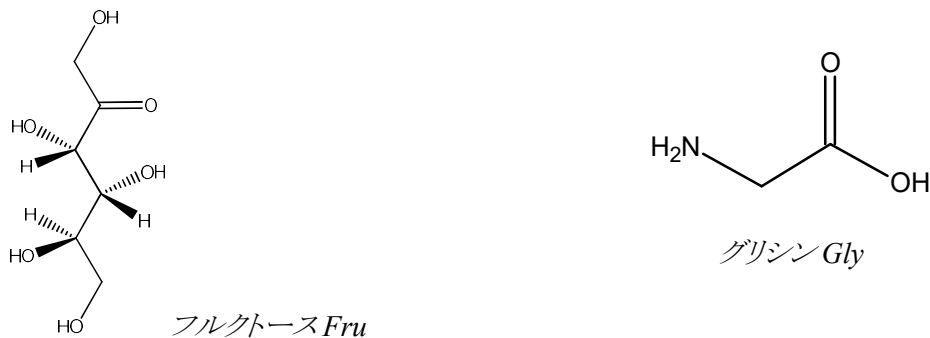


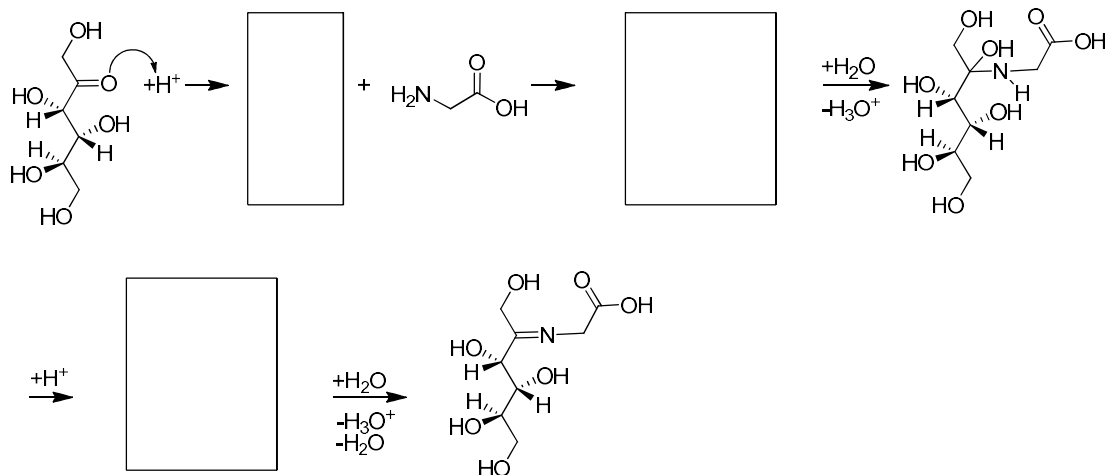
## 問題 18 メイラード反応の速度論

メイラード(Maillard)反応はアミノ酸と還元糖の化学反応である。この反応は酵素触媒がなくても進行し、褐色の分子(メラノイジン高分子と呼ばれる)が生成する。複雑な反応機構であり、複数の反応経路があるため、この他にも多くの生成物ができる。これらの副生成物によって反応系の味や匂いは著しく豊かになる。

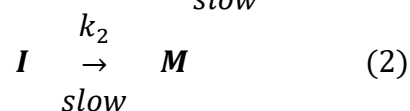
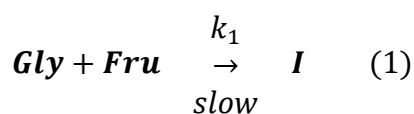
メイラード反応は 1912 年に、フランスの化学者ルイ・カミーユ・マヤール (Louis-Camille Maillard) によりはじめて報告された (L. C. Maillard, *Compt. Rend.*, 1912)。この反応は肉、パン、コーヒーなどを焼いたり炒ったりするときに観測される (S. Martins *et al.*, *Trends in Food Science & Technology*, 2001)。はじめてのメイラード反応は、アミノ酸であるグリシン ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ) と還元性を持つ糖のフルクトース ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) との反応がモデルケースとして取り上げられた。



1. フルクトースとグリシンの反応の反応機構を以下に示す。空欄に入る構造式を書け。なお、反応は酸性条件下で進行し、イミンが生成する。

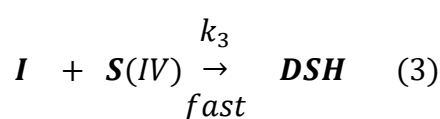


メラノイジンが生成する反応として、以下の反応機構が提案されている(S. Mundt *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2003):



図中の **Gly** はグリシンを、**Fru** はフルクトースを、**I** は未知の中間体を、**M** は生成物のメラノイジンを表す。

ステップ (1) はグリシン **Gly** について 0 次、ステップ (2) は中間体 **I** について 1 次であることが、以前に行われた速度論についての研究からわかっている。そこで、ここではステップ (1) でのフルクトース **Fru** の反応次数 ( $\alpha$  とする) と、反応速度定数  $k_1$  と  $k_2$  を決定しよう。まずは中間生成物 **I** とピロ亜硫酸ナトリウム (硫黄の酸化数は +4 であり **S(IV)** と表記) との反応を考えてみよう。この反応は熱力学的にも速度論にも有利であることが知られており、**DSH** (3,4-ジデオキシ-4-スルホヘキソゾン) という安定な生成物が得られる。**DSH** は反応系中のいかなる化合物とも反応しない。この反応では生成物側が大きく有利であり、速く進行する。



ピロ亜硫酸ナトリウムはエールマン試薬 (Ellman's reagent, 5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)) と反応する。生成物は有色で、412 nm での吸光度を調べることで分光学的にこの生成物の濃度を決定できる。ピロ亜硫酸ナトリウムは他の反応物や生成物とは反応しない。生成物のメラノイジン (**M**) は 470 nm の光を吸収し、この条件下でのモル吸光係数は  $\epsilon_M = 478 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である。他の化合物はすべて紫外可視領域 においては無色透明 (吸収波長ををもたない) とみなしてよい。

酢酸ナトリウム/酢酸の緩衝液 (pH=5.5) を 1 L 用意した。実験はすべて 55 °C で行った。行ったすべての分光学的測定において用いた吸光セルの長さは  $l = 1 \text{ cm}$  であった。

2. **Fru** と **I** の減少速度を書け。

3. この研究では、反応に使う混合溶液の pH と温度を制御することが欠かせない。その理由として適切なものを以下から選べ。

- 平衡定数は pH に依存する。
- 平衡定数は温度に依存する。
- 反応速度定数は平衡定数に依存する。
- 反応速度定数は pH に依存する。
- 反応速度定数は温度に依存する。

最初の実験 (A) では、フルクトース  $n_{\text{Fru,A},0} = 1 \text{ mol}$ 、グリシン  $n_{\text{Gly,A},0} = 0.5 \text{ mol}$ 、**S(IV)**  $n_{\text{S(IV),A},0} = 0.02 \text{ mol}$  を 1 L の酢酸ナトリウム/酢酸の緩衝液に同時に加えた。およそ 15 時間ごとに反応系から 1 mL 取り出して  $l = 1 \text{ cm}$  の光学セルに入れ、それにエールマン試薬 1 滴を加えた。セル内の溶液を攪拌してから吸光度を測定した。この実験の結果は図 1 の通りである。

4. 実験 A のサンプルの吸光度を測定するのに用いる波長を決定せよ。
5. 時間  $t$  におけるフルクトースの濃度  $[\text{Fru}]$  が、時間  $t$  における濃度  $[\text{S(IV)}]$  と初期濃度  $[\text{S(IV)}]_0$  ,  $[\text{Fru}]_0$  によって下式のように表されることを示せ。

$$[\text{Fru}] = [\text{Fru}]_0 - [\text{S(IV)}]_0 + [\text{S(IV)}]$$

6. 下に示されたグラフと問題 2 で決定された反応速度式を用いて、反応機構のステップ (1) におけるフルクトースの反応次数  $\alpha$  を決定せよ (0, 1, 2 のいずれかになる)。
7. 反応速度定数  $k_1$  を決定せよ。

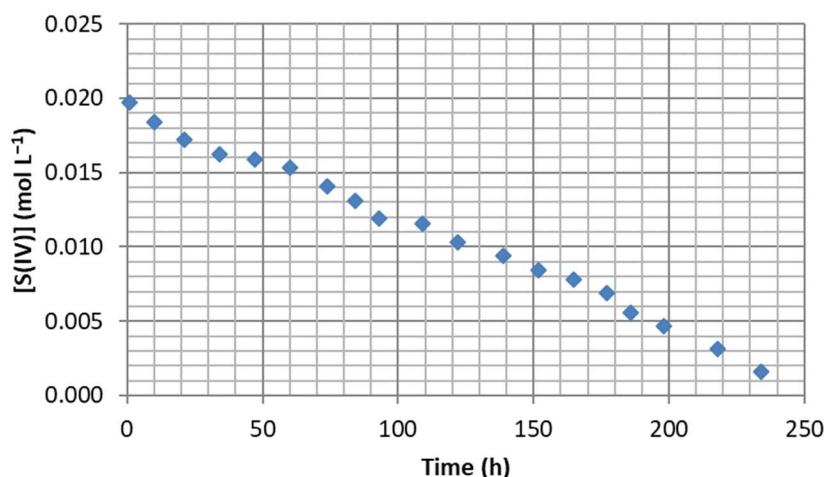


図 1: フルクトース-グリシン-ピロ亜硫酸ナトリウム S(IV) の反応における、 $[\text{S(IV)}]$  の時間依存性

2 つ目の実験 (B) では、ピロ亜硫酸ナトリウムを加えずに、フルクトース  $n_{\text{Fru,B},0} = 1 \text{ mol}$  とグリシン  $n_{\text{Gly,B},0} = 0.5 \text{ mol}$  のみを酢酸ナトリウム/酢酸の緩衝液 1 L に加えた。この実験全体を通してマグネチックスターラーを用いた。6 時間ごとに溶液から 1 mL のサンプルを取り、 $l = 1 \text{ cm}$  の光学セルを用いて 470 nm での吸光度を直接測定した。得られたデータを図 2 に示す。生成物のメラノイジンの濃度  $[\text{M}]$  は、ステップ (1) と (2) に従うと下式のように表される。

$$[\text{M}] = k_1 t - \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t})$$

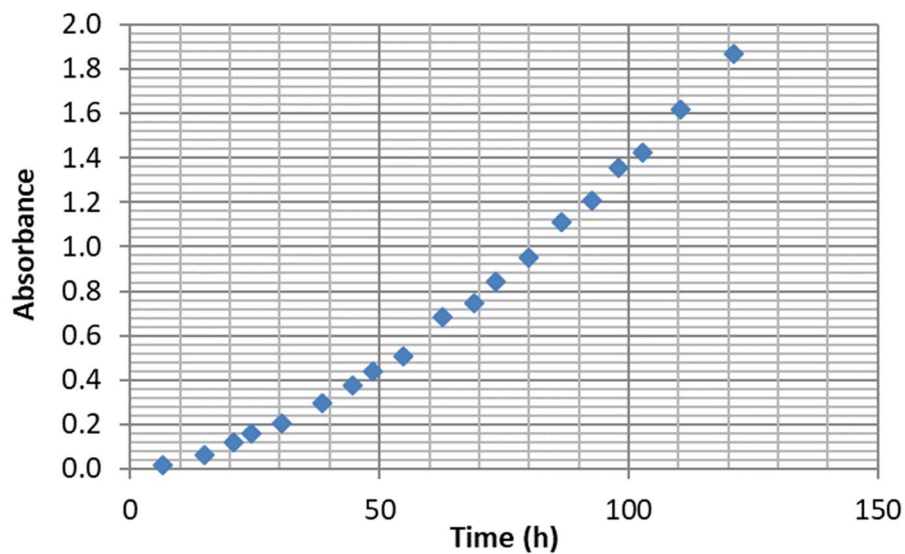


図 2: フルクトース-グリシンの反応における  $A_{470}$  (470 nm での吸光度) の時間依存性

8. 図 2 を用いて、 $t = 80$  時間における 470 nm の吸光度  $A_{470}$  の時間変化率の値、 $\left. \frac{dA_{470}}{dt} \right|_{t=80\text{h}}$  を決定せよ。

$t$ (h)	15.0	30.5	44.6	62.7	80.0
$dA_{470}/dt$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$6.95 \cdot 10^{-3}$	$9.22 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$	$1.82 \cdot 10^{-2}$	

フルクトース-グリシンの反応における  $A_{470}$  の時間変化率

9.  $\ln \left[ 1 - \frac{1}{\epsilon_M l k_1} \frac{dA_{470}}{dt} \right] = -k_2 t$  が成り立つと仮定して、反応速度定数  $k_2$  を決定せよ。