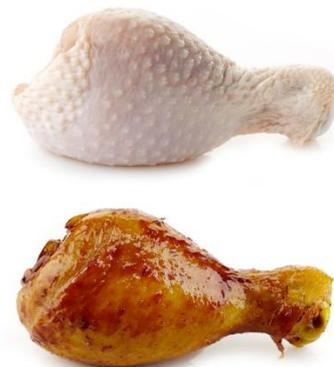


La réaction de Maillard

Louis Maillard rend publique sa découverte fortuite le 27 novembre 1911, dans une communication : « *L'action des sucres sur les acides aminés* ». La « réaction » qu'il y décrit fait intervenir une succession de transformations chimiques au cours desquelles réagissent des acides aminés avec des sucres réducteurs pour conduire à la formation de mélanoidines insolubles, composés de couleur caractéristique jaune-orangé, et à d'autres produits volatils et odorants. Cette « réaction » se produit dans presque toutes les préparations culinaires, en particulier pendant la cuisson des viandes. Plus la coloration des mélanoidines est importante, plus le processus est avancé.



Le but de l'exercice est la compréhension de la différence entre une cuisson à la vapeur d'une viande et une cuisson à la poêle.

Question simple : bilan et mécanisme d'hémiacétalisation entre la propanone et l'éthanol. On précisera l'utilisation d'un catalyseur éventuel.

Questions ouvertes :

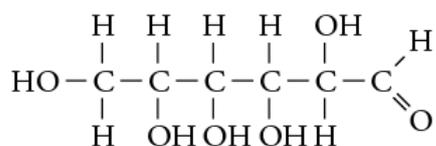
- Interpréter les 3 expériences réalisées entre le glucose et l'alanine présentées dans le document 1. Déterminer notamment pour quel pourcentage massique d'eau la réaction est optimale.
- Proposer un mécanisme pour la réaction de condensation en milieu acide et pour la dernière étape du réarrangement d'Amadori présentés dans la document 2.

Données :

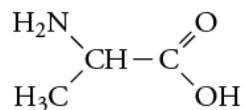
- Masses molaires : $M_{\text{glucose}} = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{alanine}} = 89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- pKa de l'alanine : $\text{pK}_{a1} = 2,3$; $\text{pK}_{a2} = 9,7$.

Document 1

On s'intéresse à la réaction de Maillard entre le glucose et l'alanine



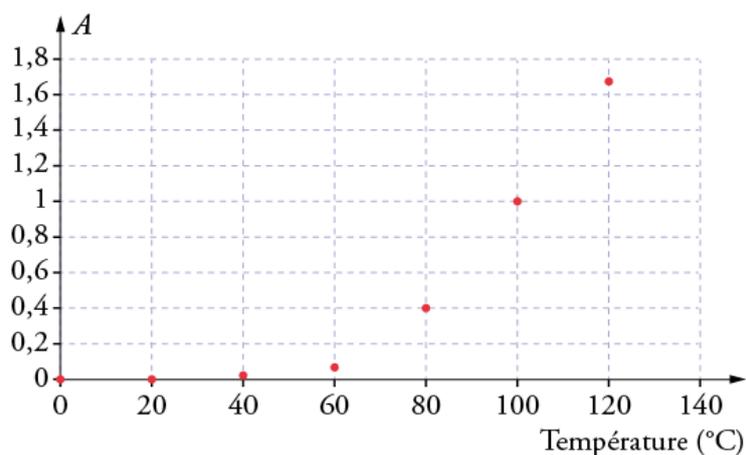
glucose



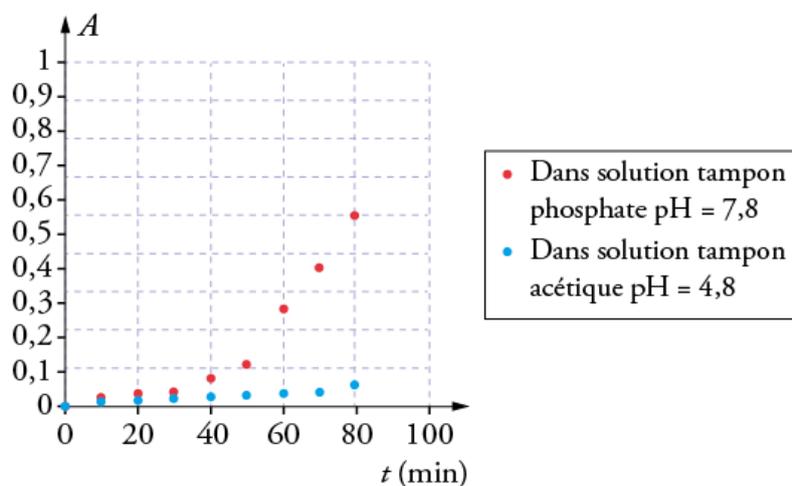
alanine

Lors d'expériences, plusieurs tubes à essais fermés contenant un mélange équimolaire (solide ou en solution) de glucose et d'alanine ont été préparés et placés dans un bain-marie. Différents paramètres ont été modifiés ou différentes substances ont été ajoutées, en fonction du facteur à tester. Pour suivre l'évolution de la « réaction » de Maillard, une fois le tube à essais sorti de l'eau du bain-marie, on le plonge dans un bain eau-glace. On introduit ensuite une partie du mélange dans la cuve d'un spectrophotomètre réglé sur une longueur d'onde de 420 nm. On relève l'absorbance A du mélange.

