

диаминотолуола и 1,8-диаминонафталина проявляется противоопухолевая активность. Введение о-фенилендиамина, 2,3-диаминофеназина, 2,3-диаминотолуола приводит к появлению такой способности как лечение острых неврологических расстройств. Кроме того, у полученных соединений выявлены следующие активности: цитотоксические, ингибитора фосфалипазы фосфалипидов, ингибитора хлоридпероксидазы, а так же активности как у аналогов инсулина.

В результате выполненных исследований получены результаты компьютерного прогноза биологической активности производных бисоксазол-5-она. Было определено, что некоторые синтезированные соединения могут проявлять противоопухолевые свойства, а так же применяться для лечения острых неврологических расстройств. Для углублённых исследований в качестве потенциального противоопухолевого средства предлагаются продукты № 3 и № 5, для лечения острых неврологических расстройств - продукт № 5. Благодаря этим данным открывается перспектива дальнейшего исследования полученных соединений.

Список литературы: 1. *Поройков В.В.* Компьютерное предсказание биологической активности веществ: пределы возможного. Химия в России, 1999, № 2, С. 8-12. 2. *Красовицкий Б.М.,* Лысова И.В., Колмогорова С.Н., Шилова Г.И., Афанасиади Л.М., Суров Ю.Н. Люминесцентные азлактоновые красители для полиэфирных волокон - Иваново, Перспективы развития химии и технологии крашения и синтеза красителей, 1989 - С. 5-8. 3. *Красовицкий Б.М.,* Болотин Б.М. Органические люминофоры. - М: Химия, 1984 - С. 255. 4. *Красовицкий Б.М.,* Лысова И.В., Афанасиади Л.М. Синтез и спектрально-люминисцентные свойства 2-арил-4-бензилиденоксазол-5-онов - Рига, Химия гетероциклических соединений, 1980, № 7 - С.909-911. 5. *Красовицкий Б.М.,* Юдашкин А.В., Лысова И.В., Афанасиади Л.М., Липкин А.Е. 4-гетарилиден-2-арилоксазол-5-оны - Рига, Химия гетероциклических соединений, 1979, № 12 - С.1624-1627.

Поступила в редколлегию 17.05.2011

УДК 663.44

Ф.Ф.ГЛАДКИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

Л.А.ДАНИЛОВА, канд.техн.наук, доц., НТУ «ХПИ»

Т.О.БЕРЕЗКА, ст.викл., НТУ «ХПИ»

О.М. ПИВЕНЬ, канд.техн.наук, доц., НТУ «ХПИ»

В.А. ДОМАРЕЦЬКИЙ, д-р. техн. наук, проф., НУХТ, Київ

ПРО МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ІЗО-АЛЬФА-КИСЛОТ ХМЕЛЮ КИСНЕМ ПОВІТРЯ

Розглянуто механізм процесу окиснення ізо-альфа-кислот (джерела гіркоти пива), які утворюються в процесі ізомеризації альфа-кислот при кип'ятінні сусла із хмелем. Встановлено, що за рахунок реакцій окиснення ізо-альфа-кислот відбувається утворення в пиві летких сполук, що надають йому запах «несвіжості». Запропоновано спосіб сповільнення окиснення ізо-альфа-кислот.

Рассмотрен механизм процесса окисления изо-альфа-кислот (источник горечи пива), которые образуются в процессе изомеризации альфа-кислот при кипячении сусла с хмелем.

Установлено, что за счет реакций окисления изо-альфа-кислот осуществляется образование в пиве летучих соединений, которые придают ему запах «несвежести». Предложен способ торможения окисления изо-альфа-кислот.

The mechanism of iso-alpha-acids' oxidation (the source of beer's bitter taste), which are generated during the process of iso-alpha-acids' isomerization, when the wort is boiled with hop, is examined. It is also defined that the volatile compositions are generated because of iso-alpha-acids' oxidation which occurs the smell of "not too fresh". The way of iso-alpha-acids' oxidation slowdown is proposed.

