Научная статья УДК 664.11:543.21 DOI: 10.17586/2310-1164-2025-18-2-59-68

Влияние природы растворителя на образование молекулярных комплексов в системе *L*-аспарагин – *L*-арабиноза в условиях реакции Майяра

И.С. Черепанов, М.В. Шилова, Д.А. Тарасова, А.И. Егорова

Удмуртский государственный университет Россия, Ижевск, cherchem@mail.ru

Аннотация. Изучение механизмов реакции Майяра остается важной проблемой пищевой химии, одним из аспектов которой является влияние характера среды на динамику неферментативного окрашивания. Несмотря на имеющиеся в научной литературе данные, посвященные влиянию природы растворителя на кинетику образования меланоидинов, обобщающих закономерностей, связывающих скорость образования продуктов реакции Майяра с параметрами среды, предложено не было. В настоящей работе предложен подход, основанный на изучении молекулярной конъюгации компонентов на начальных стадиях сахар-аминных взаимодействий: исследования выполнены на модельной системе L-аспарагин – L-арабиноза в водной, водно-этанольной и этанольной средах. Методом ИК-спектроскопии с дополнительной оценкой температур плавления показано, что конъюгация аминокислоты с углеводом при 50°С в течение 1 ч с образованием молекулярного комплекса реализуется только в водной среде. Из водно-этанольной (1:1) среды в тех же условиях выделяется механическая смесь L-аспарагина с L-арабинозой, тогда как из этанольного раствора кристаллизуются две твердых фазы – этанол-растворимая и этанолнерастворимая, свидетельствуя о полном отсутствии взаимодействия компонентов. Описанный эффект, вероятно, обуславливается большей полярностью воды как реакционной среды (в сравнении с этанолом), что способствует интенсификации межмолекулярных взаимодействий с участием ионных форм аспарагина. Моделирование реакции Майяра в системах аминокислота – углевод – растворитель того же состава при 90°С (1,5 ч) показывает увеличение значений оптической плотности исследуемых растворов при 420 нм (нарастание окрашивания) в ряду вода – вода–этанол – этанол. На основании полученных данных сделан вывод о стабилизации реакционной системы образующимся в водной среде молекулярным комплексом, что препятствует развитию реакции Майяра и образованию окрашенных продуктов. Детальный анализ ИК-спектров выделенного сахараминного комплекса показал участие в конъюгации NH₃+-групп аспарагина и С₁-OH-аномерного центра арабинозы, что позволяет предположить универсальность эффекта молекулярного комплексообразования α-минокислот с восстанавливающими сахарами на начальных этапах реакции Майяра: последнее подтверждается экспериментально в системах с другими редуцирующими углеводами (глюкозой и лактозой).

Ключевые слова: пищевая биотехнология; реакция Майяра; растворители; *L*-арабиноза; *L*-аспарагин; молекулярный комплекс; ИК-спектроскопия

Original article

Influence of solvent nature on *L*-asparagine – *L*-arabinose molecular complexes formation under Maillard reaction condition

Igor S. Cherepanov, Mariya V. Shilova, Dar'ya A. Tarasova, Alina I. Egorova

Udmurt State University Izhevsk, Russia, cherchem@mail.ru

Abstract. The study of Maillard reaction mechanisms remains an important problem in food chemistry, one of the aspects of which is the influence of the medium nature on the non-enzymatic browning dynamics. Despite of experimental studies devoted to the influence of solvent nature on the melanoidin formation kinetics, no generalizing patterns have been proposed linking the rate of formation of Maillard reaction products with the medium parameters. In this paper, an approach based on the study of molecular conjugation at the initial stages of sugar-amine interactions is proposed: the studies were performed on the model system of *L*-asparagine – *L*-arabinose in aqueous, aqueous-ethanol and ethanol media. Using IR-spectroscopy and additional melting pointing estimation, it was shown that conjugation of an amino acid with a carbohydrate at 50° C for 1 hour with the formation of a molecular complex is realized only in an aqueous medium. Mechanical mixture is isolated from the aqueous-ethanol (1:1) medium under the same conditions, whereas two solid phases crystallize from the ethanol solution – ethanol-soluble and ethanol-insoluble, indicating the complete absence of the component's interaction. The effect described is probably due to the higher polarity of water (compared to ethanol), which contributes to the intensification of intermolecular interactions involving ionic forms of asparagine. Modeling of the Maillard reaction in amino acid–carbohydrate–solvent systems of the same composition at 90° C (1.5 h) shows an increase

in the optical density of the studied solutions at 420 nm (increased browning) in the water – water-ethanol – ethanol series. Based on the data obtained, it is concluded that the molecular complex formed in the aquatic environment stabilizes the *L*-asparagine–*L*-arabinose system, which prevents the Maillard reaction occurring and the formation of colored products. A detailed analysis of the isolated sugar-amine molecular complex IR spectra shows the involvement of the NH_3^+ -groups of asparagine and the C_1 -OH anomeric center of arabinose in conjugation, which suggests the universality of the molecular complexation effect of α -amino acids with reducing sugars on the Maillard reaction initial stages: the latter is confirmed experimentally in systems with other reducing carbohydrates (glucose and lactose).

