

Sladkosť — stereochemická vlastnosť

ALŽBETA KRUTOŠÍKOVÁ—MICHAL UHER—MILAN KOVÁČ

Súhrn. V prehľade sa uvádza vývoj poznatkov o vzťahu štruktúra—sladká chuť prírodných a syntetických látok sladkej chuti. Pozornosť sa venuje aj súvislosti medzi správaním sa sacharidov v roztokoch a ich sladkou chuťou.

Látky sladkej chuti majú pre výživu ľudstva veľký a praktický význam. Naše poznatky o sladkej chuti sú bohaté, ale zďaleka nie úplné. Už v minulom storočí sa ukázalo, že monosacharidy — hexózy s rovnakým sumárnym vzorcom $C_6H_{12}O_6$ — sa veľmi líšia sladkou chuťou. Je všeobecne známe, že glukóza je „sladká“, β -D-fruktopyranóza je „veľmi sladká“, kým galaktóza je takmer nesladká a β -D-manopyranóza je dokonca horká. Z oligosacharidov je sacharóza „veľmi sladká“, laktóza málo sladká a genciobióza horká.

Sladká chuť acyklických polyolov (napr. etándiolu, glycerolu), ktoré majú štruktúrne črty podobné cukrom, sa spočiatku vzťahovala na celkový počet hydroxyskupín prítomných v molekule [1]. Tento názor sa ukázal chybný. Zistilo sa, že polyoly s piatimi hydroxyskupinami (napr. xylitol) sú sladšie ako tie, ktoré ich obsahujú šesť, napr. sorbitol. Z toho je zrejmé, že rôzna sladkosť sacharidov priamo súvisí s ich stereochemiou. Sacharidy obsahujú vnútri ich štruktúry informácie, ktoré vedú k odhaleniu a pochopeniu mechanizmu vyvolania sladkej chuti.

Sladkú chuť vyvolávajú odlišné typy zlúčenín. Dokonca anorganické zásady (hydroxid sodný, resp. draselný) chutia sladko pri koncentrácii 0,005—0,008 M. Pri vyšších koncentráciách ich žieravé vlastnosti maskujú sladkú chuť. Aj roztoky chloridu sodného, resp. draselného, sú pri koncentrácii 0,01—0,02 M sladké. Pri vyšších koncentráciách majú jednoznačne slanú chuť. Niektoré toxické soli berýlia a olova (olovnatý cukor) sú sladké. Sladkú chuť majú

Doc. Ing. Alžbeta Krutošiková, DrSc., doc. Ing. Michal Uher, CSc., Katedra organickej chémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Ing. Milan Kováč, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

štruktúrne rozdielne typy organických látok (cukry, D-aminokyseliny, halogénované uhľovodíky atď.).

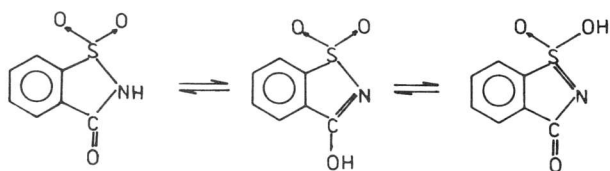
Hľadanie spoločného glykoforu

Rôznorodosť pôvodu, zloženia a štruktúry látok sladkej chuti dlho prekážala objasneniu hlavných spoločných charakteristických znakov vyvolávajúcich na receptore sladkú chuť. Prehľad literatúry o množstve zlúčenín rôznej štruktúry a vlastností vyvolávajúcich sladkú chuť pochádza už z roku 1914 [2]. Jeho autor zistil, že skupiny vyvolávajúce sladkú chuť (sapoforné), ako sú OH, NH₂, sa vyskytujú vo dvojici (glukogén).

Oertly a Myers [3] použili koncept „sapoforných“ skupín navrhnutých Cohnom a vysvetľovali teóriu sladkosti pomocou dvojice funkcií, nazývaných „glukofory“ a „auxogluky“, v analógii k chromoforam a auxochrómom farebných látok. Glukofor (názov glykofor je gréckeho pôvodu: glykos — sladký, phoros — nieť) definovali ako skupinu atómov schopných tvoriť sladké zlúčeniny spojením s atómami, resp. skupinami atómov (auxogluky), ktoré sú bez chuti.