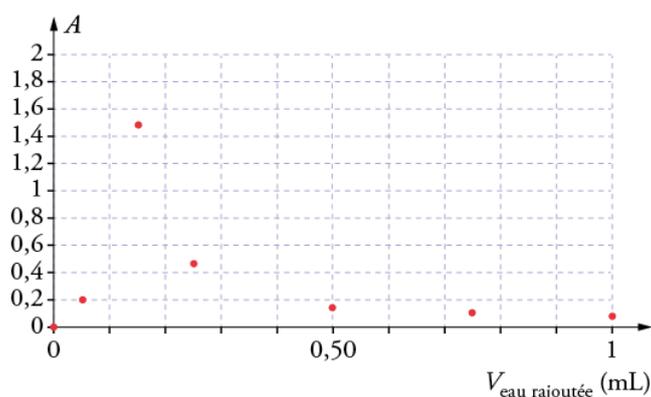
Expérience 1 : Mélange équimolaire de glucose et d'alanine dans une solution tampon phosphate (pH = 7,8), 80 min de chauffage à différentes températures.



Expérience 2 : mélange équimolaire de glucose et d'alanine à la température 80 °C.

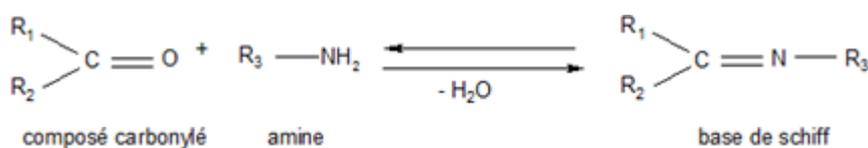


Expérience 3 : Mélange équimolaire à $2,0 \times 10^{-3}$ mol de glucose solide et d'alanine solide dissous dans différents volumes d'eau (Veau rajoutée), 80 min de chauffage à la température de 80 °C.

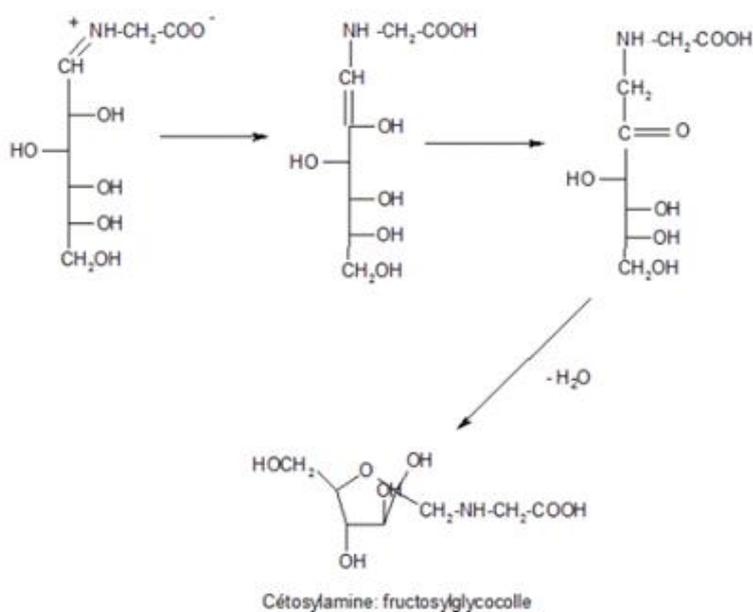
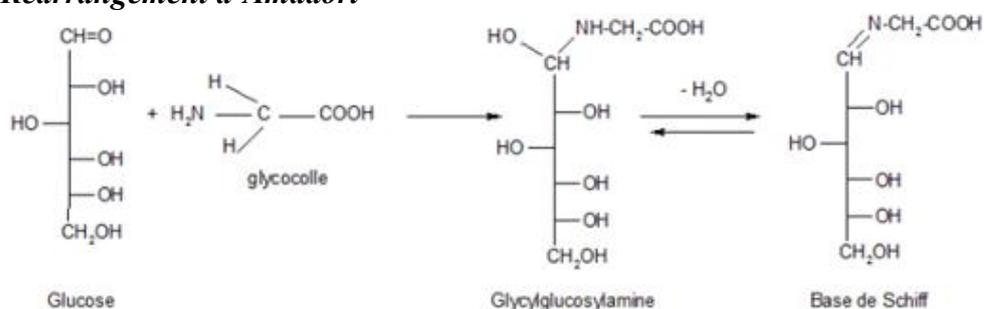