Keywords: food biotechnology; Maillard reaction; solvents; L-arabinose; L-asparagine; molecular complex; IR-spectroscopy

Введение

Механизмы протекания процессов неферментативного окрашивания в пищевых системах остаются одной из основных теоретических проблем химии биологически активных веществ, поскольку детальное понимание химии сахар-аминных взаимодействий открывает путь к пониманию направления формирования конечных продуктов реакции Майяра, природа которых определяет широкий спектр свойств продуктов питания [1, 2]. Особое внимание привлекают процессы образования различных токсикантов [3], механизмы формирования которых в ходе реакции Майяра остаются дискуссионными и не до конца изученными по сегодняшний день.

Аспарагин является одной из важнейших аминокислот, образующих в ходе реакции Майяра с углеводами в пищевых системах токсичные продукты, в частности акриамид [4], в связи с чем изучение начальных этапов сахар-аминных взаимодействий с его участием представляется актуальным, особенно исследование реакций с альдопентозами – наиболее активными субстратами в реакциях неферментативного окрашивания [5]. *L*-арабиноза, являясь низкокалорийным подсластителем, ингибирует абсорбцию сахарозы в кишечном тракте [6], выбрана нами удобным модельным компонентом для изучения механизмов первичных углевод-аминных конъюгаций, содержащим структурно близкие для молекулярного комплексообразования вторичные ОН-группы. Изучение описанных структур выполняется комплексом методов, в частности, спектральными и рентгеновскими [1, 2], тем не менее, полезную информацию можно получить в рамках отдельных подходов, например, с применением оптической молекулярной спектроскопии [4, 7].

Таким образом, важным приложением изучения аспарагин-углеводных взаимодействий является изучение механизмов образования токсичных продуктов (в частности, акриламида) в системах, моделирующих протекание реакции Майяра в пищевых системах. К настоящему времени показано, что образование акриламида происходит в результате распада основания Шиффа, образующегося в ходе сахар-аминной кондесации [7], которое в свою очередь выступает продуктом первичных взаимодействий углевода с аминокислотой, динамика протекания которых остается дискуссионной.

Известным фактом в настоящий момент является корреляция между строением молекулярных конъюгатов и развитием последующих реакций с их участием [7, 8], что во многом обусловлено такими их свойствами, как улучшение показателей растворимости, стабильности и биодоступности. Таким образом, установление строения реакционных центров, участвующих в конъюгации – важная научно-теоретическая задача, решаемая с применением комплекса физико-химических методов исследования, из которых к наиболее информативным относится колебательная спектроскопия [9].

Важным фактором влияния на динамику развития реакции Майяра является характер среды [10, 11], в частности показано, что варьирование состава модельного растворителя в системах вода–глицерин и вода–этанол приводит к изменению термодинамических и кинетических параметров взаимодействия, при этом структурных корреляций между количественными параметрами реакций и строением интермедиатов предложено не было. Описанный экспериментальный эффект можно связать с изменением полярности растворителя, способствующего стабилизации определенных состояний реакционной системы. Данное обстоятельство предполагает дальнейшее изучение и совершенствование теоретических представлений о влиянии состава среды на развитие реакций неферментативного окрашивания, что позволит оптимизировать параметры пищевых технологий, связанных с высокотемпературной обработкой сырья. Цель данной работы – изучение влияния природы растворителя на образование углевод-аминных молекулярных конъюгатов в системе *L*-аспарагин–*L*-арабиноза для детализации механизмов протекания начальных стадий и дальнейшего развития реакции Майяра в целом.

