

Академія наук України
Фізико-хімічний інститут
ім. О. В. Богатського

А. Манжос

на правах рукопису

Манжос Олександр Всеволодович

Синтез та вивчення зв'язку структура - властивості заміщених
фенолів - компонентів копильних препаратів

02.00.10 - "Біоорганічна хімія"

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Одеса - 1993

4628813

Робота виконана у відділі молекулярної структури та спектроскопії
Фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського
Академії наук України

Науковий керівник - доктор хімічних наук
професор Грень А. І.

Офіційні опоненти -
доктор хімічних наук, професор Довгань І.В.
кандидат хімічних наук, с.н.с. Пастушок В.М.
Провідна організація - Інститут хімії АН РМ
/м.Кишинів/

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00802936 (S)

Захист дисертації відбудеться 4 лютого 1994 р.
о 10 годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д.016.58.02
при Фізико-хімічному інституті ім. О. В. Богатського АН України
(270080 Одеса, Чорноморська дорога, 86)

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ФХІ АН України
Автореферат розісланий 27 грудня 1993 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої ради Д.016.58.02,

кандидат хімічних наук, *ЛТ*
старший науковий співробітник

Л. О. Літвінова

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Актуальність. Серед технологічних процесів, спрямованих на виготовлення різноманітних за смаком та ароматом харчових продуктів значне місце посідає копчення. Сутність копчення полягає в обробці харчової сировини (м'яса, риби та інше) димом, який тримають піролізом деревини. Особливий смак та аромат таким чином обробленого м'яса, наприклад, обумовлені тим, що останнє сорбує різноманітні сполуки, присутні в диму. Ведуча роль у формуванні специфічного смаку та аромату копчених продуктів належить похідним фенолу. Крім того, копчення надає харчовим продуктам здатності до довгострокового зберігання у звичайних умовах. Але традиційне копчення димом має також суттєві недоліки, пов'язані перш за все з присутністю в копчених продуктах таких канцерогенних речовин, як бензпірен та інших конденсованих ароматичних вуглеводнів. Хімічний склад диму залежить від породи деревини, способу генерації диму та інших умов, що ускладнює стандартизацію копчених харчових продуктів. Для усунення цих недоліків традиційного копчення протягом останніх років широко проводяться дослідження, спрямовані на розробку коптільних препаратів. Основні вимоги до таких препаратів - це присутність у їх складі лише тих речовин, які обумовлюють феномен копчення, стабільність складу та нешкідливість.

Метою дослідження є синтез речовин, які обумовлюють смак та аромат копчення, вивчення їх органолептичних та хроматографічних властивостей, а також одержання ефективного коптільного препарату.

Відповідно до мети було поставлено такі завдання:

1. Отримати 4-алкілшохідні 2-метокси- та 2,6-диметоксифенолів, а також 2-алкіл-метилфенолів.
2. Вивчити їх хроматографічну поведінку для надійної ідентифіка-

ції окремих сполук у суміші та можливого прегрраті.

3. Вивчити аромат цих сполук та встановити залежність аромату від структури для можливого направленного пошуку речовин цього ряду з відомими характеристиками аромату.

4. Одержати коптільний препарат та провести його попереднє випробування при виробництві ковбас.

Наукова новизна та практична цінність роботи: За допомогою електронно - топологічного та квантово - хімічного методів знайдено зв'язок між структурою та ароматом ряду похідних фенолів. Встановлено, що до структурного фрагменту молекул цих речовин, який обумовлює аромат копчення, входять атом кисню та два атоми водню. Відстань між атомом кисню та атомами водню дорівнює $5,45 \pm 0,85 \text{ \AA}$. Визначені індекси утримання Ковача, які можна використовувати для ідентифікації похідних фенолів, які входять до складу коптільних препаратів. За результатами вивчення органолептичних властивостей синтезованих сполук та аналізу даних літератури виготовлено експериментальний зразок коптільного препарату, випробування якого при виробництві копчених ковбас типу "Сервелат" дало позитивний результат.

Основні положення, які захищаються:

- визначення зв'язку між ароматом та структурою похідних фенолів та виявлення структурного фрагменту цих сполук, який обумовлює аромат копчення;

- можливість використання індексів утримання Ковача для ідентифікації похідних фенолів у складі коптільних препаратів;

- склад та можливість використання розробленого коптільного препарату.

