). Мы использовали препарат олеиновой кислоты фирмы Кальбаум-Шеринг, характеризованный в наших предыдущих работах (8), причем в качестве основных методов были избраны термическое исследование и изучение микроструктуры.

Заметим, что термический метод весьма важен также в том отношении, что он позволяет в большой степени судить о чистоте препарата, т. е. ориентироваться в самом трудном вопросе в физико-химии высших жирных кислот C₁₈. Процессы кристаллизации и плавления олеиновой кислоты мы производили в условиях, обычных для техники физико-химического анализа скоростей охлаждения и нагревания, причем использовали дифференциальную запись; кривые фиксировались на автоматическом пирометре системы акад. Н. С. Курнакова. Характер полученных при этом кривых охлаждения представляет кривая I на фиг. 1 (t° кристаллизации ≈ 9°).

Кривые нагревания получались различного типа в зависимости от продолжительности и температурных условий хранения закристаллизованного образца перед плавлением. В случае длительного хранения (порядка нескольких суток) при температуре от 7 до 9° мы неоднократно

получали на кривых плавления *III* в температурном интервале 19—20,5° характерные скачки, фиксируемые также весьма отчетливо на дифференциальной кривой *III* (см. фиг. 1). Мы приписываем появление этих скачков наличию модификации олеиновой кислоты с данной точкой плавления. Ряд факторов убеждает в том, что незначительный процент примесей насыщенных кислот, содержащихся обычно в так называемой «химически чистой» олеиновой кислоте, не мог служить причиной появления рассмотренных выше скачков на кривых нагревания. Мы кратко остановимся на этих фактах, поскольку они представляют, очевидно, некоторый общий интерес при оценке чистоты ненасыщенных жирных кислот C_{18} .

К исследуемому образцу олеиновой кислоты добавлялись в малых количествах кислоты стеариновая и пальмитиновая весьма большой чистоты.

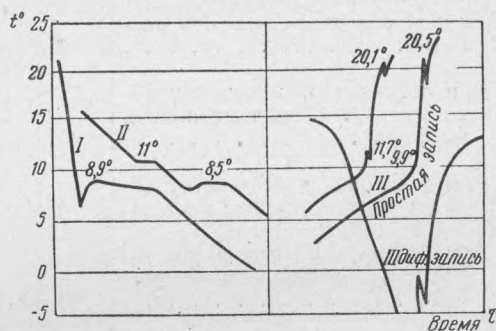
Мы рассуждали при этом следующим образом. Характер диаграммы состояния кислот: олеиновая—насыщенный компонент (стеариновая, пальмитиновая кислота или, что вероятнее всего, их смесь) изучен в достаточной степени (^{4,7}), причем присутствие эвтектической точки, отвечающей нескольким процентам содержания насыщен-

ной кислот в препарате олеиновой кислоты, не вызывает сомнения. Таким образом надлежало ожидать из характера диаграммы плавкости, что незначительные добавки насыщенных кислот вызовут появление отчетливо выраженной первой остановки при кристаллизации. Смещение этой остановки при увеличении процента содержания насыщенных кислот послужит к ориентировочному

определению места исходного образца олеиновой кислоты на диаграмме состояния, т. е. к ориентировочному определению процента примесей. При этом температура плавления эвтектики меняется лишь в малой степени (в зависимости от того, насколько явно выраженная бинарная или тройная система образуется при добавках насыщенного компонента). Таблица характеризует полученные результаты.

Рассматривая таблицу, возможно сделать ряд заключений.

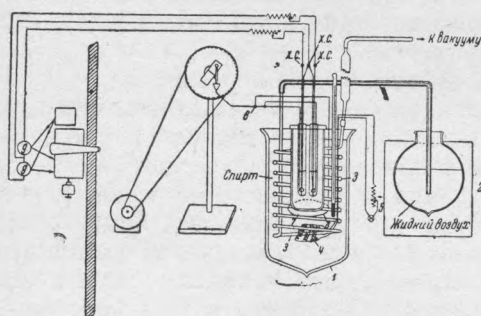
1) В условиях обычных скоростей охлаждения мы получаем при кристаллизации лишь одну лабильную ледообразную низкоплавкую модификацию олеиновой кислоты, хорошо описанную рядом авторов (^{3,4,6}). Кристаллизуя препарат крайне медленно в течение 5—6 часов [путем просасывания жидкого воздуха через змеевик, охлаждающий спирт в прозрачном дьюаре (¹), изображенном на фиг. 2], мы получали кривую охлаждения *II*, характеризуемую иным наклоном к оси времен и двумя температурными остановками (см. фиг. 1). Очевидно, в условиях столь медленной и специфичной (в смысле отсутствия начального переохлаждения) кристаллизации выявляется истинная чистота препарата, причем вторая остановка, отвечающая 8,5°,—эвтектическая, первая же отвечает разрезу некоторой, слабо выраженной бинарной или тройной системы. Легко усмотреть, что полученные при двух методах кристаллизации остановки на 9,5° отстоят от перегиба на кривой плавления (при 20,5°); таким образом данное количество насыщенных кислот не может нас дезориентировать при изучении описанной выше полиморфной модификации. Неко-