Объекты и методы исследований

Взаимодействие L-аспарагина с L-арабинозой изучалось в соответствии с ранее предложенной методикой [12] термостатированием эквимолярных количеств реагентов («ч.д.а.», 0,001 моль) в колбах с обратным холодильником с использованием модуля ротационного испарителя ИР-1М3 (ЛОИП, Россия) для непрерывного перемешивания в течение 1 ч при 50°С. В качестве модельных растворителей (20 мл) различной полярности использовались этанол 96% (Merck, Германия), дистиллированная вода, водно-этанольная среда (1:1). По окончании термостатирования избыток растворителя удалялся, твердая фаза высушивалась и регистрировались ИК-спектры (КВг, 1:200; background – воздух) на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 (Инфраспек, Россия) с разрешением по волновому числу 4 см-1 при 40 сканах в интервале волновых чисел 4000-400 см-1. Дополнительно определялись температуры плавления выделенных твердых фаз в запаянных капиллярах в колбах Къельдаля. Эксперименты, моделирующие протекание реакции Майяра, реализованы при температуре 90°С, при этом по окончании термостатирования (1,5 ч) отбирались пробы (5 мл) и в кварцевых кюветах (l = 1 см) регистрировались электронные спектры на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр», Россия) в интервале длин волн 350-450 нм с разрешением по длине волны 2 нм. Аналогичные испытания выполнены с другими восстанавливающими углеводами, в частности с *D*-глюкозой («х.ч.») и *D*-лактозой («ч.д.а.»), все эксперименты проводились в тройной повторности.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные о природе и характере межмолекулярных взаимодействий получены на основании сопоставления профилей колебательных спектров, полное отнесение полос которых представлено в таблице 1.

<i>L</i> -Asn [13, 14]		<i>L</i> -Ara [12, 15]		$\mathcal{V}, \mathrm{CM}^{-1}$
$\mathcal{V}, \mathbb{CM}^{-1}$	отнесение	$\mathcal{V}, \mathbb{CM}^{-1}$	отнесение	L-Asn + L -Ara
3453	$ u_{ m OH}$	3530	$ u_{ m O4H}$	3530
3383	$\mathcal{V}^{\mathrm{as}}_{\mathrm{NH2}}$	3354	$\nu_{ m O1H}$	3381
3115	v^{as}_{NH3} +	2960	$ u_{\rm C4H}$	3125
2930	$ u_{ m CH}$	2940	$\nu_{ m C2H}$	2940
2006	δ^{as}_{NH3} + τ_{NH3} +	2860	$ u_{ m C1H}$	2010
1686	$\delta_{\rm NH2(C=O)} + \delta^{\rm as}_{\rm NH3}^{+}$	1612	$\delta_{ m HOH}$	1686
1645	<i>v</i> _{C=O} (Амид I)	1474	$\delta_{\rm OCH} + \delta_{\rm CH_2}$	1645
1576	$\delta_{\rm NH2} + \nu^{\rm as}_{\rm COO}$	1377	$\delta_{\rm CH_2} + \delta_{\rm COH}$	1576
1526	δ _{NH} (Амид II)	1319	$\delta_{\rm CCH}$ + $\delta_{\rm OCH}$	1526
1433	$\nu^{s}_{COO} + \delta_{CH}$	1254	$\delta_{\rm CCH} + \delta_{\rm COH}$	1427
1406	ν _{C-N} (Амид III)	1231	$\delta_{\rm COH}$ + $\delta_{\rm CCH}$	1404
1314	$\delta_{\rm CH}$	1130	$v_{\rm CO} + v_{\rm CC} + v_{\rm CCO}$	1358, 1234
1234	$ au_{\mathrm{CH}}$	1094	$v_{\rm CC} + v_{\rm CO}$	1134
1148	$r_{ m NH2}$	1057	$\nu_{ m CO}$	1100
1100	$r_{ m NH3}{}^+$	1000	$v_{\rm CO} + \delta_{\rm CCO}$	1053
1078	$\mathcal{V}_{\mathrm{CN}}$	940	$\delta_{\rm CCH} + \nu_{\rm CO}$	1003
910	$ u_{ m CC}$	895	$v_{\rm CC} + \delta_{\rm CH}(\beta)$	943
816	$\gamma_{\rm NH2}$	841	$\delta_{COH} + \delta_{CH}(\alpha)$	893
800	γcoo⁻	783	$\tau_{\rm CO}$ + $\delta_{\rm CCH}$ + $\delta_{\rm цикл}$	843
665	Yo=c-n-c	673	$\delta_{CCO} + \tau_{CO}$	785
-		-		

Таблица 1. Спектральные характеристики исходных компонентов и их механической смеси* Table 1. Spectral characteristics of initial reagents and their mechanical mixture

*обозначения колебаний: v – валентные; δ – деформационные плоскостные, γ – деформационные внеплоскостные; τ – деформационные кругильные; r – деформационные маятниковые

Дополнительно представлены спектральные характеристики механической смеси исходных компонентов, поскольку в случае исследования относительно слабых взаимодействий функциональных групп аминокислоты и углевода необходимо надежное подтверждение отсутствия формирования связей при простом смешении компонентов, а также в ходе процедуры пробоподготовки регистрации спектров. На основании наблюдаемых эффектов смещения спектральных сигналов и изменения их интенсивности при сопоставлении спектров механической смеси и выделенных по окончании экспериментов твердых фаз формулировались выводы об участии конкретных функциональных групп в межмолекулярных взаимодействиях.

