

Процессы *O*-гликозирования при карамелизации *D*-глюкозы и *D*-галактозы в этанольных средах

И.С. ЧЕРЕПАНОВ, канд. хим. наук, доцент кафедры ФигХ ИЕН УдГУ (e-mail: cherchem@mail.ru)
ФБГОУ ВО «Удмуртский государственный университет»

Введение

Проблема строения продуктов деструкции углеводов неоднократно освещалась в научной литературе [1, 2, 9], интерес к изучению структуры карамелей остаётся высоким и в настоящее время [2], поскольку последние важны не только как полупродукты пищевой промышленности, но и обладают существенной биологической активностью [3].

Процессы в растворах в отличие от «сухой» карамелизации [2] протекают в более сложных по составу средах, тем не менее реакции в жидкой фазе идут в более мягких температурных условиях, что предполагает меньшее количество летучих продуктов распада [9]. В связи с этим применение варьируемых по содержанию компонентов реакционных сред открывает широкие возможности для получения физиологически активных целевых продуктов [2, 3, 9]. В то же время все имеющиеся в литературе немногочисленные данные относятся к процессам в водных системах при концентрации щёлочи, превышающей содержание исходного углевода в растворе. Целью настоящего исследования являлась детализация механизмов образования и структуры продуктов карамелизации *D*-глюкозы и *D*-галактозы в этанольных средах в присутствии малых количеств щёлочи.

Материалы и методы исследований

В работе использовались реактивы марки «ч.д.а», целевые продукты синтезировались термостатированием (90 °С) водно-этанольных растворов (90 % EtOH), содержащих 0,002 моль углевода в 25 мл растворителя в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ моль NaOH в колбах с обратным холодильником в течение заданного времени. Выделение вязких окрашенных продуктов проводилось удалением растворителя при пониженном давлении; колебательные спектры высушенных веществ снимались в таблетках бромида калия на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 (ООО «Инфраспек», Санкт-Петербург, Россия), спектры обрабатывались в программе FSрес. Диализ растворов по окончании термостатирования проводился в течение 48 часов в свободный от реагентов растворитель.

Обсуждение результатов

Ранее нами была изучена динамика карамелизации моносахаридов в описанных условиях [1], при этом детальный анализ колебательных спектров в ряде областей проведён не был в связи с их слабой разрешённостью. Такой областью является частотный интервал 900–1100 см^{-1} , отвечающий колебаниям главным образом типа $\nu^{\text{ас}}_{\text{CO}}$ и $\nu^{\text{ас}}_{\text{COC}}$ [7, 9]. Применение для анализа структурных особенностей производной ИК-Фурье спектроскопии позволяет сделать ряд полезных выводов относительно строения карамелей [4]. На рис. 1 и 2 представлены вторые производные спектральных полос продуктов карамелизации, полученных при разной продолжительности термостатирования растворов. Область спектров 940–990 см^{-1} исходных углеводов не содержит подобных комбинаций чётких полос, в связи с чем регистрируемые сигналы в данном интервале могут быть отнесены к С-О-С и С-С-О-фрагментам, в том числе гликозидных структур [7].

По мере увеличения продолжительности термостатирования профиль спектра несколько меняется, появляются дополнительные полосы (985, 990, 996 см^{-1} , см. рис. 2), что может свидетельствовать об усложнении структуры, в том числе посредством гликозирования. Это вполне справедливо для процессов,



Рис. 1. Вторые производные ИК-Фурье спектров продуктов карамелизации в области 900–1000 см^{-1} : 1 – *D*-глюкозы; 2 – *D*-галактозы ($t = 60$ мин)

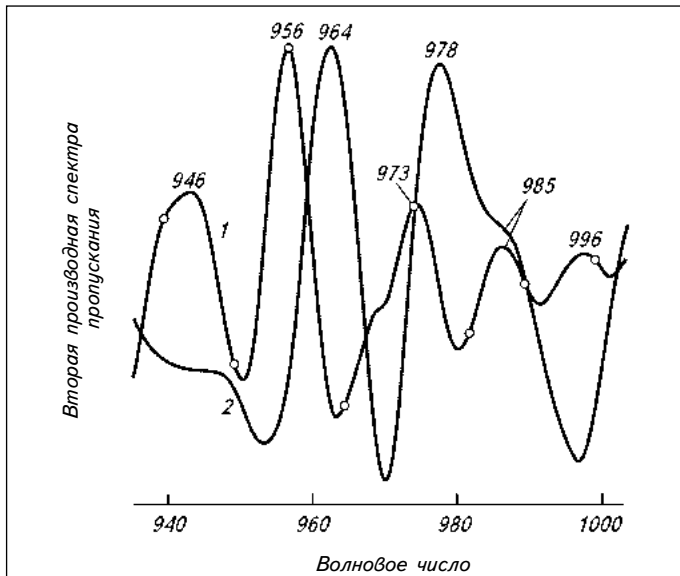


Рис. 2. Вторые производные ИК-Фурье спектров продуктов карамелизации в области 940–1000 см⁻¹: 1 – D-галактозы; 2 – D-глюкозы (t = 90 мин)

протекающих в выбранных условиях эксперимента: достаточно высокое содержание углевода в растворе при незначительной концентрации щёлочи способствует образованию структур более высокой молекулярной массы при снижении процента распада молекулы углевода [9].

В частотном диапазоне 900–1000 см⁻¹ обычно наблюдаются полосы внеплоскостных деформационных колебаний С-Н-связей алкеновых фрагментов. Число и положение полос в этом случае зависит от конфигурации и протяжённости сопряжённой системы, и поскольку структура карамелей включает полиеновые фрагменты [9], необходимо учесть появление полос $\gamma_{\text{C-H}}$ в данной области. Сопряжённые транс-полиены имеют в спектрах одиночные сигналы при 990–998 см⁻¹, и, таким образом, основная часть рассматриваемого диапазона остаётся свободной от полос колебаний хромофорных фрагментов структуры карамелей, при этом, разумеется, не исключены трудноразделимые составные полосы, относящиеся к нескольким элементам структуры.

Для подтверждения высказанных предположений была дополнительно исследована область 700–820 см⁻¹ (рис. 3, 4), анализ спектров в которой показывает кроме характерных для свободных углеводов полос [7] дополнительные сигналы, при этом пики в области 710–720 см⁻¹, а также при 790 см⁻¹ могут отвечать ангидробициклическим фрагментам ($\delta_{\text{C-H}}$) [4].

При этом большое число сигналов в обоих частотных диапазонах позволяет предположить образование нерегулярных С₁-О₁-С_x'-структур.

Образование гликозидных связей обсуждается авторами [2], масс-спектрометрически исследовавших

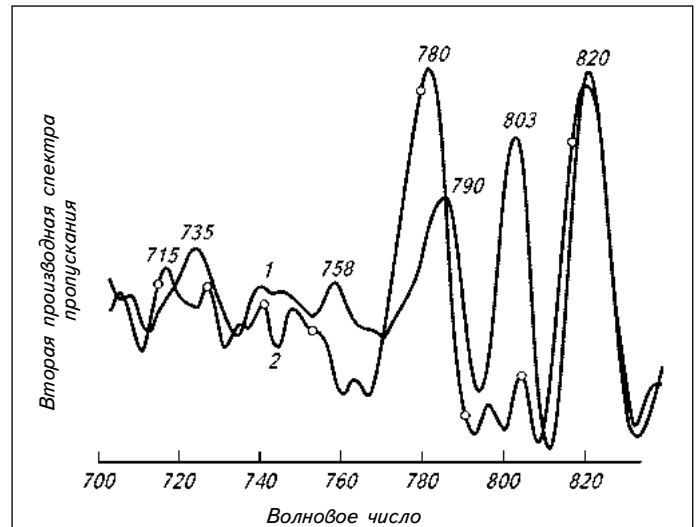


Рис. 3. Вторые производные ИК-Фурье спектров продуктов карамелизации в области 700–820 см⁻¹: 1 – D-галактозы; 2 – D-глюкозы (t = 60 мин)

структуру продуктов «сухой» карамелизации моносахаридов. Образование С-О-С-фрагментов в общем и гликозилирование в частности при проведении процессов в растворах не обсуждались.

Как известно, образование O-гликозидов наиболее характерно для кислотных сред [9], кроме того, установленным экспериментальным фактом является существенное снижение рН в процессе нагревания углеводов в небуферированных средах в присутствии щелочей. Последнее можно объяснить образованием продуктов кислотного характера при распаде и окислении кислородом ионизированных

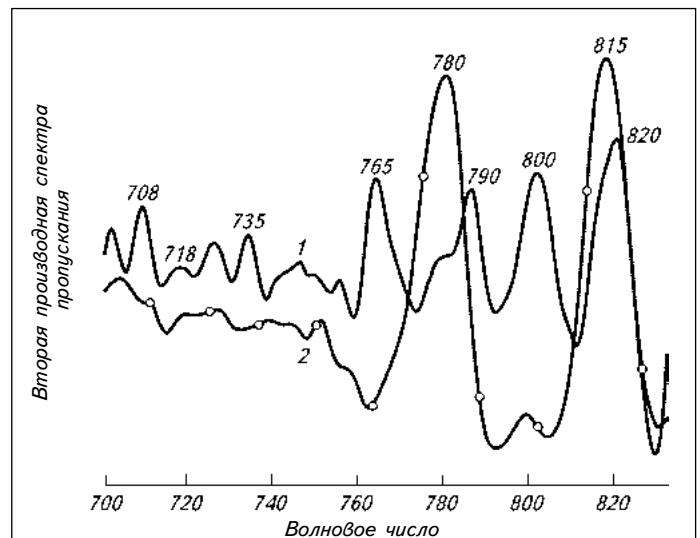


Рис. 4. Вторые производные ИК-Фурье спектров продуктов карамелизации в области 700–820 см⁻¹: 1 – D-галактозы; 2 – D-глюкозы (t = 90 мин)

под действием щёлочи фенольных форм углеводов. В этих условиях становится возможным нуклеофильное замещение гликозидного гидроксила при протонной активации как под действием ионов водорода кислотных продуктов, так и, по мнению авторов [5], при образовании водородных связей с фрагментами соседних молекул. В качестве интермедиатов предполагаются оксокатионы [5], тем не менее не исключено, и даже более вероятно протекание процессов через образование ионных пар [8], либо по синхронному механизму, что ещё предстоит изучить в деталях.

Анализ спектров недиализуемых продуктов карамелизации в тех же частотных интервалах (рис. 5, 6) не показывает их существенного отличия от спектров полных реакционных систем.

В частности, сохраняется практически неизменной гликозидная полоса в области $960\text{--}965\text{ см}^{-1}$; полосы 945 , 990 см^{-1} (продукт на основе галактозы) и 946 , 978 см^{-1} (продукт на основе глюкозы) также остаются в спектрах недиализуемых продуктов, при этом в спектре галактозной карамели исчезает чёткий пик при 996 см^{-1} .

В области $700\text{--}820\text{ см}^{-1}$ в спектрах недиализуемых продуктов остаются «углеводные» полосы $780\text{--}805$ и $\sim 820\text{ см}^{-1}$, тонкая структура в интервале $700\text{--}740\text{ см}^{-1}$ для продукта на основе галактозы сглаживается. Вполне вероятно, что тонкие эффекты, связанные с изменением профиля спектров в рассматриваемых частотных диапазонах, обусловлены образованием в процессе карамелизации гликозидных структур различной молекулярной массы, в том числе с участием

растворителя, а также псевдоолигомерных структур. Слабые различия в спектрах продуктов полных реакционных систем и недиализуемых фракций позволяют предположить несущественное изменение структуры в процессе диализа.

Таким образом, на основании анализа дифференциальных ИК-Фурье спектров в «аномерной» области и области «кристалличности» показано образование $C_1\text{-O}_1\text{-C}_x'$ -связей в продуктах карамелизации моносахаридов в сравнительно мягких условиях, обеспечиваемых смешанными водно-этанольными средами и иницирующим действием малых количеств щёлочи. Наличие в структуре карамелей связанных углеводных остатков в сочетании с непередельными фрагментами предполагает выделенные продукты перспективными в качестве доступных антиоксидантных композиций [3, 6], что делает практически значимым дальнейшие исследования в части оптимизации методик синтеза и выделения целевых продуктов с заданными свойствами.

Список литературы

1. Черепанов, И.С. Динамика процессов и структура продуктов карамелизации альдогексоз в щелочных водно-этанольных средах / И.С. Черепанов, О.О. Боталова // Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов. — 2018. — Т. 48, № 1. — С. 35–39.
2. Golon, A. Characterization of «caramel-type» thermal decomposition products of selected monosaccharides including fructose, mannose, galactose, arabinose and ribose by advanced electrospray ionization mass spectrometry methods / A. Golon, N. Kuhnert // Food & Function. — 2013. — Vol. 4. — P. 1040–1050.

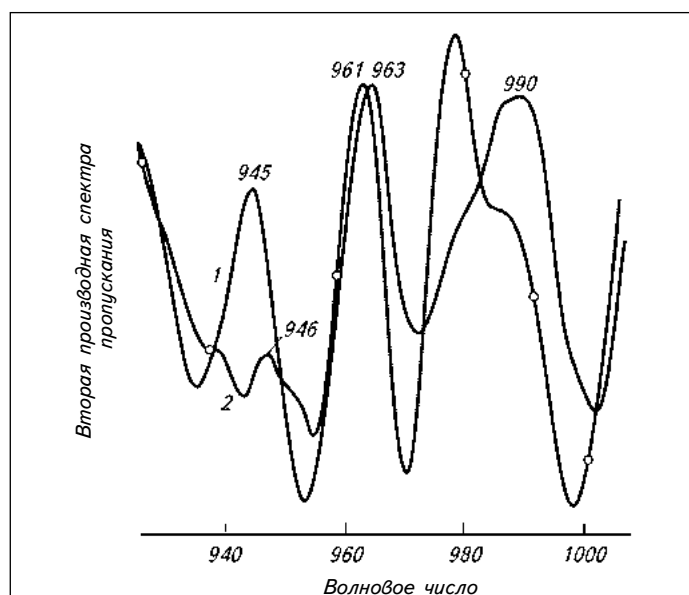


Рис. 5. Вторые производные ИК-Фурье спектров недиализуемых продуктов карамелизации в области $920\text{--}1000\text{ см}^{-1}$: 1 — D-галактозы; 2 — D-глюкозы

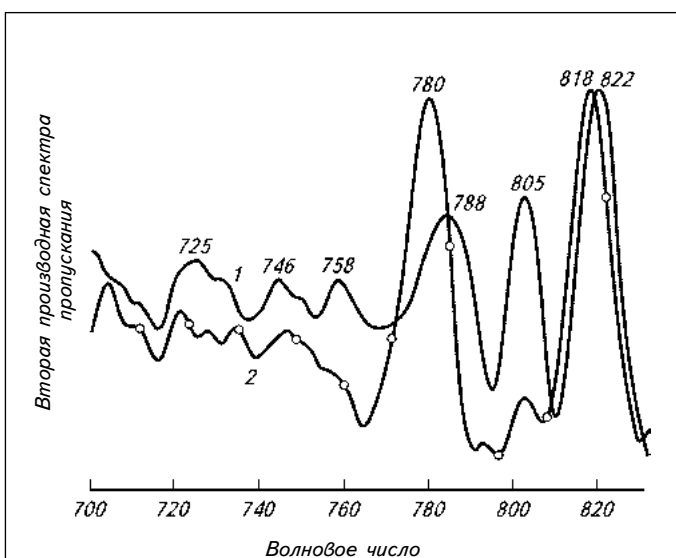


Рис. 6. Вторые производные ИК-Фурье спектров недиализуемых продуктов карамелизации в области $700\text{--}820\text{ см}^{-1}$: 1 — D-галактозы; 2 — D-глюкозы

ДЕКСТРАНАЗА 2F

ЗАЛОГ УСПЕХА СОВРЕМЕННОГО
САХАРОПРОИЗВОДИТЕЛЯ

Декстраназа 2F производства компании
Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation позволяет:

- снизить вязкость раствора;
- повысить скорость кристаллизации конечного продукта за счёт разрушения структуры декстрана;
- предотвратить засорение фильтров и вентилях трубопровода;
- облегчить сепарирование на центрифуге;
- экономить энергетические и временные затраты;
- улучшить характеристики патоки.

Импортер – АО «Каваками Паркер»
Тел.: +7 (495) 933-86-08
Факс: +7 (495) 626-51-59
Адрес: 119180, г. Москва,
Большая Якиманка, д. 31, пом. 1,1А, офис 401

Дистрибьютер –
ООО «Волгоградское производственное
объединение «Волгохимнефть»
Тел.: +7 (84477) 6-91-46, 6-91-52
e-mail: vhn@vhn.ru www.vhn.ru

3. Haghparast, S. A comparative study on antioxidative properties of carameled reducing sugars; inhibitory effect on lipid oxidative and sensory improvement of glucose carameled products in shrimp flesh / S. Haghparast, B. Shabanpour, H. Kashiri // J. Agr. Sci. Tech. – 2013. – Vol. 15. – P. 87–99.

4. Matsuhiro, B. Second derivative Fourier transform infrared spectra of seaweed galactans / B. Matsuhiro, P. Rivas // J. Appl. Phicol. – 1993. – Vol. 5. – P. 45–51.

5. Matsuoka, S. Retro-aldol-type fragmentation of reducing sugars preferentially occurring in polyether at high temperature: role of the ether oxygen as a base catalyst / S. Matsuoka, H. Kawamoto, S. Saka // J. Anal. Appl. Pyrol. – 2012. – Vol. 93. – P. 24–32.

6. Morelli, R. Fenton-dependent damage to carbohydrates: free radical scavenging activity of some simple sugars / R. Morelli, S. Russo-Volpe, N. Bruno // J. Agric. Food Chem. – 2003. – Vol. 51. – P. 7418–7425.

7. Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates. A review / E. Wiercigroch, E. Szafraniec, K. Czamara, M. Pacia, K. Majzner et al // Spectrochem. Acta Part A. – 2017. – Vol. 185. – P. 317–335.

8. The influence of acceptor nucleophilicity on the glycosylation reaction mechanism / S. van der Vorm, T. Hansen, H. Overkleeft, A. van der Marel, J. Codee // Chem. Sci. – 2017. – Vol. 8. – P. 1867–1875.

9. Tomasik, P. The thermal decomposition of carbohydrates. Part I. The decomposition of mono-, di-, and oligo-saccharides / P. Tomasik, M. Pakasinski, S. Wiejak // Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. – 1989. – Vol. 47. – P. 203–278.

Аннотация. В статье представлены результаты исследования особенностей процессов карамелизации *D*-галактозы и *D*-глюкозы в смешанных водно-этанольных средах.

Данные производной ИК-Фурье спектроскопии в области ниже 1000 см⁻¹ свидетельствуют о наличии в структуре карамелей нерегулярных внутри- и межмолекулярных С-О-С-связей, образование которых, вероятно, протекает по механизму замещения. Полученные карамелизованные продукты перспективны в качестве доступных синтетических антиоксидантов.

Ключевые слова: *D*-глюкоза, *D*-галактоза, гликозидные связи, карамелизация, механизмы, ИК-Фурье спектроскопия
Summary. Results of study of *D*-glucose and *D*-galactose caramelization features in mixed aqueous-ethanolic media are presented. Based on analysis of derivative IR-Fourier spectroscopy data in area of lower than 1000 cm⁻¹, the presence of non-regular intra- and intermolecular C-O-C-bonds in caramel structure, which are formed possibly by the substitution mechanism, is shown. Caramelized products isolated are perspective as accessible synthetic antioxidants.

Key words: *D*-glucose, *D*-galactose, glycoside bonds, caramelization, mechanisms, IR-Fourier spectroscopy