Апробація роботи. Основні положення дисертації викладено на конференції "Хімія пищевих добавок" (Чернівці, 1989), XXVI конференції молодих вчених та спеціалістів ІОХ АНУ (Київ, 1990), 2

та 3 конференціях молодих вчених-хіміків (Донецьк, 1990, 1991), 3 Вартбурзькому симпозиумі по ароматах (Ейзенах, Німеччина, 1991), XI Всесоюзній конференції "Химическая информатика" (Чорноголовка, 1992), Російській науковій конференції "Создание лекарственных средств" (Москва, 1992).

Структура роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, огляду літератури, чотирьох розділів результатів виконаних досліджень та їх обговорення, висновків, експериментальної частини, списку цитованої літератури та додатку. У першому розділі розглянуто методи синтезу похідних фенолів та визначення характеристик аромату цих сполук. Другий розділ присвячено вивченню зв'язку структури з ароматом фенолів. У третьому розділі розглянуто хроматографічну поведінку сполук на неполярних нерухомих фазах DB-5, OV-101, та можливість їх ідентифікації. Четвертий розділ присвячено одержанню та випробуванню копильного препарату. Експериментальна частина містить методики отримання речовин, роботу з тваринами та характеристики хроматографічних колонок з нерухомими фазами DB-5 та OV-101. У додатку наводиться комп'ютерна програма для розрахунку індексів утримання Ковача в ізотермічних режимах та протокол дегустації ковбас, виготовлених із застосуванням розробленого копильного препарату. Робота викладена на 119 сторінках, має 5 малюнків, 18 таблиць, бібліографію із 135 назв.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи надруковано 12 праць, в тому числі позитивне рішення на авторське свідоцтво.

Основні результати та їх обговорення.

1. Вивчення органолептичних властивостей деяких похідних фенолів.

Із аналізу літератури про хімічний склад диму, який використовують для копчення, та різних копильних препаратів видно, що головними носіями аромату копчення є 4-алкілпхідні 2-метокси- та 2,6-диметоксифенолів. У зв'язку з цим ми здійснили синтез цих та

деяких інших сполук (див., табл. 1). Синтез здійснювали за відомими методами, враховуючи доступність вихідної сировини (див., схеми). Будова всіх синтезованих сполук підтверджена фізико-хімічними методами; отримані нами показники відповідають наведеному у літературі. Чистота сполук перевірена газо-рідинною хроматографією на нерухомих фазах DV-5 та OV-101 і становить не менше 99 %. Для всіх синтезованих речовин визначено поріг виявлення та мовну характеристику їх аромату, які наведені в таблиці 1.

Із наведених в таблиці 1 даних видно, що аромат диму найбільш чітко виявляється в ряду 4-алкілпохідних 2-метоксифенолів. Введення ще однієї метокси групи у фенольне кільце призводить до появи в ароматі інших відтінків, а в ряду 2-аліл-(метилаліл)-фенолів димна нота аромату не є домінуючою.

Виходячи з того, що зроблена нами оцінка аромату сполук в значній мірі суб'єктивна, ми провели дослід з тваринами (щурми). При цьому ми мали на увазі, що внаслідок таких дослідів ми отримуємо певний відгук, який є мірою впливу речовин на організму. Для цього піддослідних самців щурів розмішували в герметичній камері сейсмоактографу, (об'ємом 43,8 л) в яку попередньо вносили відповідну речовину в кількості 0,01 мл. Після цього на протязі однієї години реєстрували локомоторну активність тварин. Серед зареєстрованих русійських актів найбільш цікавим показником є кількість актів обнижувань камери сейсмоактографу, який наведено в таблиці 2. Реєстрували також загальну русійську активність, вертикальну компоненту та грумінг. Зпівставлення результатів оцінки аромату похідних фенолів, наведених в таблиці 1, з результатами таблиці 2, показує, що вони збігаються, тобто у випадку сполук, для яких аромат диму домінує при органолептичній оцінці, для них кількість актів обнижування камери також більша.