Характеристика твердых фаз, выделенных из этанольной системы

Термостатирование смеси компонентов в 96% этаноле показывает к моменту окончания процесса образование гетерогенной системы, этанол-нерастворимая и этанол-растворимая после удаления растворителя фазы были изучены отдельно. Спектры твердых фаз в сопоставлении со спектрами исходных компонентов представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Колебательные спектры исходных компонентов и твердых фаз, выделенных из этанольной (96%) среды Figure 1. Vibrational spectra of initial reagents and solid phases, isolated from ethanolic (96%) media

Сопоставление положения полос показывает, что фракция, растворимая в этаноле, представляет собой свободную арабинозу (последняя хорошо растворима в горячем спирте), что подтверждается определением температуры плавления 146,02°С, ее снижение в сравнении с литературными данными (152–160°С) может быть обусловлено связыванием некоторого количества этанола при кристаллизации. Этанол-нерастворимая фракция имеет спектральный профиль полностью идентичный свободному аспарагину, что также подтверждается оценкой температур плавления (t_{nn} 235°С).

В первом случае кристаллизация *L*-арабинозы происходит без существенных структурных изменений: полосы 1474 см⁻¹ (δ_{CH_2}) в спектрах исходного углевода и твердой фазы после удаления этанола фиксируются неизменными как по положению, так и по интенсивности, что указывает на отсутствие искажений СН-цепей (конформации циклов). Дополнительным подтверждением описанному является и сохранение положения конформационно-чувствительной полосы 783 см⁻¹ (пульсирующие колебания цикла) в спектрах обеих фаз.

Во втором случае твердая фаза структурно соответствует биполярной форме молекулы *L*-аспарагина, что подтверждается присутствием в спектре полос 3115; 2006; 1100 см⁻¹, характеризующих различные по форме колебания протонированной аминогруппы, и серии полос 1576; 1433; 800 см⁻¹, относимых к колебаниям ионизированного карбоксила (здесь и далее приведены значения волновых чисел, см⁻¹ в ИК-спектрах)



Анализ данных показывает отсутствие тенденции к образованию молекулярных сахар-аминных комплексов в этаноле, что объясняется [16] различным характером влияния взаимодействия молекул растворителя с *L*-арабинозой и цвиттер-ионными центрами *L*-аспарагина.

Общий энергетический эффект ΔH взаимодействия *L*-аспарагина в системе этанол–вода выражается согласно [16] в виде

$$\Delta H = -\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4,$$

где ΔH_1 – энтальпия ион-дипольных взаимодействий цвиттер-ионных центров аспарагина с OH-группами этанола;

 ΔH_2 – энтальпия образования водородных связей между полярными группами аспарагина и этанола;

 ΔH_3 – энтальпия гидрофобно-гидрофильных взаимодействий неполярных и полярных фрагментов (аспарагина и этанола или этанола и аспарагина);

 ΔH_4 – энтальпия гидрофобно-гидрофобных взаимодействий неполярных фрагментов.

Можно предположить, что отсутствие конъюгации *L*-аспарагина с *L*-арабинозой объясняется более интенсивным взаимодействием молекул углевода и аминокислоты с молекулами этанола, из чего следует, что уменьшение доли этанола в смешанном растворителе должно приводить к усилению углевод-аминного комплексообразования.

Характеристика твердой фазы, выделенной из водно-этанольной системы

В системе вода–этанол (1:1) взаимодействие протекает в гомогенной среде, при этом кристаллизующаяся из раствора твердая фаза не имеет в спектре изменений в сравнении со спектром механической смеси (Asn + Ara) исходных компонентов (рисунок 2).



Рисунок 2 – Колебательные спектры исходных компонентов и твердой фазы, выделенной из водно-этанольной среды

Figure 2. Vibrational spectra of initial reagents and solid phase, isolated from aqueous-ethanolic media

Профили спектров смеси Asn + Ara и выделенной твердой фазы остаются одинаковыми как по положению полос, так и по их интенсивности, оценка температур плавления показывает значение 109,37°C. Температура плавления механической смеси компонентов несколько ниже ($t_{пл}^{Ara-Asn} = 108,48^{\circ}$ C), что может указывать на дополнительное межмолекулярное связывание компонентов.