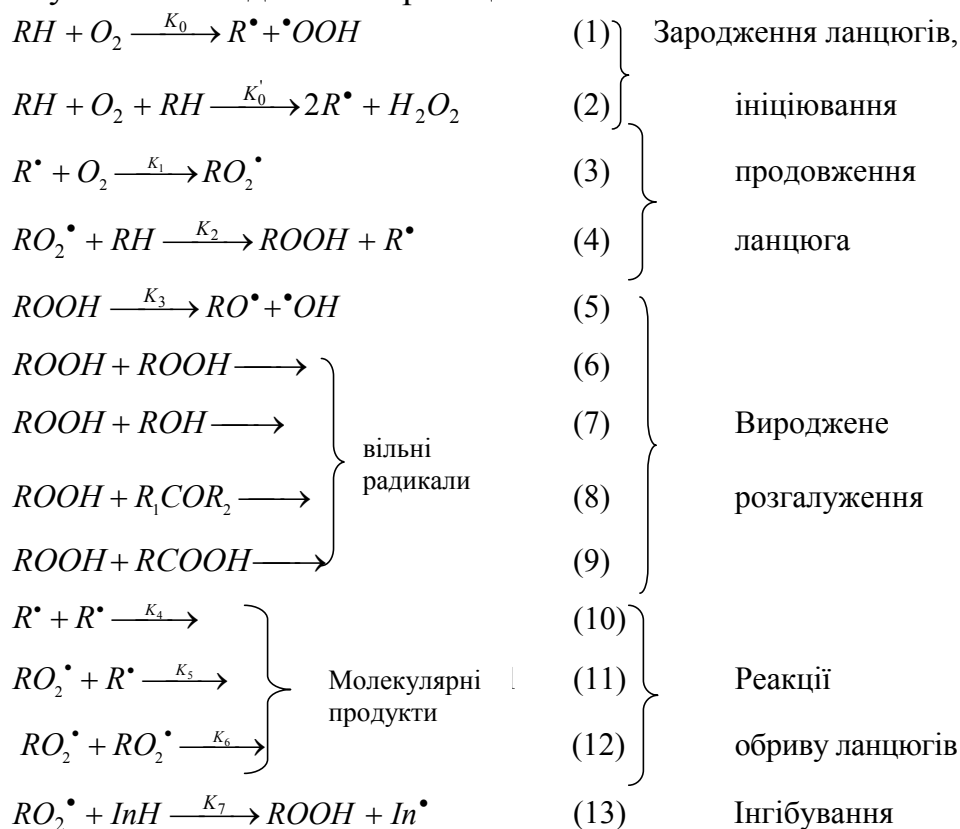
На теперішній час хміль залишається незамінною і найбільш цінною сировиною для виробництва пива. Гіркі речовини (хмелеві смоли) є найціннішими для пивоварства й характерними складовими частинами хмелю. Серед комплексу сполук, що належать до смол хмелю, найважливішими для готування пива є альфа-кислоти, що складаються з гумулону, когумулону, адгумулону, предгумулону й постгумулону. Торговельна оцінка хмелю проводиться за вмістом альфа-кислот.

Слід зазначити, що гіркота пива обумовлена не альфа-кислотами, а ізо-альфа-кислотами, які утворюються в процесі ізомеризації останніх при кип'ятінні суслу із хмелем, у результаті чого гексадієнове кільце альфа-кислот перетворюється в пентаєнове кільце ізо-альфа-кислот. Ці кислоти краще розчиняються в пивному суслі й надають йому більшу гіркоту ніж альфа кислоти. Це одна з найбільш важливих властивостей альфа-кислот при готуванні пива. Як показали дослідження [1] на цьому етапі кисень повітря сприяє цьому перетворенню. Однак потрібно підкреслити, що трансформація альфа-кислот на цій стадії не зупиняється, а йде далі до утворення негірких гумулинових кислот, що призводить до їхніх втрат. Найбільші втрати спостерігаються спочатку кип'ятіння суслу із хмелем [2]. Таким чином, окисні процеси призводять до зниження ефективності використання альфа-кислот хмелю в пивоварстві. За рахунок реакцій окиснення ізо-альфа-кислот відбувається й утворення в пиві летких сполук, що надають йому запах «несвіжості». Типовим прикладом є виникнення так званого «сонячного» присмаку. Під дією світла від п'ятичленного кільця відщеплюється ізогексаниловий бічний ланцюг, що розпадається на оксид вуглецю й метилбутиловий радикал. Цей радикал є досить хімічно активним, і при взаємодії із сірковмісними амінокислотами утворює метилбутенилмеркаптан, що має неприємний запах і навіть у незначних кількостях надає сторонній присмак пиву. Поряд з меркаптаном утворюються також інші речовини, що є похідними продуктами метилбутенилового радикалу, наприклад ізопрен або метилбутанол [3].

Між початком трансформації альфа-кислот при кип'ятінні суслу із хмелем і утворенням кінцевих продуктів у пиві існує довгий ланцюг послідовних стадій їхніх перетворень. Чітке визначення послідовності цих реакцій, тобто знання механізму окислювання альфа-кислот під дією кисню повітря, дозволить вирішити багато завдань поставлених перед пивоварством - це й раціональне використання хмелю й хмелепродуктів і підвищення колоїдної та смакової стійкості пива й цілий ряд інших завдань.

Окисна дія молекулярного кисню тривалий час привертає увагу дослідників. Для пояснення цього процесу був запропонований цілий ряд гіпотез. Найбільш імовірної виявилася теорія Баха-Енглера. Вона пояснювала утворення всіх продуктів, знайдених в окислених речовинах (альдегідів, кетонів, низькомолекулярних кислот і т.д.) у результаті чисто умоглядних побудов. Надалі було отримано багато експериментального матеріалу, що теорія Баха-Енглера пояснити не могла (автоприскорене окислювання, дія антиокислювачів, невеликі кількості яких можуть істотно загальмувати окислювання органічних речовин). Академік Н.Н.Семенов, що створив теорію ланцюгових вільно-радикальних реакцій і відзначений за це Нобелівською премією по хімії вдало з'єднав положення теорії Баха-Енглера з теорією ланцюгових вільнорадикальних реакцій, що дозволило сформулювати сучасні поняття про окиснення органічних речовин дикиснем.

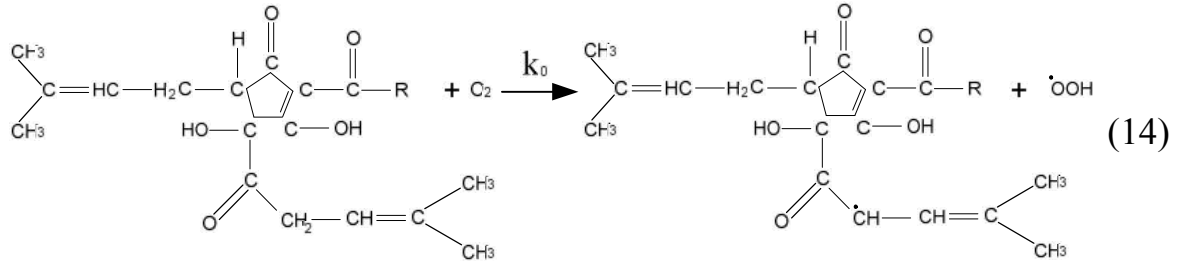
Загальна схема окиснення органічних речовин, як ланцюговий вільнорадикальний процес із виродженням розгалуженням, може бути представлена наступною послідовністю реакцій:



Для того, щоб ланцюгова реакція могла початися вільні радикали в системі повинні з'явитися. Багато молекул можуть розпадатися на радикали під дією різних випромінювань (ультрафіолетових променів, рентгенівських променів, потоку часток високої енергії). Утворення активних центрів можливо й у результаті хімічної реакції (1) та (2). Реальний процес окиснення протікає складніше, кількість продуктів, що утворюються, значно більше, ніж у наведеній схемі.

Розглянемо окиснення ізо-альфа-кислоти при кип'ятінні суслу із хмелем або хмелепродуктами за схемою запропонованою вище. На стадії зародження

ланцюгів для альфа-кислот найімовірніше характерна бімолекулярна реакція. Температура кипіння при окисненні суслу хмелем знижує ймовірність тримолекулярної реакції. При окислюванні атаці піддаються переважно метиленові групи, що перебувають у положенні 2 до подвійного зв'язку в ізогексаниловому бічному ланцюзі альфа-кислоти.



Якщо ця перша фаза ланцюгової реакції протікає при невисокій температурі, наприклад зберігання хмелю, або пива то вона може здійснюватися завдяки наявності в системі молекул ізо-альфа-кислот і кисню з підвищеною енергією, так званих «гарячих молекул», енергія яких може істотно перевищувати середню енергію молекул системи й бути достатнім для ініціювання. Сонячне світло, особливо його ультрафіолетовий компонент, підвищує енергію молекул системи, а отже, і швидкість реакції окиснення.

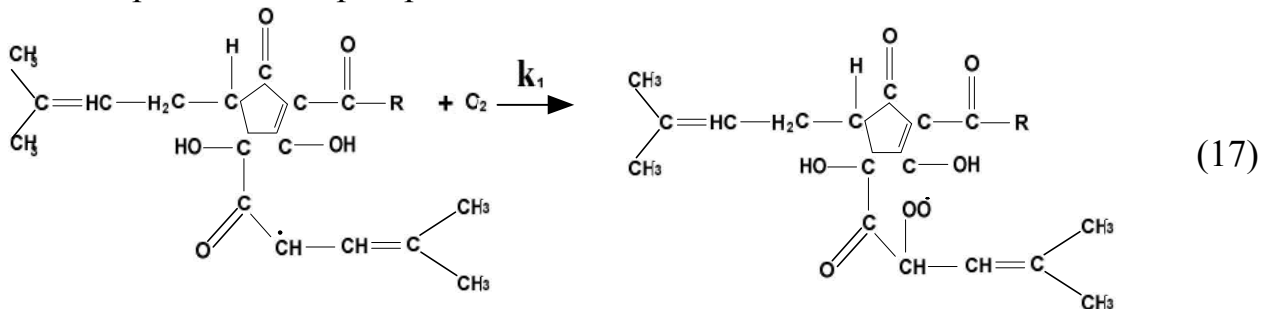
На стадії продовження ланцюгів здійснюється дві реакції:

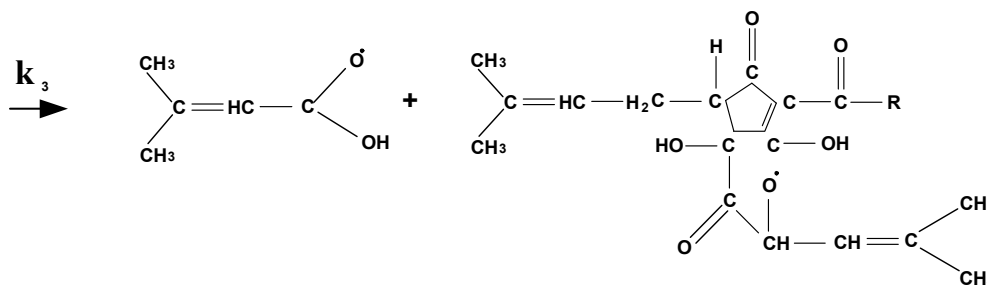


та



Перша з них протікає дуже швидко. При достатній концентрації кисню в реакційному середовищі, що окиснюється практично всі алкільні радикали перетворюються в пероксидні. Друга з реакцій продовження ланцюга набагато повільніша, що стосується місця атаки RO_2^\bullet – радикала, а отже й накопиченню пероксидів, що утворюються потім. Як вже відзначалось вище, у ненасичених сполук атаці (переважно, але не винятково) піддаються С-Н-зв'язки атомів вуглецю, що перебувають у положенні 2 до подвійного зв'язку. В ізогексаниловому бічному ланцюзі ізо-альфа кислоти метиленова група є тільки з лівого боку від подвійного зв'язку. Саме ця група й піддається атаці й при зародженні радикалів і при продовженні ланцюгів.





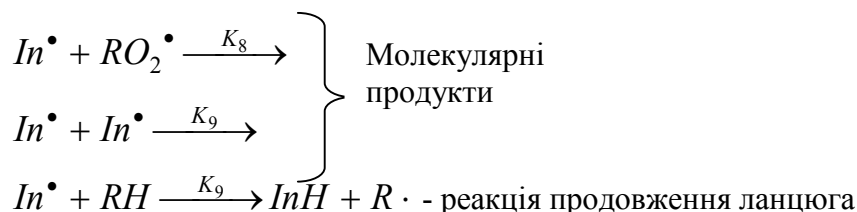
Радикал, що утворився з метилбутиленового альдегіду, дуже активний. Він реагує із сульфгідрильними групами білків з утворенням меркаптанів, що мають неприємний запах.

Таким чином, розглядаючи механізм процесу окислювання ізо-альфа-кислот, як ланцюговий вільнорадикальний процес із виродженим розгалуженням, дуже просто пояснити появу в окисленому суслі або пиві запаху «несвіжості» та гумулинових негірких кислот. Для того, щоб сповільнити окислювання ізо-альфа-кислот потрібно додати в сусло або пиво речовину, що швидко реагує з пероксидними радикалами. До таких речовин належать антиоксиданти з рослинної сировини (ТУ У 18.483-98), що реагують із пероксидними радикалами за схемою:



Прояв їхньої дії полягає в збільшенні індукційного періоду й зниженні швидкості окислювання.

В загальній схемі окиснення гірких речовин необхідно враховувати реакції в які вступає радикал In^\bullet , що утворився із молекули інгібітора.



Гальмуюча дія залежить від двох обставин: швидкості реакції взаємодії перекисних радикалів з інгібіторами по реакції (13) і від активності радикалів, що утворюються з молекул інгібіторів (чим менше активний радикал In^\bullet , тим сильніший ефект гальмування)

Список літератури: 1. Білокур Г.Д., Рибак Л.І., Данилова Л.А., Домарецький В.А. Напій вищої проби.//Харчова і переробна промисловість, 2002.-№7.-с.22-23 2.Хорунжина С.И. Биохимические и физико-химические основы технологии солода и пива.-М:Колос,1999.-312 с. 3.Бэмфорт Ч. Новое в пивоварении/Ч. Бэмфорт(ред.); пер. с англ. И.С.Горожаниной, Е.С. Боровиковой.- СПб:Професия, 2007.-520 с. 4. Химия жиров /Б.Н.Тютюнников, З.И.Бухштаб, Ф.Ф.Гладкий и др.-М: Колос, 1992.-448 с

Поступила в редколлегию 13.04.2011