

от плоской до округлой.

Угол наклона барабана 20°. Характер зависимости сохраняется (количество мелких гранул растет с увеличением скорости). Причем, достигая скорость 0,5 об/с и выше соотношение фракции практически не меняется.

Угол наклона барабана 30°. Зависимость имеет максимум при скорости вращения барабана 0,4 об/с. При скоростях 0,1 об/с и 0,7 об/с гранулометрический состав продукта становится одинаковым. При этом в целях минимизации энергозатрат можно рекомендовать режим работы гранулятора со скоростью 0,1 об/с, при этом форма гранул будет более плоской.

В ходе эксперимента было установлено, что добавление в гидролизат соды положительно отражается на пористости и рассыпчатости гранул. Указанные характеристики определялись опосредованно через измерение насыпного веса (рисунок 4).

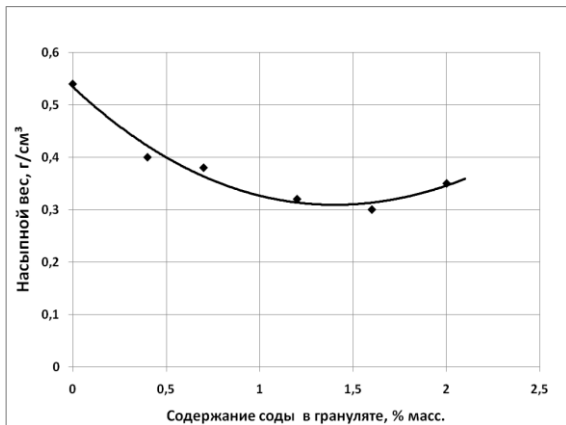


Рисунок 4. Влияние содержания соды на пористость гранул

В качестве оптимальной может быть рекомендована доза соды 0,4% от массы гидролизата. Увеличение дозы свыше рекомендуемого значения, несмотря на некоторое

повышение рассыпчатости гранул, ухудшает вкусовые характеристики.

Сопоставление показателей качества высушенных гранул тремя способами – контактной, конвективной и радиационной сушкой, позволило предпочесть контактную сушку. Два других способа сушки не позволили получить хрупкие, рассыпчатые гранулы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты эксперимента вполне удовлетворительны: получены гранулы с хорошей пористостью и хрупкостью, содержащие витамины А, Е, В и минеральные вещества ржаной муки. Состав моно- и дисахаридов гидролизата, являющегося основным компонентом гранул, оптимален для диетического питания. Таким образом, процесс ферментативного гидролиза крахмала и последующей переработки гидролизата дает возможность получить из ржаной обойной муки, которая практически не используется в хлебопечении, ценный диетический пищевой продукт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ получения сахаросодержащего продукта из ржаной муки/ И.А. Попадич, И.С. Шуб, И.В. Базина, М.В. Потяйкина. – патент RU 2013449 С1 (51) 5С13К1/06, С12R19/14.
2. Фертман Г.И., Шойхет М.И. Технология продуктов брожения. Учеб.пособие для техникумов. – М.: Высш. шк., 1976.
3. Крижановский И.С. Мошина Г.Ф. // Хлебопекар. и кондит. промышленность. – 1987. - №11 – с.16-17.
4. ГОСТ 5672-68 Хлеб и хлебобулочные изделия. Методы определения массовой доли сахара.

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ БЕТУЛИНА И НЕКОТОРЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В.А. Яновский, В.В. Жук, А.А. Бакибаев

На примере полиэфиров впервые синтезированы олигомеры, содержащие фрагмент бетулина. Поликонденсацию проводили в растворе в присутствии кислотного катализатора в условиях азеотропной отгонки воды. Молекулярные массы олигомеров составляют 3200...3800, степень поликонденсации – 5...7. Получены зависимости молекулярных масс

олигомеров от времени реакции. Структуры полученных соединений подтверждены аналитическими методами и данными ИК-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ

Бетулин (3 β ,28-дигидрокси-20(29)-лупен) представляет собой тритерпеноид лупанового ряда. Основным источником бетулина является береста различных видов берез, где его содержание может достигать 30...35 % [1-3].

Структура бетулина представлена на рисунке 1.

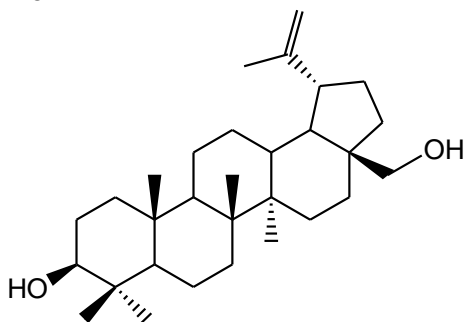


Рисунок 1. Структура бетулина

Неуклонно растущий интерес к бетулину и его производным обусловлен, прежде всего, очень широким спектром биологической активности этих соединений [4].

Доказано, что бетулин и ряд его производных обладают антисептической, антиоксидантной, противовоспалительной, противоопухолевой, гепатопротекторной и другими видами биологической активности [4–7].

В настоящее время ведутся интенсивные поиски новых антибактериальных и противовирусных препаратов на основе бетулина, в том числе, обладающих анти-ВИЧ-активностью [4, 8, 9].

Экстракты, содержащие бетулин, нашли широкое применение в косметологии и фармакологии.

Не смотря на то, что количество новых соединений на основе бетулина непрерывно растет, полимеры бетулина до настоящего времени остаются неизвестными. В то же время, есть определенные основания предполагать наличие у этих соединений ценных свойств.

В связи с этим, целью настоящей работы был синтез полиэфиров бетулина и некоторых алкил-, арилдикарбонновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема реакции поликонденсации бетулина и дикарбонновых кислот приведена на рисунке 2.

Бетулин 1 получали из бересты березы тонкопленочной парофазной экстракцией этанолом по предложенному ранее нами методу [10, 11].

Полученный экстракт содержал около 55–60 % бетулина **1**. Очистку бетулина **1** проводили двукратной перекристаллизацией из этанола. Полученный продукт сушили под вакуумом при 60...70 °С в течение 24 ч. Содержание бетулина **1** в очищенном продукте составляло 90...95 %, $T_{пл.}=258...260$ °С [12].

Дифеновую (2,2'-дифенилдикарбонную) кислоту 2b получали восстановительной димеризацией соли диазония, полученной из антралиновой кислоты [13].

Адипиновую 2a и о-фталевые 2c кислоты использовали коммерческие, квалификации «х.ч.».

Полиэфиры 3a-с. Полиэфиры бетулина **3a-с** получали поликонденсацией в растворе органического растворителя из очищенного бетулина **1** и соответствующей дикарбонной кислоты **2a-с** в присутствии кислотного катализатора. В качестве растворителя использовали *п*-ксилол, в качестве катализатора – конц. H_2SO_4 . Для удаления из реакционной массы, выделяющейся в процессе поликонденсации воды, использовали метод азеотропной отгонки с растворителем, с непрерывным возвратом растворителя в реакционную массу после отделения воды из конденсата.

В двугорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную насадкой Дина-Старка с обратным холодильником загружали 11,07 г (0,025 моль) очищенного бетулина **1**, 0,025 моль соответствующей дикарбонной кислоты **2a-с**, 100 мл осушенного над $CaCl_2$ *п*-ксилола и 2–3 капли конц. H_2SO_4 . В колбу из баллона подавали равномерный ток азота. Полученную смесь кипятили до прекращения выделения воды из конденсата паров растворителя. Далее из реакционной массы под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, полностью отгоняли растворитель. Полученный в виде бурого порошка полиэфир **3a-с** сушили под вакуумом при 60...70 °С в течение 24 ч.

Определение кислотного числа (к.ч.) полиэфиров **3a-с** проводили титрованием спиртовым раствором КОН [14].

Определение бромного числа (б.ч.) полиэфиров **3a-с** проводили бромид-броматным методом [14].

Среднечисловую молекулярную массу полиэфиров **3a-c** (\bar{M}_n) определяли криоскопическим методом в криокамере с термомет-

ром Бекмана. В качестве растворителя использовали диметилсульфоксид [14].

ИК-спектры получали на приборе Avatar Nicolett 5700 в таблетках KBr.

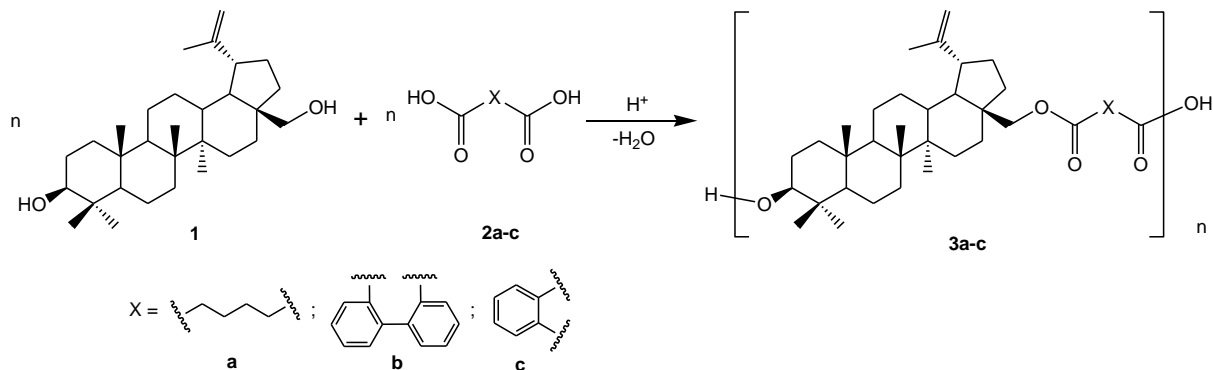


Рисунок 1

Таблица 1

Характеристика полиэфиров бетулина

№ п/п	Кислота	Время, ч	\bar{M}_n	n^*	к.ч., мг КОН/г	б.ч., г Br ₂ /100 г
1	Адипиновая	18	3820	6,9	14,9	25,8
2	Дифеновая	24	3470	5,3	16,9	21,2
3	о-Фталевая	22	3200	5,6	17,6	24,7

* Степень поликонденсации n рассчитывали по формуле: $n = \frac{\bar{M}_n}{M_i}$, где M_i – молекулярная масса элементарного звена полиэфира.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поликонденсацией бетулина с такими алкил-, арилдикарбоновыми кислотами, как адипиновая, дифеновая и о-фталевая в условиях азеотропной отгонки воды нами были впервые получены полиэфиры бетулина.

Для синтезированных соединений были определены среднечисловые молекулярные массы \bar{M}_n , степени поликонденсации n , кислотные и бромные числа.

Характеристики полученных полиэфиров приведены в таблице 1.

Нами было обнаружено, что в данных условиях продолжительность реакции поликонденсации составляет от 18 ч для адипиновой кислоты до 24 ч для дифеновой.

Средние молекулярные массы полученных полиэфиров \bar{M}_n позволяют охарактеризовать их как низкомолекулярные олигомеры со степенями поликонденсации $n = 5 \dots 7$.

Более высокую степень поликонденсации олигомера бетулина и адипиновой кислоты, по сравнению с олигомерами ароматических кислот, можно объяснить пониженной реакционной способностью ароматических

карбоновых кислот, по сравнению с алифатическими, а также стерическими факторами.

Значения кислотного числа полученных продуктов явно свидетельствуют о существенном уменьшении количества карбоксильных групп в процессе реакции (кислотные числа смесей бетулина и дикарбоновых кислот до реакции находятся в пределах 175...205 мг КОН/г).

Высокие значения бромного числа полиэфиров (для сравнения, б.ч. чистого бетулина составляет 36,1 г Br₂/100 г) свидетельствуют о том, что в процессе реакции двойные связи в бетулиновых фрагментах преимущественно не затрагиваются.

Нами были получены зависимости средних молекулярных масс олигомеров \bar{M}_n от времени реакции. Данные зависимости представлены на рисунке 2.

На кривых зависимости \bar{M}_n от времени видно, что на начальном этапе происходит быстрый рост \bar{M}_n полиэфиров. К 10...12 ч молекулярные массы олигомеров составляют величины порядка 2500...3300. Далее рост \bar{M}_n замедляется, и кривые постепенно выходят на прямую, параллельную оси абсцисс.

Таким образом, при дальнейшем увеличении времени поликонденсации молекулярные массы олигомеров практически не изменяются. Это может говорить о том, что для данных условий синтеза достигнутые молекулярные массы и степени поликонденсации являются предельными.

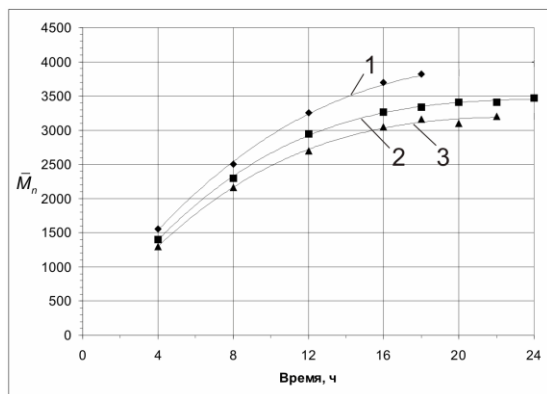


Рисунок 2. Зависимость средних молекулярных масс полиэфиров от времени реакции (1 – адипиновая, 2 – дифеновая, 3 – о-фталевая кислоты)

Были получены ИК-спектры синтезированных полиэфиров. Наиболее характерные частоты поглощения функциональных групп представлены в таблице 2. Там же, для сравнения, представлены частоты поглощения бетулина.

Анализ ИК-спектров полиэфиров показал, что:

1) В спектрах всех олигомеров отсутствует полоса поглощения при $3600...3360\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии в них свободных ОН-групп, тогда как, в спектре бетулина сигнал ОН-групп проявляется сильной полосой при $3362,4\text{ см}^{-1}$.

2) В спектрах полученных олигомеров, как и в спектре бетулина, обнаружены полосы поглощения в области $3080...3060\text{ см}^{-1}$, которые подтверждают наличие винильных групп ($\text{C}=\text{CH}_2$). Этот факт говорит о том, что в ходе реакции двойные связи сохраняются.

3) Присутствие двух интенсивных полос поглощения в области $1728...1707\text{ см}^{-1}$, убедительно доказывает наличие карбонильных групп двух видов в структурах полученных полимеров.

4) Наличие сложноэфирных групп в полученных олигомерах, подтверждается двумя сильными полосами поглощения в области $1290...1190\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Таким образом, ИК-спектры однозначно доказывают наличие фрагментов бетулина и дикарбонновых кислот в полученных олигомерах, а также наличие между ними сложноэфирных связей.

Полученные полиэфиры могут представлять интерес в качестве новых биологически активных полимеров.

Таблица 2

Характеристические частоты поглощения в ИК-спектрах полиэфиров бетулина

№ п/п	Группа	Частоты поглощения, см^{-1}			
		Бетулин	Кислота		
			Адипиновая	Дифеновая	о-Фталевая
Валентные колебания					
1	ОН	3362,4 (с.)	–	–	–
2	$\text{C}=\text{CH}_2$	3080,1 (сл.)	3064,2 (сп.)	3063,3 (сп.)	3066,5 (сп.)
3	CH_3	2941,9 (с.)	2946,2 (с.)	2944,3 (с.)	2945,5 (с.)
		2868,5 (с.)	2869,8 (с.)	2869,8 (с.)	2868,1 (с.)
4	$\text{C}=\text{O}$	–	1727,4 (с.)	1723,8 (с.)	1725,7 (с.)
		–	1707,6 (с.)	1707,5 (с.)	1707,5 (с.)
5	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	–	1279,7 (с.)	1289,4 (с.)	1285,8 (с.)
		–	1194,4 (с.)	1251,9 (с.)	1259,5 (с.)
Деформационные колебания					
6	CH_3 CH_2	1457,3 (сп.)	1460,6 (с.)	1447,7 (сп.)	1451,3 (сп.)
		1374,3 (сп.)	1359,3 (сп.)	1394,6 (сп.) 1372,3 (сп.)	1394,2 (сп.) 1371,2 (сп.)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере полиэфиров нами были синтезированы первые представители группы поликонденсационных олигомеров бетулина. Получены олигомеры с молекулярными массами в диапазоне 3200...3800, что соответствует степеням поликонденсации 5...7. Получены зависимости молекулярных масс олигомеров от времени реакции. Показано, что достигнутые степени поликонденсации являются предельными для данных условий синтеза.

Структуры полученных соединений подтверждены аналитическими методами и данными ИК-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayek E.W.H., Jordis U., Moche W., Sauter F. // *Phytochemistry*. 1989. Vol. 28. P. 2229–2242.
2. Cinta Pinzaru S., Leopold N., Kieper W. // *Talanta*. 2002. Vol. 57. № 4. P. 625–631.
3. Похило Н.Д., Уварова Н.И. // *Химия природных соединений*. 1988. № 3. С. 325–341.
4. Толстикова Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. № 13. С. 1–31.
5. Matsuda H., Ishikado A., Nishida N. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letter*. 1998. Vol. 8. P. 2939–2944.
6. Urban M., Sarek J., Klinot J. et. al. // *J. Nat. Prod.* 2004. Vol. 67. P. 1100–1105.
7. Кузнецова С.А., Титова Н.М., Калачева Г.С. и др. // *Вестн. Красн. гос. ун-та. Естест. науки*. 2005. С. 113–118.
8. Pavlova N.I., Savinova O.V., Nikolaeva S.N. et. al. // *Foroterapia*. 2003. Vol. 74. № 5. P. 489–492.
9. Evers M., Poujade C., Soler F. et. al. // *J. Med. Chem.* 1996. Vol. 39. P. 1056–1068.
10. Пат. 2298558 РФ. МПК⁷ C07J 53/00, C07J 63/00, C08H 5/04. Способ получения экстрактивных веществ из бересты березы / А.А. Бакибаев, В.В. Жук, Д.М. Медведев, А.Ю. Яговкин, В.А. Яновский. Заявлено 13.02.2006; Опубл. 10.05.2007, Бюл. № 13. – 5 с.
11. Жук В.В., Яговкин А.Ю., Бакибаев А.А., Яновский В.А., Медведев Д.М. // *Изв. Томского политех. ун-та*. 2007. № 3. Т. 311. С. 99–101.
12. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. // *Вест. Красн. гос. ун-та*. 2004. № 2. С. 68–73.
13. Титце Л., Айхер Т. *Препаративная органическая химия*. – М: Мир, 1999. – 704 с.
14. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина Л.А. и др. *Практикум по химии и физике полимеров*. – М: Химия, 1977. – 256 с.