Положение полос, относимых к структурным фрагментам *L*-арабинозы, определяющим ее преимущественную ${}^{4}C_{1}$ -конформацию ($v_{OH} - 3530, 3354 \text{ см}^{-1}$; $v_{CH} - 960, 2940, 2860 \text{ см}^{-1}$), остается неизменным, что предполагает отсуствие в условиях эксперимента равновесий, приводящих к изомеризации углевода. β -аномерная форма пиранозного кольца *L*-арабинозы в растворах подтверждается литературными данными [5, 11] по отсутствию полосы 842 см⁻¹; при этом в спектрах твердых фаз фиксируются сигналы 895 ± 2 и 841 ± 2 см⁻¹, относимые к β - и α -аномерам соотвественно



Увеличение полярности растворителя приводит к гомогенизации процесса, при этом доля этанола (более сильного основания, чем вода) в растворителе остается существенной и эффекты блокировки цвиттер-ионных центров *L*-аспарагина не позволяют формироваться устойчивым межмолекулярным связям с молекулами *L*-арабинозы.

Характеристика твердой фазы, выделенной из водной системы

Взаимодействие в водной фазе протекает так же, как гомогенная коньюгация, кристаллизующаяся твердая фаза имеет температуру плавления 109,63°С, что несколько выше аналогичных значений описанных систем.

Наиболее существенные изменения в спектральных профилях проявляются для твердой фазы, выделенной из водной системы (рисунок 3). В частности, наблюдается депрессия интенсивности полос 2006 и 3115 см⁻¹, что указвывает на связывание NH₃⁺-группы *L*-аспарагина и подтверждает описанное выше влияние участия цвиттер-ионной формы в образовании молекулярных комплексов.



Рисунок 3 – Колебательные спектры исходных компонентов и твердой фазы, выделенной из водной среды Figure 3. Vibrational spectra of initial reagents and solid phase, isolated from aqueous media Участие *L*-арабинозы в образовании комплексов с *L*-аспарагином посредством $NH_3^+\cdots OH(C_1)$ взаимодействий подтверждается нивелированием полосы 3354 см⁻¹ (и смещением ее к значениям 3335 см⁻¹) и обусловлено наиболее значительным по величине отрицательным зарядом на атоме кислорода арабинозы, связанного с аномерным C₁-центром. Кроме того, полосы, относимые к колебаниям эндоциклических фрагментов C-O + C-C, претерпевают смещения:

1000 (Ara) [1103 (Ara+Asn)] \rightarrow 988 (Ara–Asn) cm⁻¹;

 $1057 (Ara) [1053 (Ara+Asn)] \rightarrow 1045 (Ara-Asn) \text{ cm}^{-1}.$

Таким образом, водная фаза способствует наиболее эффективному связыванию компонентов исследуемой двойной системы с участием NH_3^+ -групп *L*-аспарагина и C_1 -OH (β -аномер) и C-O-C (α -номер)-фрагментов *L*-арабинозы; последнее следует из литературных данных по стереохимии комплексов арабинозы [4]:



Полученные данные о характере взаимодействия *L*-аспрагина и *L*-арабинозы позволяют детализировать механизмы начальных стадий реакции Майяра с их участием.

Сопоставление динамики процессов после термостатитрования исследуемых двойных систем (рисунок 4) в соотвествующих растворителях (90°С; 1,5 ч) показывает максимальную интенсивность развития реакции Майяра, оцениваемую по значениям оптической плотности A_{420} [11], для этанольной системы. Более низкие значения A_{420} характерны для реакций неферментативного окрашивания в водно-этанольной среде, для водного раствора окрашивание практически не наблюдается. Можно предположить, что одной из причин, обуславливающих наблюдаемые эффекты растворителей, является более интенсивное взаимодействие компонентов в водной среде, приводящее к образованию молекулярного комплекса. В этом случае процессы переноса и таутомерии оказываются заторможенными, с уменьшением интенсивности углевод-аминных взаимодействий реакции неферментативного окрашивания изываются.



Рисунок 4 – Фрагменты электронных спектров реакционных систем Ara + Asn в различных средах (90°С, 1,5 ч) Figure 4. Fragments of UV-Vis-spectra of Ara + Asn – reactive systems in various media (90°С, 1,5 h)

Таким образом, торможение развития реакции Майяра с участием молекулярного комплекса *L*-asn-*L*-ara может быть объяснено следующим образом. Образование основания Шиффа, вероятно, начинается с переноса протона с NH₃⁺-группы Asn на аномерный атом кислорода Ara, при этом молекула углевода рециклизуется. Последуюшая дегидратация приводит к образованию основания Шиффа, трансформирующегося впоследствии в окрашенные продукты реакции Майяра [7]



Логично также предположить, что молекулярный комплекс дополнительно связывает молекулы углевода, препятствуя их переходу в ациклическую форму



Анализ полученных результатов подтверждает описанные нами ранее эффекты ускорения процессов неферментативного окрашивания в неводных средах низкой полярности [11, 12] в процессах с участием восстанавливающих моно- и дисахаридов, что закономерно связывали с увеличением содержания открытых форм углеводов в этанольных растворах. Таким образом, данные исследований позволяют предположить общность эффекта конъюгации α-аминокислот с редуцирующими сахарами на начальных этапах реакции Майяра, что подтверждается аналогичными экспериментами с другими восстанавливающими сахарами – *D*-глюкозой (Glc) и *D*-лактозой (Lac) (таблица 2).

Таблица 2. Значения оптической плотности реакционных систем при λ = 420 нм Table 2. Reaction systems optical density values at λ = 420 nm

Система/Среда	Ara	Glc	Lac
вода	1.10-3	5.10-4	1.10-4
вода-этанол	0,105	0,081	3.10-3
этанол	0,264	0,190	0,050

Заключение

Предложен подход к изучению механизма реакции Майяра, основанный на изучении молекулярной конъюгации компонентов на начальных стадиях сахар-аминных взаимодействий. Исследования, проведенные на модельной системе L-аспарагин–L-арабиноза в водной, водно-этанольной и этанольной средах показывают, что конъюгация аминокислоты с углеводом при 50°С в течение 1 ч с образованием молекулярного комплекса реализуется только в водной среде; в менее полярных средах (вода-этанол, этанол) образование молекулярных комплексов подавляется. Этот эффект, вероятно, обуславливается большей полярностью воды как реакционной среды (в сравнении с этанолом), что способствует интенсификации межмолекулярных взаимодействий с участием ионных форм аспарагина. Моделирование реакции Майяра в системах аминокислота-углевод-растворитель того же состава показывает увеличение значений оптической плотности исследуемых растворов при 420 нм (нарастание окрашивания) в ряду вода – вода-этанол – этанол. На основании полученных данных сделан вывод о стабилизации реакционной системы образующимся в водной среде молекулярным комплексом, что препятствует развитию реакции Майяра и образованию окрашенных продуктов. Анализ ИК-спектров выделенного сахар-аминного комплекса показал участие в конъюгации NH₃+-групп аспарагина и С₁-OH-аномерного центра арабинозы, что позволило предположить и подтвердить экспериментально универсальность эффекта молекулярного комплексообразования α-аминокислот с восстанавливающими сахарами (глюкозой, лактозой) на начальных этапах реакции Майяра.

Дальнейшие исследования в направлении выделения и изучения строения интермедиатов (в частности, оснований Шиффа) позволят детализировать механизмы трансформации молекулярных комплексов в промежуточные и конечные продукты реакций неферментативного окрашивания.

Литература

- 1. *Скидан И.Н., Проссер К., Захарова И.Н.* Реакция Майяра важный фактор безопасности и качества детской адаптированной смеси // Российский вестник перинатологии и педиатрии. 2018. Т. 63. № 4. С. 30–42. DOI: 10.21508/1027-4065-2018-63-4-30-42
- 2. *Кобелькова М.С., Коростелева М.М., Кобелькова И.В.* Прикладные аспекты использования продуктов реакции Майяра при разработке специализированных пищевых продуктов питания для спортсменов // Пищевые системы. 2021. Т. 4. № 3. С. 137–141. DOI: 10/21323/2618-9771-2021-4-3s-137-141
- 3. Alizadeh A.M., Mohammadi M., Hashemfour-baltork F., Shahidi F. Process-induced toxicants in food: an overview on structures, formation pathways, sensory properties, safety and health implications. *Food Production*, *Processes and Nutrition*. 2025, V. 7, article 7. DOI: 10.1186/s43014-023-00295-9
- 4. Bork L.V., Proksch N., Stobernack T., Rohn S., Kanzler C. Influence of hydroxycinnamic acids on the Maillard reaction of arabinose and galactose beyond carbonyl-trapping. *J Agric Food Chem*. 2024, V. 72, Is. 28, pp. 15933–15947. DOI: 10.1021/asc.jafc.4c02959
- 5. Jiang Y., Xue J., Wen X. et al. Sugar-metal ion interactions: The coordination behavior of cesium ion with lactose, *D*-arabinose and *L*-arabinose. *J Mol Struct*. 2016, V. 1109, pp. 179–191. DOI: 10.1016/j.molstruct.2016.01.005
- 6. *Хачатурян Э.Е., Гвасалия Г.С., Якименко Т.П.* Двести составляющих реакции меланоидинообразования // Современная наука и инновации. 2014. № 4. С. 22–32.
- Xiang Q., Feng T., Su Q., Yao L. Response surface methodology for optimization of *L*-arabinose/glycine Maillard reaction through microwave heating. *Journal of Food Quality*. 2022, V. 2022, Is. 1, article 1535296. DOI: 10.1155/2022/1535296
- 8. Song Y., Yang S., Li J. Effect of Maillard reaction conditions on the solubility and molecular properties of wheat gluten-maltose conjugates. *Food Sci Nutr.* 2020, V. 8, pp. 5898–5906. DOI: 10.1002/fsn3.1869
- 9. Kouderis C., Tsigoias S., Siafarika P. et al. Kinetic and structural insights into β -cyclodextrin complexation of asparagine enantiomers: an experimental and theoretical study. *Molecules*. 2025, V. 30, article 523. DOI: 10.3390/molecules30030523
- 10. Hedegaard R.V., Frandsen H., Granby K., Apostolopoulou A., Skibsted L.H. Model studies on acrylamide generation from glucose/asparagine in aqueous glycerol. *J Agric Food Chem.* 2007, V. 55, Is. 2, pp. 486–492. DOI: 10.1021/jf0624300
- 11. *Черепанов И.С., Абдуллина Г.М.* Изучение диализуемых меланоидиновых фракций водно-этанольных систем *D*-лактоза – ариламин // Известия вузов: Прикладная химия и Биотехнология. 2017. Т. 7, № 2. С. 181–184. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-181-184
- 12. *Черепанов И.С.* Карамелизация *L*-арабинозы в присутствии *L*-аскорбиновой кислоты в этанольной среде // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2021. № 3. С. 23–29. DOI: 10.17586/2310-1164-2021-14-3-23-29
- 13. Dinesh Raja M., Arulmozhi S., Madhavan J. Vibrational spectra investigation of nonlinear optical *L*-asparagine *L*-tartaric acid: A combination of experimental and theoretical study. *Sciencia Acta Xaveriana*. 2013, V. 4, no. 1, pp. 87–90.
- 14. Sylvestre S., Sebastian S., Edwin S. et al. Vibrational spectra (FT-IR and FT-Raman), molecular structure, natural bond orbital, and TD-DFT analysis of *L*-Asparagine Monohydrate by Density Functional Theory approach. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2014, V. 133, pp. 190–200. DOI: 10.1016/j.saa.2014.05.040
- 15. Rosenberg M., Lansky S., Shoham Y., Shoham G. Spectroscopic FTIR and NMR study of the interaction of sugars with proteins. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2019, V. 222, article 116861. DOI: 10.1016/j.saa.2019.02.085
- 16. Mezhevoi I.N., Badelin V.G. Enthalpy characteristics of solution of *L*-cysteine and *L*-asparagine in water-ethanol mixtures at 298.15 K. *Russian Journal General Chemistry*. 2008, V. 78, no. 4, pp. 597–601. DOI: 10.1134/S1070363208040142

References

- 1. Skidan I.N., Prosser K., Zakharova I.N. Maillard reaction an important factor of the safety and quality of infant formula. *Russian Bulletin of Perinatology and Pediatrics*. 2018, V. 63, no. 4, pp. 30–42. DOI: 10.21508/1027-4065-2018-63-4-30-42. (*In Russian*)
- 2. Kobel'kova M.S., Korosteleva M.M., Kobel'kova I.V. Applied aspects of the use of Maillard reaction products in the development of specialized food products for athletes nutrition. *Food Systems*. 2021, V. 4, no. 3, pp. 137–141. DOI: 10/21323/2618-9771-2021-4-3s-137-141. (*In Russian*)
- 3. Alizadeh A.M., Mohammadi M., Hashemfour-baltork F., Shahidi F. Process-induced toxicants in food: an overview on structures, formation pathways, sensory properties, safety and health implications. *Food Production, Processes and Nutrition*. 2025, V. 7, article 7. DOI: 10.1186/s43014-023-00295-9

- 4. Bork L.V., Proksch N., Stobernack T., Rohn S., Kanzler C. Influence of hydroxycinnamic acids on the Maillard reaction of arabinose and galactose beyond carbonyl-trapping. *J Agric Food Chem.* 2024, V. 72, Is. 28, pp. 15933–15947. DOI: 10.1021/asc.jafc.4c02959
- 5. Jiang Y., Xue J., Wen X. et al. Sugar-metal ion interactions: The coordination behavior of cesium ion with lactose, *D*-arabinose and *L*-arabinose. *J Mol Struct*. 2016, V. 1109, pp. 179–191. DOI: 10.1016/j.molstruct.2016.01.005
- 6. Khachaturian E.E., Gvasaliya G.S., Yakimenko T.P. Two hundred components of melanoidin formation. *Modern Science and Innovations*. 2014, no. 4, pp. 22–32. (*In Russian*)
- Xiang Q., Feng T., Su Q., Yao L. Response surface methodology for optimization of *L*-arabinose/glycine Maillard reaction through microwave heating. *Journal of Food Quality*. 2022, V. 2022, Is. 1, article 1535296. DOI: 10.1155/2022/1535296
- 8. Song Y., Yang S., Li J. Effect of Maillard reaction conditions on the solubility and molecular properties of wheat gluten-maltose conjugates. *Food Sci Nutr.* 2020, V. 8, pp. 5898–5906. DOI: 10.1002/fsn3.1869
- 9. Kouderis C., Tsigoias S., Siafarika P. et al. Kinetic and structural insights into β -cyclodextrin complexation of asparagine enantiomers: an experimental and theoretical study. *Molecules*. 2025, V. 30, article 523. DOI: 10.3390/molecules30030523
- Hedegaard R.V., Frandsen H., Granby K., Apostolopoulou A., Skibsted L.H. Model studies on acrylamide generation from glucose/asparagine in aqueous glycerol. *J Agric Food Chem.* 2007, V. 55, Is. 2, pp. 486–492. DOI: 10.1021/jf0624300
- 11. Cherepanov I.S., Abdullina G.M. Study of dialyzable melanoidin fractions in aqueuos-ethanolic D-lactose aryl amine systems. *Proceedings of Universities*. *Applied Chemistry and Biotechnology*. 2017, V. 7, no. 2, pp. 181–184. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-181-184. (*In Russian*)
- 12. Cherepanov I.S. Caramelization of *L*-arabinose in the presents of ascorbic acid in ethanolic media. *Processes and Food Production Equipment*. 2021, no. 3, pp. 23–29. DOI: 10.17586/2310-1164-2021-14-3-23-29. (*In Russian*)
- 13. Dinesh Raja M., Arulmozhi S., Madhavan J. Vibrational spectra investigation of nonlinear optical *L*-asparagine *L*-tartaric acid: A combination of experimental and theoretical study. *Sciencia Acta Xaveriana*. 2013, V. 4, no. 1, pp. 87–90.
- 14. Sylvestre S., Sebastian S., Edwin S. et al. Vibrational spectra (FT-IR and FT-Raman), molecular structure, natural bond orbital, and TD-DFT analysis of *L*-Asparagine Monohydrate by Density Functional Theory approach. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2014, V. 133, pp. 190–200. DOI: 10.1016/j.saa.2014.05.040
- 15. Rosenberg M., Lansky S., Shoham Y., Shoham G. Spectroscopic FTIR and NMR study of the interaction of sugars with proteins. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2019, V. 222, article 116861. DOI: 10.1016/j.saa.2019.02.085
- Mezhevoi I.N., Badelin V.G. Enthalpy characteristics of solution of *L*-cysteine and *L*-asparagine in water-ethanol mixtures at 298.15 K. *Russian Journal General Chemistry*. 2008, V. 78, no. 4, pp. 597–601. DOI: 10.1134/S1070363208040142

Информация об авторах

Игорь Сергеевич Черепанов – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии Мария Валерьевна Шилова – студентка направления «Химия» Дарья Александровна Тарасова, ассистент Алина Игоревна Егорова, ассистент

Information about the authors

Igor S. Cherepanov, Ph.D. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor of Department of the Fundamental and Applied Chemistry Mariya V. Shilova, Chemistry Student Dar'ya A. Tarasova, Aassistant Alina I. Egorova, Assistant

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflicts of interests

Статья поступила в редакцию 24.04.2025 Одобрена после рецензирования 15.05.2025 Принята к публикации 26.05.2025 The article was submitted 24.04.2025 Approved after reviewing 15.05.2025 Accepted for publication 26.05.2025