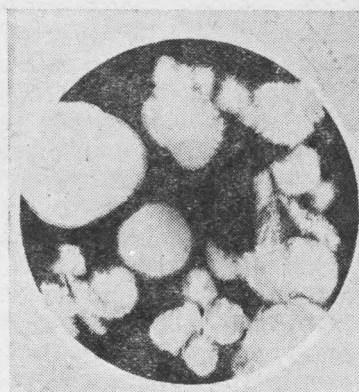
Фиг. 1. Изучение полиморфизма олеиновой кислоты. Кривые охлаждения—слева, кривые нагревания—справа.

Наименование образца	Температуры		
	Кристаллизации	Плавления непосредственно после кристаллизации	Плавления при длительном хранении закристаллизованного препарата
Исходный препарат олеиновой кислоты при обычной скорости охлаждения	8,9°	9,9°	12—13°; 17,1°; 20,1—20,5°
Тот же образец при крайне малой скорости охлаждения (о методике охлаждения см. ниже)	11°; 8,5°	—	—
При добавках к исходному образцу 1% пальмитиновой кислоты	8,3°; 6,3°	9,3°	12,3°; 17,0°
При добавках к исходному образцу 4,5% пальмитиновой кислоты	13,2°; 7,0°	9,6°	12,0°; 16°; 19°
При добавках к исходному образцу 1% стеариновой кислоты	8,4°; 6,9°	10,3°	—
При добавках к исходному образцу 4,5% стеариновой кислоты	21,6°; 7,1°	—	—

торое обогащение насыщенными компонентами в нижней части пробирки могло, быть может, иметь место при длительном стоянии закристаллизованного препарата, однако рассмотрение таблицы убеждает нас в том, что прибавление 1% стеариновой или пальмитиновой кислоты лишь понижало температуру кристаллизации, причем почти не меняло характера скачков



Фиг. 2.



Фиг. 3.

на кривых плавления. Это показывает между прочим, что исходный образец по содержанию насыщенных кислот не доходил до концентрации, совпадающей с эвтектикой. К согласным со всем изложенным выше результатам привел также специальный опыт по длительной кристаллизации и изучению температур кристаллизации и плавления ряда слоев олеиновой кислоты, обогащенных в разной степени насыщенными

компонентами. Микрофотография игольчатых, сферолитообразных скоп-
лений кристаллов высокоплавкой модификации олеиновой кислоты
в среде жидкой олеиновой кислоты показана на фиг. 3.

Лаборатория физико-химического анализа
органических веществ ИОНХ
Академии Наук СССР

Поступило
22 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Dupré la Tour, Le polymorphisme des acides gras, Paris (1936).
² Thissen u. Stüber, Ber. d. Deutschen chem. Ges., **10** (1938). ³ A. Kirschn-
er, ZS. phys. Chem., **79**, 759 (1912). ⁴ A. Lapworth, L. K. Pearson
a. E. N. Mottram, Biochem. Journ., **XIX**, № 1, p. 7 (1925). ⁵ S. H. Bertram,
Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, № 6, p. 397 (1927). ⁶ J. C. Smith, Journ.
Chem. Soc., London (1939). ⁷ Н. Н. Ефремов, А. Д. Виноградова
и А. М. Тихомирова, Изв. Акад. Наук СССР, ОМОН (1937). ⁸ Г. Б. Равич,
ДАН, **XXII**, № 1 (1939); Acta Physicochimica URSS, 205 (1937); В. Я. Аносов
и Г. Б. Равич, ДАН, **XXII**, № 8 (1939); М. И. Воларович и Г. Б. Равич,
ДАН, **XXIII**, № 3 (1939).