Document 2 : mécanisme de la réaction de Maillard

- **Réaction de condensation**

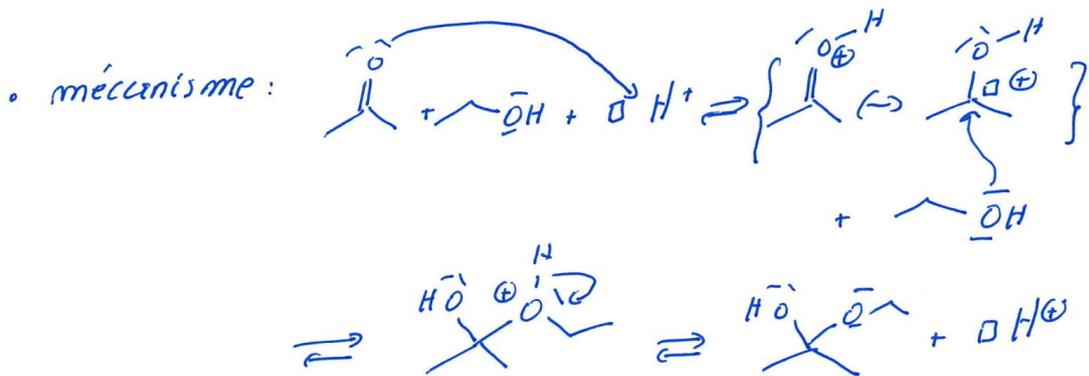


- **Réarrangement d'Amadori**



Correction : la réaction de Aldol

Question simple



Question ouverte

exp 1 : A augmente avec T \Rightarrow T influe sur l'avancement

(+) facteur cinétique : $v \uparrow$ avec T
(ou (+) facteur thermo : réact° endothermique)

exp 2 : A plus importante à t fixé à pH = 7,8 par rapport à pH = 4,8

↳ mécanisme de condensat° : protonat° de l'amine en milieu acide

exp 3 : • Puisque $v_{\text{eau}} \downarrow$, $A \uparrow$: facteur cinétique dû à l'augmentation des [] des réactifs

- on observe un max de A, donc une diminut^o de A
 Puisque V_{eau} continue de diminuer \Rightarrow limite de solubilités des réactifs.

Réaction optimale pour $V_{eau} = 0,15 \text{ mL}$

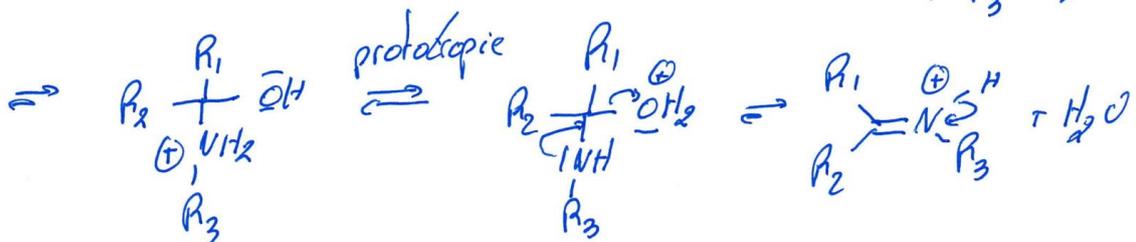
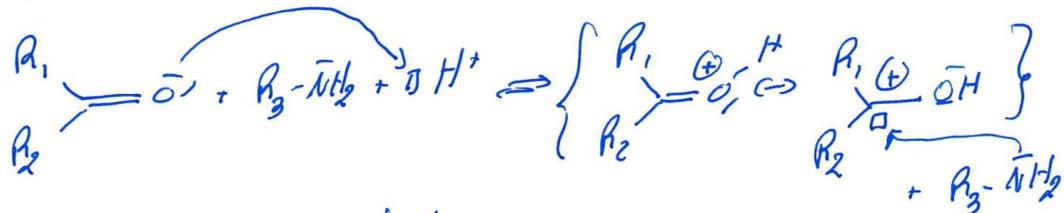
$$\Rightarrow m_{eau} = \rho_{eau} V_{eau} = 0,15 \text{ g.}$$

$$m_{glucose} = m \rho_{glucose} = 2 \cdot 10^{-3} \times 180 = 3,6 \cdot 10^{-1} \text{ g}$$

$$m_{aldéhyde} = m \rho_{aldéhyde} = 2 \cdot 10^{-3} \times 89 = 1,8 \cdot 10^{-1} \text{ g}$$

$$\Rightarrow \% \text{ eau} = \frac{m_{eau}}{m_{eau} + m_{glucose} + m_{aldéhyde}} = 21,8\%$$

- mécanisme de condensat^o:



• dernière étape du mécanisme en catalyse acide:

