

УДК 547.455.6

РЕАКЦІЯ МАЙЯРА У МОДЕЛЬНІЙ СИСТЕМІ КАРБОНІЛВМІСНА СПОЛУКА – АМІНОКИСЛОТА

В. М. РУДЕНКО, В.В. ЄФИМЕНКО

Національний авіаційний університет, м. Київ

В статті наведені результати дослідження впливу амінокислоти на перебіг ранніх стадій реакції Майяра у модельній системі D-глюкоза/гліцин. Методом УФ-спектроскопії порівнювалися зміни, які відбуваються у чистих розчинах D-глюкози і системи D-глюкоза/гліцин за різних температур і часу нагрівання. Показано, що амінокислота не тільки забезпечує швидке утворення ендіольних інтермедіатів через перегрупування Амадори, але і активно втручається в подальший перебіг перетворень D-глюкози, взаємодіючи з проміжними сполуками і навіть змінює напрям деяких складових реакцій.

Ключові слова: модельна система, D-глюкоза, гліцин, ранні стадії, проміжні продукти, УФ-спектроскопія.

З огляду на те, що в загальному перебігу реакції Майяра основною реакцією є перетворення моносахаридів, яке контролюється зовнішніми і внутрішніми параметрами, цілком логічно постає проблема дослідження закономірностей впливу амінокомпоненти на перебіг ранніх стадій в модельній системі карбонілвмісна сполука/амінокислота.

Для дослідження реакції Майяра вибрані модельні системи, що склалися з карбонілвмісної сполуки (D-глюкози) за наявності або у відсутності амінокислоти (гліцину).

Порівнюючи змінення у чистих розчинах D-глюкози і системи D-глюкоза/гліцин можна якісно оцінити характер впливу амінокислоти на перебіг перетворень D-глюкози.

36 г (0,2 моль) *D*-Глюкози при t 0°C розчиняли у воді до загального об'єму 200 мл і за такою температурою розчин доводили до pH 9,0 (розчином *NaOH*). Одну його частку термостатували (5 хв.) при t 5, 10, 15, 20, 25°C і за кожним значенням температури знімали *УФ*-спектри. Другу частку розчину нагрівали на киплячій водяній бані і відбирали проби (спочатку при t 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 95°C, а потім кожної години нагрівання) для визначення змінення pH і поглинання в *УФ*-області.

За такою самою методикою досліджувалась модельна система *D*-глюкоза/гліцин, складена з 36 г (0,2 моль) *D*-глюкози і 1,5 г (0,02 моль) гліцину (співвідношення 1: 0,1) загального об'єму розчину 200 мл (pH 9,0).

Можна вважати, що змінення, які виникають внаслідок внесення гліцину у систему *D*-глюкоза/*ОН* і є результатом його впливу на перетворення *D*-глюкози в лужному розчині.

В *УФ*-спектрах лужних розчинів *D*-глюкози вже при t 5°C спостерігалась смуга поглинання незначної інтенсивності при λ 260 нм, яка, напевно, обумовлена поглинанням самої *D*-глюкози. Зі збільшенням температури (до 70-80 °C) ця смуга батохромно зміщується на 30 нм, проте подальше нагрівання призводить вже до її гипсохромного зміщення. В області λ 225 нм зафіксовано поглинання слабкої інтенсивності, яке на кривій виглядає як ледве помітне плече і лише через 2 год. нагрівання при t 95°C воно стає чітким максимумом при λ 225 нм.

Особливістю *УФ*-спектрів розчинів системи *D*-глюкоза/гліцин є наявність при t 5°C двох смуг поглинання: біля λ 215 нм і λ 285 нм, в разі підвищення температури перший максимум дуже швидко зміщується у бік коротких хвиль і при t 20°C вже не фіксується приладом.

Цілком очевидно, що в короткохвильовій області і області λ 260-280 нм фіксуються різні за характером змінення в досліджуваних системах, що дає можливість, спостерігаючи за поглинанням в цих областях, порівнювати перетворення, які мають місце в реакційних системах.

Загальним в перетвореннях *D*-глюкози в умовах досліджуваних реакційних систем є утворення однакових стартових ендіольних інтермедіатів, яке в системі *D*-глюкоза/*OH*⁻ забезпечується гідроксид-іонами через перегрупування Лобрі де Бруин - Альберда ван Екенштейна, а в системі *D*-глюкоза/гліцин – амінокислотою через перегрупування Амадорі, і до того ж останнє відбувається значно швидше ніж перше [1].

Поява поглинання в дальній *УФ*-області (λ 215-225 нм) указує на утворення ненасичених озонів і цілком можливо, що в реакційній системі *D*-глюкоза/гліцин вони утворюються значно швидше, ніж у лужних розчинах *D*-глюкози. Але їхня подальша доля, напевно, вже визначається наявністю (або відсутністю) реагентів, з якими вони можуть взаємодіяти. Аміновмісні сполуки легко вступають в реакцію нуклеофільного приєднання до подвійного зв'язку, коли останній активований акцепторними групами, наприклад, карбонільною (а саме таку структуру і мають ненасичені озони). Можливо тому поглинання в дальній *УФ*-області в системі *D*-глюкоза/гліцин так швидко зникає вже за низьких температур.

Перетворення *D*-глюкози супроводжується зміненням *pH*, але воно по-різному відбувається у разі підвищення температури і подальшому нагріванні розчинів двох досліджуваних систем (табл.1). Так, в лужному розчині *D*-глюкози значне падіння *pH* спостерігається вже при $t > 50^\circ\text{C}$, яке продовжується, хоча і в меншій мірі, і під час подальшого нагрівання при 95°C . В розчинах же реакційної системи *D*-глюкоза/гліцин підвищення температури до 95°C не спричиняє змінення початкового значення *pH* і лише подальше нагрівання дає ефект зниження *pH*, але значно менший, ніж в лужному розчині *D*-глюкози.

Можна припустити, що утворення кислих продуктів в процесі перетворення *D*-глюкози йде різними шляхами в її чистих лужних розчинах і в реакційній суміші з гліцином.

Змінення вихідного значення pH реакційних систем
D-глюкоза/ OH^- і *D*-глюкоза/гліцин як функція температури та
 часу нагрівання ($95^\circ C$)

| Реакційна система | pH при нагрівання ($^\circ C$): | | | pH під час нагрівання при t $95^\circ C$ (год.): | | |
|---------------------------|--|----|----|--|-----|-----|
| | 50 | 70 | 95 | 1 | 2 | 3 |
| <i>D</i> -Глюкоза/ OH^- | 9 | 8 | 6 | 5,5 | 5 | 4,7 |
| <i>D</i> -Глюкоза/гліцин | 9 | 9 | 9 | 8 | 7,5 | 7 |

Показано, що в слабколужних розчинах *D*-глюкози на ранніх стадіях реакції побуріння реакційноздатні дикарбонільні інтермедіати, попередники забарвлених речовин, в значній мірі зазнають бензілоксидного перегрупування і α -дикарбонільного розщеплення, утворюючи у цьому разі відповідні кислоти. За наявності амінокислоти, яка значно прискорює всі процеси, така схема перетворень дикарбонільних сполук в реакційній системі *D*-глюкоза/гліцин навряд чи реальна, оскільки утворення кислот спостерігається тут значно пізніше і меншою мірою, ніж у лужних розчинах *D*-глюкози. Тоді можна сподіватися, що амінокислота у більшій мірі, ніж OH^- -іони, сприяє реакціям альдолізації (ди)карбонільних сполук, а зниження pH , що спостерігається, напевно, спричиняється утворенням низькомолекулярних кислих продуктів реакцій альдолізації [2].

Аналіз змінення UV -поглинання, що має місце в короткохвильовій області (довільно вибрана λ 225 нм) і в області λ 285 нм (довільно вибрана) також вказує на певні відмінності перетворень в досліджуваних реакційних системах (табл. 2).

Значне посилення інтенсивності поглинання в області λ 225 і 285 нм UV -спектру лужного розчину *D*-глюкози при $t \sim 40^\circ$ свідчить про активні перетворення проміжних сполук розпаду *D*-глюкози. З підвищенням

температури (вище 80°C) надто сильно зростає інтенсивність поглинання в області λ 285 нм і λ 225 нм.

Таблиця 2

Змінення оптичної густини $O.D.$ розчинів реакційних систем D -глюкоза/ OH^- і D -глюкоза/гліцин як функція температури та часу нагрівання (95°C)

| Реакційна система | $O.D. \frac{285 \text{ нм}}{225 \text{ нм}}$ при нагрівання (°C): | | | | $O.D. \frac{285 \text{ нм}}{225 \text{ нм}}$ під час нагрівання при t 95°C (год.): | | |
|----------------------|--|--------------------|---------------------|-------------------|--|---------------------|---------------------|
| | 30 | 40 | 60 | 95 | 1 | 2 | 3 |
| D -Глюкоза/ OH^- | $\frac{0.05}{0.1}$ | $\frac{0.1}{0.13}$ | $\frac{0.08}{0.09}$ | $\frac{0.4}{0.4}$ | $\frac{0.4}{0.85}$ | $\frac{0.5}{1.2}$ | $\frac{0.5}{1.4}$ |
| D -Глюкоза/гліцин | $\frac{0.02}{1.3}$ | $\frac{0.07}{1.0}$ | $\frac{0.07}{1.0}$ | $\frac{4}{4}$ | $\frac{36\%}{30\%}$ | $\frac{65\%}{50\%}$ | $\frac{85\%}{69\%}$ |

В розчині модельної системи D -глюкоза/гліцин помітні перетворення D -глюкози мають місце вже при $t \sim 25^\circ\text{C}$. Високу інтенсивність поглинання в дальній $УФ$ -області (λ 225 нм) дають, напевно, проміжні сполуки з карбоксильною групою (це можуть бути продукти взаємодії інтермедіатів з амінокислотою). Активні перетворення проміжних сполук спостерігаються при t 95°C і під час подальшого нагрівання (95°C) протягом 2 год, що супроводжується надзвичайно сильним поглинанням в області λ 225 і 285 нм, але в більшій мірі в області λ 285 нм.

Отже, амінокислота не тільки забезпечує швидке утворення ендіольних інтермедіатів через перегрупування Амадорі, але і активно втручається в подальший перебіг перетворень D -глюкози, взаємодіючи з проміжними сполуками і навіть змінює напрямки деяких складових реакцій.

Щоб оцінити вплив гліцину на формування проміжних сполук, які поглинають в дальній $УФ$ -області і в області λ 285 нм визначали відносні швидкості утворення інтермедіатів (зменшення оптичної густини за часом

нагрівання $\frac{O.D.}{xв.}$) в реакції розкладу *D*-глюкози під час нагрівання двох досліджуваних систем (табл.3).

Таблиця 3

Відносні швидкості v утворення проміжних сполук в реакції розкладу *D*-глюкози

| Реакційна система | $\frac{O.D.(225нм)}{xв.}$ під час нагрівання (год.): | | | $\frac{O.D.(285нм)}{xв.}$ під час нагрівання (год.): | | |
|--------------------------|---|--------|--------|---|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| | <i>D</i> -Глюкоза/ <i>ОН</i> ⁻ | 0,0075 | 0,0069 | 0,005 3 | 0,0028 | 0,0020 |
| <i>D</i> -Глюкоза/гліцин | 0,40 | 0,39 | 0,36 | 0,51 | 0,52 | 0,46 |

Цілком зрозуміло, чому швидкості утворення проміжних сполук в реакційній системі *D*-глюкоза/гліцин в сотні разів перевищують швидкості перетворень в лужному розчині *D*-глюкози. Певно тому, що гліцин не тільки швидше, ніж гідроксид-іони реагує з карбонільною групою *D*-глюкози, утворюючи реакційноздатні (ди)карбонільні сполуки, але і прискорює їхні подальші реакції конденсації до низькомолекулярних карбонільовмісних сполук, що поглинають в області λ 285 нм. А гідроксид-іони у лужних розчинах *D*-глюкози разом з каталізом ендіольних перетворень і реакцій альдолізації каталізують і конкуруючі реакції бензилокислотного перегрупування і α -дикарбонільного розщеплення (утворення відповідних кислот), що приводить до завершення своїх перетворень певної частки реакційноздатних інтермедіатів, вилучаючи їх таким чином із подальшого перебігу загальних перетворень *D*-глюкози [3]. Оскільки карбоксилвмісні сполуки поглинають в дальній УФ-області, можливо тому в лужних розчинах *D*-глюкози, на відміну від системи *D*-глюкоза/гліцин, перетворення в дальній УФ-області (λ 225 нм) здійснюються в декілька разів швидше, ніж в області λ 285 нм.

Можна вважати, що перетворення в двох досліджуваних системах активніше здійснюються в першу годину нагрівання і мало сповільнюються під час подальшого нагрівання.

ВИСНОВКИ

Спектральними методами доведено, що амінокислота в амінокарбонільній реакції системи *D*-глюкоза/гліцин на ранніх стадіях реакції легко вступає в реакцію нуклеофільного приєднання до подвійного зв'язку ненасичених озонів (λ 215-225 нм) і бере участь в реакціях приєднання кінцевої стадії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Heping Cui. Formation and fate of Amadori rearrangement products in Maillard reaction / Heping Cui, JunheYu // Trends in Food Science & Technology. – 2021. – Volume 115. – P. 391-408. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.06.055>
2. Eun Sil Kim. Identification of the Maillard reaction intermediates as divalent iron complexes in alanine/glucose/FeCl₂ model system using ESI/qTOF/MS/MS and isotope labelling technique / Eun Sil Kim, Varoujan Yaylayan // Current Research in Food Science. – 2021. – Volume 4. – P. 287-294. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.04.003>
3. Faranak Ghaderi. Review of the physicochemical methods applied in the investigation of the maillard reaction in pharmaceutical preparations / Faranak Ghaderi, Farnaz Monajjemzadeh // The Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2020. – Volume 55. 101362. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101362>

РЕАКЦИЯ МАЙЯРА В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩЕЕ СОЕДИНЕНИЕ – АМИНОКИСЛОТА

В.Н. РУДЕНКО, В.В. ЕФИМЕНКО

Национальный авиационный университет, г. Киев

В статье приведены результаты исследования влияния аминокислоты на течение ранних стадий реакции Майяра в модельной системе D-глюкоза/глицин. Методом УФ-спектроскопии сравнивались изменения, которые происходят в чистых растворах D-глюкозы и системы D-глюкоза/глицин при различных температурах и времени нагрева. Показано, что аминокислота не только обеспечивает быстрое образование эндиольных интермедиатов через перегруппировку Аматори, но и активно вмешивается в дальнейший ход преобразований D-глюкозы, взаимодействуя с промежуточными соединениями и даже меняет направление некоторых составляющих реакций.

Ключевые слова: модельные системы, D-глюкоза, глицин, ранние стадии, промежуточные соединения, УФ-спектроскопия.

MAILLARD REACTION IN THE MODEL SYSTEM CARBONYL-CONTAINING COMPOUND - AMINO ACID

V. RUDENKO, V. YEFIMENKO
National Aviation University, Kyiv

In the paper there is showed the results of a study of the effect of an amino acid (amine-containing compound) on the course of the early stages of the Maillard reaction in the D-glucose / glycine model system. UV spectroscopy was used to compare the changes that occur in pure solutions of D-glucose and the D-glucose / glycine system at different temperatures and heating times. It is shown that the amino acid not only provides rapid formation of endiol intermediates due to Amadori rearrangement, but also actively intervenes in the further course of D-glucose transformations, interacting with intermediates and even changing the direction of some components of reactions.

Keywords: model systems, D-glucose, glycine, early stages, intermediates, UV spectroscopy.