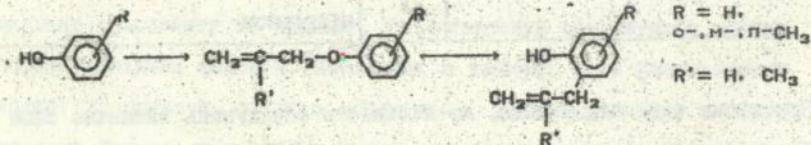
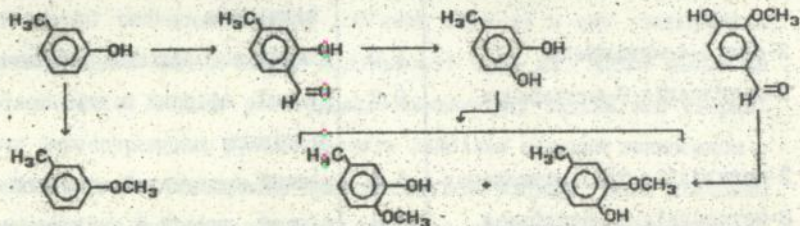
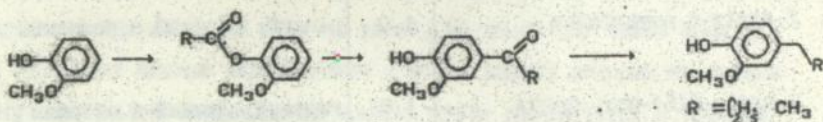
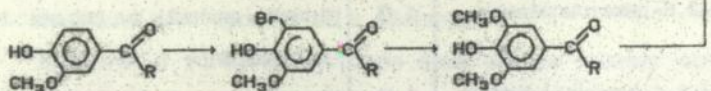
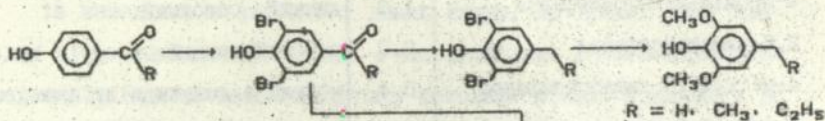
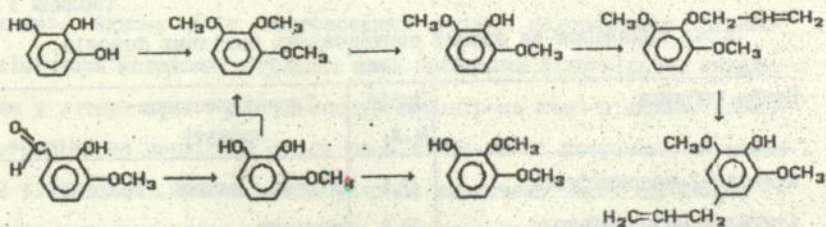
Таблиця 1.

Поріг виявлення та аромат синтезованих похідних фенолів.

Назва сполуки	Поріг м.д.	Характеристика аромату
4-метил-2-метоксифенол	0,1	м'який, димний, солодкий
4-етил-2-метоксифенол	0,2	горілий
4-пропіл-2-метоксифенол	1,0	димний, солодкий
2,6-диметоксифенол	8,0	слабкий димний
4-метил-2,6-диметоксифенол	0,4	м'який з димним відтінком
4-етил-2,6-диметоксифенол	1,0	м'який димний
4-алліл-2,6-диметоксифенол	1,0	різкий димний з кислим відтінком
4-пропіл-2,6-диметоксифенол	1,0	різкий, кислий, димний
2-алліл-6-метилфенол	1,0	різкий, горілий з солодким відтінком
2-алліл-3(5)-метилфенол	1,0	горілий, димний з ефірним відтінком
2-алліл-4-метилфенол	1,0	димний з горіховим відтінком
2-метилалліл-6-метилфенол	0,2	різкий, ефірний з димним відтінком
2-метилалліл-3(5)-метилфенол	1,0	різкий, кислуватий, горілий
2-метилалліл-4-метилфенол	0,8	різкий, димний з кислуватим відтінком

При цьому слід відзначити, що кількість обнюхувань визначає лише інтенсивність впливу на органи нюху досліджуваних сполук.

Схеми одержання похідних фенолів



Таблиця 2.

Кількість актів обнюхування камери сейсмоактографа щурами (ОБ) в присутності речовин.

Речовина	ОБ $M \pm \sigma$
2-метоксифенол	40,0 \pm 1,4
4-метил-2-метоксифенол	54,2 \pm 1,6
4-етил-2-метоксифенол	44,2 \pm 1,3
4-пропіл-2-метоксифенол	35,8 \pm 0,8
2,6-диметоксифенол	32,2 \pm 1,3
4-метил-2,6-диметоксифенол	46,8 \pm 1,5
4-етил-2,6-диметоксифенол	39,0 \pm 1,2
4-алліл-2,6-диметоксифенол	27,6 \pm 1,1
4-пропіл-2,6-диметоксифенол	37,0 \pm 1,2
2-алліл-6-метилфенол	28,4 \pm 1,8
2-алліл-3(5)-метилфенол	26,2 \pm 1,3
2-алліл-4-метилфенол	26,4 \pm 1,5
3-метокситолуол	35,4 \pm 2,3
2-аллілфенол	22,8 \pm 0,8

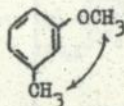
2. Вивчення залежності аромату копчення фенольних сполук від їх будови.

З метою виявлення зв'язку між будовою ряду похідних фенолів та характерним для багатьох з них ароматом копчення був застосований електронно-топологічний підхід. Для цього була проведена вибірка сполук, які мають "димний" аромат, з даних літератури та власних даних, (усього 37 речовин) та 34 речовини, які такого аромату не мають, або таких даних не має, та за своєю будовою вони подібні. Електронна будова сполук розраховувалась методом CNDO/2, а геометрію молекул оптимізували за допомогою програми

ММР-2. Внаслідок проведених розрахунків ми отримали матрицю суміжності (яка наведена нижче), діагональні елементи якої відповідають зарядам на атомах, недіагональні - порядкам зв'язку (індексам Уайберга) та геометричним відстаням (\AA) між відповідними атомами, коли між ними немає хімічного зв'язку.

O	-0,23±0,07	5,0±0,7		
	C	-0,04±0,03	0,98±0,03	0,98±0,03
		H ₁	0,02±0,01	1,82±0,05
			H ₂	0,02±0,01

Відповідно до отриманих даних аромат копчення обумовлений присутністю в молекулах фенол.з метиленової групи алкільного замісника бензольного циклу, атом вуглецю, якого розташований на відстані 5,0±0,7 \AA від іншого центра молекули - атома кисню.



Цим вимогам задовольняють практично всі феноли, які мають аромат диму. Для перевірки виявленої закономірності та можливого прогнозу нових сполук з ароматом копчення ми синтезували речовини, які задовольняють будові активного центру молекули. Це 3-метокситолуол та 2-аллілфенол. При оцінці їх органолептичних властивостей в'ясувалося, що вони мають потрібний аромат. Разом з тим є такі сполуки, як фенол та інші, які не задовольняють вище зазначеним вимогам, але мають "димну" ноту. Крім того, у різних сполук аромат диму має різну інтенсивність (див., наприклад, табл.2). Для виявлення можливих причин різниці в інтенсивності аромату копчення досліджуваних речовин ми співставляли відстань між атомами вуглецю та кисню, які входять до активного центру молекули з кіль-

кістю обнюхувань, вказаних в таблиці 2. Але будь-якої статистично вірогідної кореляції між цими величинами немає.

В зв'язку з цим було висунуто гіпотезу про вплив на цю властивість не атому вуглецю, який в більшості випадків знаходиться в sp^3 -гібридному стані, а його найближчого оточення, електронних характеристик атомів, їх зарядів, індексів реакційної здатності. Для перевірки цієї гіпотези на підставі оптимізованої геометрії провели квантово-хімічний розрахунок (метод CNDO/2) та оцінили заряди на атомах та індекси реакційної здатності (IP3).

Аналіз отриманих даних показує, що найбільш інформативною характеристикою атомів активного центру молекули є індекс реакційної здатності (IP3-1), зв'язаний з розподілом електронної густини ВЗМО. У всіх випадках найбільше значення IP3-1 характерно для атомів водню, зв'язаних з атомом вуглецю активного центру. Для атомів кисню ця величина також більша, ніж для інших неводневих атомів. Таким чином, результати розрахунків вказують на те, що не атом вуглецю, а зв'язані з ним атоми водню впливають на наявність аромату диму. Розрахунки електронної будови 4-алліл-2,6-диметоксифенолу вказують на те, що водневі атоми активного центру можуть бути зв'язані з різними атомами вуглецю. При цьому статистично вірогідна кореляція між величиною біологічного відгуку (кількість обнюхувань) і особливостями будови активного центру спостерігається не між відстанню від кожного із згаданих вище атомів водню до атому кисню L_1 та L_2 , а середньою відстанню $(L_1+L_2)/2$ вказаних фрагментів активного центру. Ця залежність наведена на рисунку 1.

Вищезгадане дозволяє пояснити випадок з фенолом, який на підставі електронно-топологічного підходу був віднесений до винятку. У останньої сполуки до активного центру входять водневі атоми мета- та пара- положень ароматичного циклу, середня від-

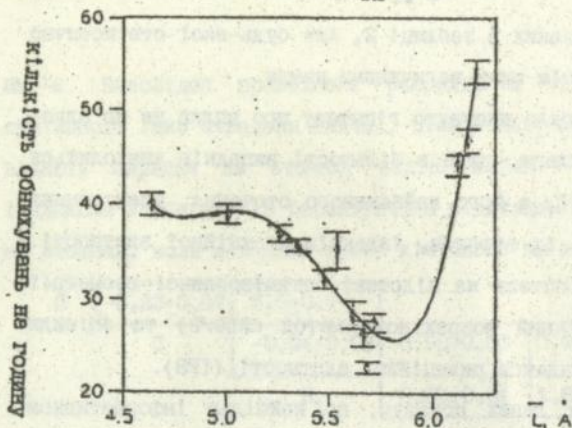


Рисунок 1. Залежність кількості обніжувань камери сейсмоактографа підслідними шурями від середньої відстані L між атомами водню та атомом кисню, які входять до активного центру.

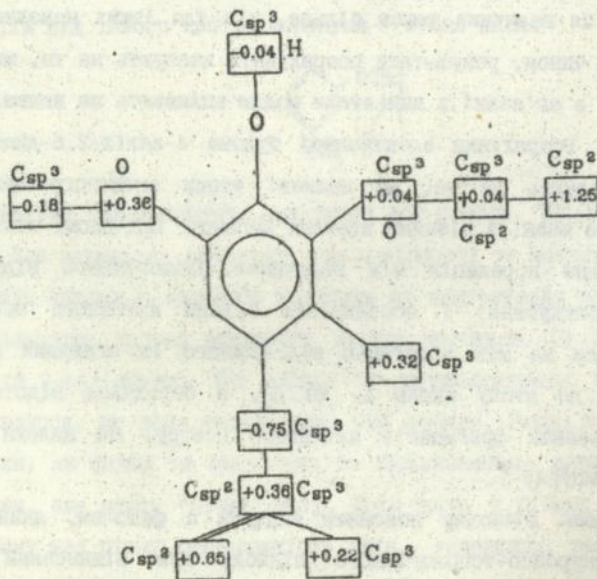


Рисунок 2. Компоненти тренд-вектору (T_j) замісників ароматичного циклу.

Прим. Зазначені також атоми, які знаходяться в цих положеннях молекул одорантів.

стань дорівнює 4,81 Å, біологічний відгук має бути близьким до 39.

Для додаткового підтвердження виявленої кореляції було використано метод тренд-вектору. Згідно з цим методом досліджувані сполуки ранжирують за їх активностями, потім кожній речовині дається новий ранг, обчислений за такою формулою:

$$A'_i = A_i - \bar{A},$$

де A_i - попередній ранг сполуки, \bar{A} - середній ранг ряду.

Далі розраховують тренд-вектор замісника за такою формулою:

$$T_j = 1/M \sum A'_i \cdot S_{ij},$$

де M - кількість досліджуваних сполук,

$S_{ij} = 0$ або 1, в залежності від наявності даного замісника у сполуці.

Результати обчислень наведені на рисунку 2. За результатами методу тренд-вектору активність фенолу має бути така сама, як і очікувана на підставі будови активного центру молекули. Активність 2,3-диметоксифенолу, яка згідно з рисунком 1 має бути близька до 39 (середня відстань дорівнює 4,83 Å), за методом тренд-вектора повинна бути трохи меншою.

Експерименти на шурах показали, що активність фенолу обома методами передбачена вірно, але активність 2,3-диметоксифенолу передбачена вірно лише на підставі будови активного центру молекули.

Таким чином, проведений аналіз зв'язку між будовою деяких похідних фенолів з їх ароматом дає можливість прогнозувати наявність аромату копчення у сполук такого типу. Більш того, якщо врахувати збіг оцінки аромату речовин (див., табл.1) з кількістю обніжувачів камери сейсмоактографа підслідними тваринами під дією цих речовин (див., табл.2), то можна припустити, що визначена залежність дозволяє наближено оцінювати також інтенсивність аромату копчення.

3. Вивчення зв'язку індексів утримання з будовою ряду похідних фенолів.

Приймаючи до уваги хроматографічні параметри ряду похідних фенолу, які є в літературі, ми вимірювали індекси утримання Ковача в ізотермічних режимах 150° та 160°C, а також в режимі програмування температури при початковій температурі 100° та 120°C та швидкості підвищення температури в 4°, 6° та 2°C на хвилину, відповідно. Кінцева температура нагріву у всіх випадках становить 180°C, що обумовлено обмеженням максимальної робочої температури нерухомих фаз. Як нерухомі фази ми обрали фази OV-101 та DB-5, котрі є слабо полярними.

Розрахунки індексів утримання Ковача в ізотермічних режимах проводили за такими формулами:

$$t_o = t_n - (t_{n+1} - t_n) * (t_n - t_{n-1}) / ((t_{n+1} - t_n) - (t_n - t_{n-1}))$$

$$t'_n = t_n - t_o$$

$$I_x = 100 * n + 100 * (\lg t'_x - \lg t'_n) / (\lg t'_{n+1} - \lg t'_n),$$

де t_o - мертвий час колонки,

t_n, t_{n+1}, t_{n-1} - час утримання n-алкану з відповідним числом атомів вуглецю,

t_x - час утримання сполуки,

$t'_x, t'_n, t'_{n+1}, t'_{n-1}$ - виправлені часи утримання,

I_x - індекс утримання сполуки x.

При програмуванні температури обчислення індексу утримання проводили за формулою, яка наведена нижче:

$$I_x = 100 * n + 100 * (t_x - t_n) / (t_{n+1} - t_n).$$

Результати розрахунків наведені в таблицях 3 (фаза DB-5)

та 4 (фаза OV-101).

Таблиця 3

Індекси утримання фенолів на колонці з нерухомою фазою DB-5.

Сполука	Режим хроматографування				
	150°C	160°C	100 °/4°	100°/6°	120°/2°
метиловий ефір фенолу	935	949	930	932	929
фенол	979	977	975	977	971
2-метилфенол	1062	1062	1056	1059	1053
4-метилфенол	1076	1075	1075	1077	1073
3-метилфенол	1078	1080	1075	1077	1073
2-метоксифенол	1104	1115	1105	1109	1106
2,6-диметилфенол	1128	1133	1121	1124	1119
2-алліл-6-метилфенол	1262	1267	1259	1265	1258
2-ізопропіл-5-метилфенол	1295	1302	1300	1300	1297
2-алліл-3-метилфенол	1300	1306	1300	1306	1301
2-алліл-5-метилфенол	1310	1316	1312	1320	1317
2-алліл-4-метилфенол	1298	1296	1300	1303	1302
2-метилалліл-6-метилфенол	1315	1318	1314	1313	1313
2-метилалліл-4-метилфенол	1345	1348	1348	1352	1345
4-алліл-2-метоксифенол	1371	1377	1378	1383	1374

Припустивши, що індекси утримання речовин, визначені для індивідуальних сполук, та тих же сполук в суміші, можуть відрізнятися, нами обчислені ці величини для суміші, яка складається з рівних частин 3-метилфенолу, 4-метилфенолу, 4-алліл-2-метоксифенолу, 4-метил-2-метоксифенолу, 2-алліл-6-метилфенолу, 4-пропіл-2-метоксифенолу та 2-алліл-3(5)-метилфенолу в ізотермічному режимі 150°C на нерухомій фазі OV-101. Одержані індекси Ковача мають максимальне відхилення для 3-метилфенолу та 4-алліл-2-метокси-

Таблиця 4.

Індекси утримання фенолів на колонці з нерухомою фазою ОУ-101

Сполука	Режим хроматографування				
	150°С	160°С	100°/4°	100°/6°	120°/2°
фенол	934	920	971	987	1000
2-метилфенол	1017	1091	1048	1060	1036
4-метилфенол	1068	1083	1086	1100	1100
3-метилфенол	1043	1100	1074	1100	1091
2-алліл-6-метилфенол	1286	1287	1283	1300	1292
2-ізопропіл-5-метилфенол	1275	1280	1282	1286	1280
2-алліл-3-метилфенол	1294	1334	1300	1312	1300
2-алліл-5-метилфенол	1294	1334	1300	1312	1300
2-алліл-4-метилфенол	1273	1286	1276	1291	1283
2-метилалліл-6-метилфенол	1288	1286	1280	1280	1283
2-метилалліл-4-метилфенол	1357	1364	1333	1335	1350
2-метоксифенол	1076	1092	1082	1088	1100
4-метил-2-метоксифенол	1200	1230	1200	1200	1200
4-етил-2-метоксифенол	1291	1250	1265	1267	1253
4-пропіл-2-метоксифенол	1374	1329	1360	1359	1340
4-алліл-2-метоксифенол	1335	1347	1341	1346	1329
4-пропеніл-2-метоксифенол	1433	1444	1442	-	1426
2,6-диметоксифенол	1317	1315	1340	1330	1322
4-метил-2,6-диметоксифенол	1427	1437	1452	-	1429
4-етил-2,6-диметоксифенол	1498	1505	1486	-	1506
4-алліл-2,6-диметоксифенол	1571	1574	-	-	1562
4-пропіл-2,6-диметоксифенол	1592	1577	-	-	1592

фенолу, яке дорівнює 6 одиниць, що не перевищує допустимих різ-
 біжностей міжлабораторних визначень цієї величини і тому може

використовуватися для ідентифікації фенолів на нерухомій фазі OV-101 в ізотермічному режимі 150°C.

Були також обчислені індекси утримання компонентів фенольної фракції коптільного препарату "Вахтоль" в ізотермічному режимі 150°C на нерухомій фазі DB-5. Співставлення індексів індивідуальних сполук відомих компонентів препарату "Вахтоль" з індексами препарату дозволяє ідентифікувати ці речовини. При цьому максимальна розбіжність дорівнює також 6 одиницям, що також дозволяє використовувати індекси утримання Ковача для ідентифікації фенольних сполук в ізотермічному режимі 150°C на фазі DB-5.

Спроба знайти залежність між індексами Ковача та топологічними індексами, які описують структуру похідних фенолів призвела до таких рівнянь:

$$(1) I_{x150} = 181,434 + 1,71928 \cdot t_{\text{кип}} + 128,554 \cdot \ln(w\lambda) + 7,7791 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Chirtop}$$

$$(2) I_{x150} = 260,382 + 227,21 \cdot \chi_1 - 4,4625 \cdot \text{TIC}[2]$$

При цьому рівняння (2) справедливе для нерухомої фази OV-101, але помилка визначення індексів вдвічі перевищує допустимі розбіжності між лабораторних визначень. А рівняння (1) справедливе для нерухомої фази DB-5, причому помилка визначення становить лише 7 одиниць, що дозволяє використовувати його для ідентифікації невідомих сполук фенольної природи. Так, за його допомогою ідентифіковані піки 2,4-, 2,5-, 3,5- та 3,4-диметилфенолів та 4-метил-2-метоксифенолу серед інших компонентів коптільного препарату "Вахтоль", наявність яких відома з літературних джерел.

4. Одержання коптільного препарату.

Звертаючи увагу на органолептичні властивості та інтенсивність аромату фенолів, їх вміст в коптільних препаратах, а також те, що головними класами органічних сполук, які утворюють феномен

копчення, е феноли, карбонові кислоти та карбонільні сполуки, нами запропоновано коптільний препарат, склад якого наведено в таблиці 5.

Таблиця 5

Склад коптільного препарату

Сполука	вміст в %
2-алліл-6-метилфенол	0,2
2-алліл-4-метилфенол	0,2
2-алліл-3(5)-метилфенол	0,3
фенол	0,1
4-метилфенол	0,1
3-метилфенол	0,1
2-метоксифенол	0,4
4-метил-2-метоксифенол	0,2
4-етил-2-метоксифенол	0,2
4-пропіл-2-метоксифенол	0,2
4-алліл-2-метоксифенол	0,05
4-пропеніл-2-метоксифенол	0,05
2,6-диметоксифенол	0,4
4-метил-2,6-диметоксифенол	0,2
4-етил-2,6-диметоксифенол	0,1
мурашина кислота	0,5
оцтова кислота	5,0
пропіонова кислота	1,0
масляна кислота	0,1
капронова кислота	0,5
енантова кислота	0,5
каприлова кислота	0,2
лимонна кислота	0,25

Продовження таблиці 5

Сполука	вміст в %
аскорбінова кислота	0,25
фурфурол	2,0
діацетил	0,2
пропіоновий альдегід	0,2
валеріановий альдегід	0,2
цукор	1,8
гліцерин	до 100

Цей препарат містить 15 фенолів, 9 карбонових кислот, 4 карбонільні сполуки, а також цукор та гліцерин. Цей копильний препарат було випробувано при виробництві ковбас зовнішньою та внутрішньою обробкою. Визнано можливим використання цього препарату при зовнішній обробці.

Висновки.

1. Синтезовані 4-алкілпохідні 2-метокси-, 2,6-диметокси-фенолів та 2-аліл(метилаліл)феноли, які за даними органолептичної оцінки визначають аромат копчення.

2. Встановлено, що аромат копчення похідних фенолів обумовлений наявністю в молекулах активного центру, до складу якого входять атом кисню та два атоми водню, відстань між якими дорівнює $5,45 \pm 0,85 \text{ \AA}$.

3. Визначені індокси утримання Ковача похідних фенолів, що обумовлюють аромат копчення, які можуть бути використані для ідентифікації вказаних речовин у складі копильних препаратів та копчених харчових продуктах.

4. Внаслідок проведених досліджень виготовлено експериментальний зразок коптільного препарату, випробування якого при виробництві копчених ковбас дало позитивний результат.

Основний зміст дисертації викладено в роботах:

1. А. В. Манжос, А. М. Турянская, Т. В. Кардаева. Фенольные соединения - носители аромата копчения // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Химия пищевых добавок" г. Черновцы, 25-27 апреля 1989 г. - Киев - 1989 - с.74.

2. А. И. Грень, Л. Е. Высоцкая, А. В. Манжос, А. М. Турянская. Перспективы бездымного копчения. - Одесса - 1990. - 14с. - Деп. в ВИНИТИ 15.11.90, №769-В90.

3. А. В. Манжос. Синтез 4-алкилзамещенных гваяколов и сирингололов // XXVI Конференция молодых ученых и специалистов института органической химии АН УССР. Тез. докл. Киев, 1990-с.5.

4. А. В. Манжос. Синтез фенолов - носителей аромата копчения // 2-я конференция молодых ученых-химиков. Тез. докл. Донецк, 1990 - с. 129-130.

5. М. Д. Горбачев, А. В. Манжос. Электронные и геометрические особенности молекулярного строения кислородсодержащих соединений с запахом дыма // 3-я конференция молодых ученых-химиков. Тез. докл. Донецк, 1991 - с. 51.

6. А. В. Манжос. Газохроматографические характеристики замещенных фенолов // Там же - с. 102.

7. А. И. Gren, А. М. Turyanskaya, А. V. Manzhos, L. E. Vysockaya. A smoke composition on the base of key compounds. Possible applications // 3-rd Wartburg Aroma Symposium: Abstracts. - Eisenach, 1991 - p.41.

8. М. Yu. Gorbachev, А. S. Dimoglo, А. I. Gren, L. E. Vysockaya, А. V. Manzhos, А. М. Turyanskaya. Electronic and geometrical characteristics of the molecular structure of oxygen-

containing compounds within the smoke flavour // Aroma. Production and Application / edited by M. Rothe and H.-P. Kruse - Potsdam-Rehbrücke. 1992 - p. 401-406.

9. А. И. Грень, А. В. Манжос, В. Е. Кузьмин, Н. В. Витик, А. М. Турянская. Анализ связи структура-ГЖХ-индексы удерживания фенолов пищевых продуктов в рамках топологической модели // XI Всесоюз. конф. "Химическая информатика": Тез. докл. и программа конференции - Черногоровка, 1992 - с. 204.

10. А. И. Грень, Л. Е. Висоцкая, А. М. Турянская, А. В. Манжос, Т. В. Кардаева, В. И. Калугина, Т. В. Воробьева, Л. С. Припутина, А. А. Белоусов, В. А. Андреевков. Коптильная жидкость. Заявка СССР 4942793. Решение о выдаче АС от 3. 01. 92. Приоритет от 15. 04. 91.

11. В. Е. Кузьмин, А. В. Манжос, К. И. Иваненко, В. А. Лобасик, А. В. Хромов, Л. П. Тригуб. Решеточно-топологическая модель рецептора. Анализ одорантной активности замещенных фенолов // Российская научная конференция "Создание лекарственных средств.": Тез. докл. - Москва, 1992 - с. 32.

12. M. Yu. Gorbachev, A. I. Gren, A. V. Manzhos, B. A. Lobasyuk. Dependence of biological response on the geometric and electronic characteristics of phenol derivatives with smoke flavour // Die Nahrung- 1993 - v. 37 - N2 - p. 161 - 169.

Allaus-

Подп. к печати 21.12.93г. Формат 60x84 1/16.
Об"ем 0,7уч.изд.л. 1, Оп.л. Заказ № 2096. Тираж 100экз.
Гортипография Одесского управления по печати, цех №3.
Ленина 49.

461653

AB 28813

AB 28.813