Krátko potom Kodama [4] uviedol, že všetky zlúčeniny, ktoré obsahujú sapoforné skupiny a glukofory [3], obsahujú aj „vibračný vodík“. Ďalej uviedol, že optické izoméry sa odlišujú chuťou; chuť zlúčenín sa mení, ak je jej štruktúra modifikovaná. Chuť elektrolytu je súčtom chuti ionizovanej a neionizovanej časti molekúl. Pojem „vibračný vodík“ sa môže považovať za osobitný druh tautómie a možnosť vytvorenia druhej tautomérskej formy bola určujúcou pre sladkosť.

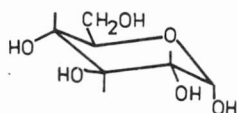
Sladká chuť sacharínu sa vysvetľovala možnosťou tvorby dvoch ďalších tautomérnych foriem:



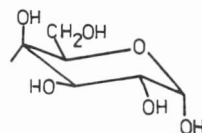
Aj ďalší autori sa pokúsili pomocou rezonančnej energie [5], hydrofóbnosti a Hammettových konštánt [6] vysvetliť príčiny sladkej chuti látok.

Štúdiom sacharózy a niekoľkých sacharidových alkoholov Reinicke [7] indikoval, že etylenglykolová jednotka je glykoforom pre tieto zlúčeniny.

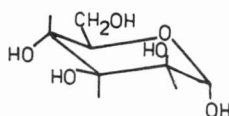
Stanovenie cyklickej štruktúry monosacharidov ukázalo, že rozdiely v sladkosti diastereoizomérov môže spôsobiť rozdielna konfigurácia na jednom uhlíku [8], ako to vidieť v prípade dvojíc α -D-glukopyranóza (sladká) — α -D-galaktopyranóza (menej sladká) a α -D-manopyranóza (sladká) — β -D-manopyranóza (horká) (schéma 1).



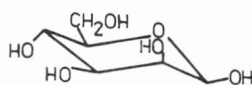
α -D-glukopyranóza¹
(sladká)



α -D-galaktopyranóza²
(menej sladká)



α -D-manopyranóza³
(sladká)



β -D-manopyranóza⁴
(horká)

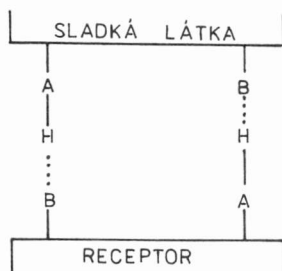
Schéma 1

Scheme No 1: ¹ α -D-glucopyranose (sweet); ² α -D-galactopyranose (less sweet); ³ α -D-manopyranose (sweet); ⁴ β -D-manopyranose (bitter);

Shallenbergerova hypotéza

Napriek tomu, že Verkade [9] napísal cennú prehľadnú prácu, v ktorej diskutuje o sladkej a horkej chuti niektorých organických molekúl, neuvádza zjednodujúcu hypotézu, aby interpretoval uvádzané údaje.

Až Shallenberger, zaoberajúci sa pôvodne cukrami [10—13], definoval glykofor ako systém A, B schopný participovať na tvorbe vodíkovej väzby [14]. Vo svojich prácach vyslovil predstavu o kontakte medzi chuťovou látkou a receptorm na základe vzniku vodíkovej väzby medzi istými miestami sladkej látky a aktívnymi centrami receptora (obr. 1). Receptor označil ako vysokošpecifický



Obr. 1. Intermolekulová vodíková väzba medzi sladkou látkou a aktívnym miestom receptora.

Fig. 1. Intermolecular hydrogen bond between sweet agent and active place of receptor.

usporiadané miesto na cieľovej molekule, ktorá prijíma — recipuje molekulu činidla, čím spúšťa reťazec ďalších reakcií vyúsťujúcich do konečného chemicko-dynamického efektu. V systéme AH, B sú A a B elektronegatívne atómy nachádzajúce sa vo vhodnej vzdialenosti. AH predstavuje kyslú funkciu, kým B je akceptorom protónu, a preto funguje ako báza. Pomocou systému AH, B, založeného na predpoklade najkyslejších vodíkových atómov, Shallenberger a Acree [14] vysvetlili sladkú chuť rôznych typov látok (schéma 2). Pre cukry je systémom AH, B protón OH-skupiny a susedný kyslíkový atóm druhej hydroxyskupiny. V iných zlúčeninách AH môže byť NH, NH₂, dokonca CH v halogé-

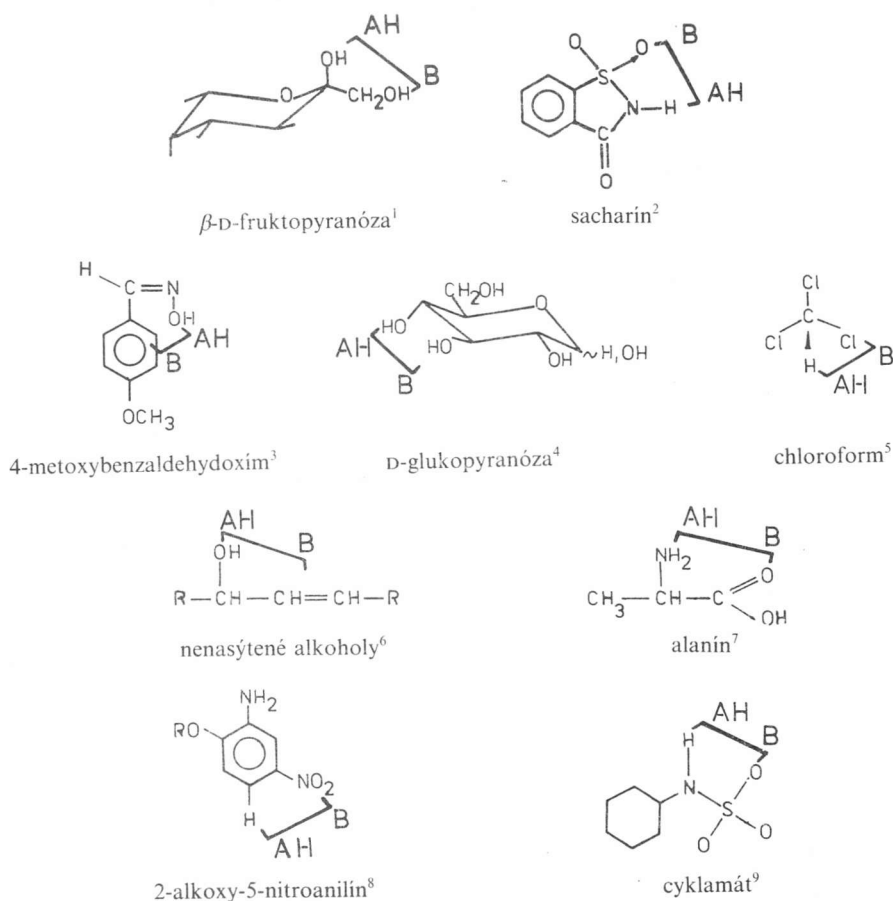


Schéma 2

Scheme No 2: ¹ β -D-fructopyranose; ²saccharin; ³4-metoxy benzaldehydoxime; ⁴D-glucopyranose; ⁵chloroform; ⁶unsaturated alcohols; ⁷alanine; ⁸2-alkoxy-5-nitroaniline; ⁹cyclamate.

nových zlúčeninách. Časť B môže byť O, N, dvojitá väzba alebo dokonca π -elektrónový systém benzénového jadra. Prikladom malej sladkej molekuly je chloroform. Vplyvom elektrónovoakceptorného účinku chlórových atómov je vodík skupiny C-H mierne kyslý a predstavuje časť AH. Elektronegatívne atómy chlóru ako časť B dopĺňajú bifunkčný systém AH, B.

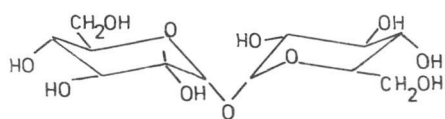
V sacharíne AH predstavuje NH-skupina a pre časť B existujú dve možnosti, a to kyslíkové atómy na karbonylovej alebo sulfodioxidovej skupine. O interakcii cez kyslík sulfodioxyskupiny svedčí skutočnosť, že pseudosacharín (enolforma) nie je sladký. Aj imidová skupina a sulfoskupina cyklamátov predstavuje systém AH, B. Pri nenasýtených alkoholoch so skupinou OH v α -polohe k dvojitej väzbe (schéma 2), dvojitá väzba predstavuje protónovoakceptorné miesto. Prikladom pre sladké benzénové deriváty je 2-propoxy-5-nitroanilín.

Aby sa uskutočnila dvojbodová interakcia tvorbou vodíkovej väzby, musí vzdialenosť medzi atómami a skupinami atómov A, B v molekule sladkej látky súhlasiť so vzdialenosťou medzi zodpovedajúcimi skupinami na receptore; jej potrebná dĺžka sa udáva $\sim 0,3$ nm. Konfigurácia a konformácia molekúl sladkých látok hrá dôležitú úlohu pri chuťových vlastnostiach. Rigidné molekulové štruktúry obsahujúce aromatické zvyšky, ako sú napr. sacharín a nitroanilíny, majú prednosť v tom, že ich interorbitálne vzdialenosti A—B sú fixné, je známe, že mnohé umelé sladidlá sú niekoľkokrát sladšie ako cukry.

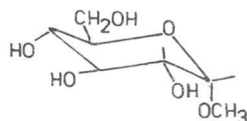
Identifikácia primárneho glykoforu v cukroch

Najlogickejšou cestou pri hľadaní systému AH, B v modelových štruktúrach cukrov je postupné selektívne odstraňovanie kyslíkových atómov z ich molekúl a ochutnávanie získaných produktov. Úsilie obísť problém rôzneho zastúpenia anomérov v roztokoch redukujúcich cukrov viedlo autorov [15] k štúdiu vzťahu štruktúra—sladká chuť na neredukujúcich cukroch. Najlepšími modelmi sa ukázali disacharidy. Glykozidy sa ukázali nevhodné, pretože ich aglykóny kontaminujú sladkú chuť, prípadne zapríčiňujú horkosť molekuly [16].

Ideálnou molekulou na uvedený účel je α,α -trehalóza. Tento neredukujúci disacharid obsahuje dve glukopyranózové jednotky v najstabilnejšej 4C_1 -konformácii. Objav, že α,α -trehalóza a metyl- α -D-glukopyranozid sú rovnako sladké, dokázal, že iba jedna časť molekuly trehalózy sa zúčastňuje na reakciách vyvolávajúcich sladkú chuť.



α,α -trehalóza



metyl- α -D-glukopyranozid

Pôvodný predpoklad [15], že na vyvolaní sladkej chuti sa zúčastňuje primárna alkoholová skupina, autori [17] v ďalšej svojej práci vyvrátili. Zistenie, že 1-metyl-4,6-benzylidén- α -D-glukopyranozid a α,α -trehalóza disubstituovaná týmto spôsobom nie sú sladké, eliminuje akúkoľvek hlavnú úlohu 2,3- α -glykolového zvyšku a vedie k logickému záveru, že OH-3 a OH-4 predstavuje jednotku AH, B v štruktúre glukózy [18].

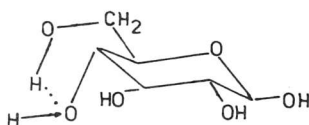
Poznatok, že galaktóza, metyl- α -D-galaktopyranozid a α,α -galaktotrehalóza (OH-4 v axiálnej polohe) sú menej sladké ako ich zodpovedajúce 4-epiméry, umožnil určiť, že OH-4 predstavuje časť AH a O-3 časť B systému AH, B v štruktúre glukopyranózy.

Lindley a Birch [19] usúdili, že intuitívne priradenie AH, B k OH-2 a O-1 pre β -D-fruktopyranózu autormi [14] je správne (schéma 2).

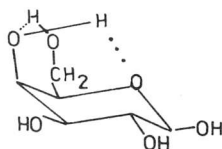
Lemieuxov efekt

V súvislosti s lokalizáciou systému AH, B v glukopyranózovej a fruktofuranózovej štruktúrnej jednotke sa vynorili dve otázky: a) prečo je také dôležité sterické usporiadanie OH-4 v glukopyranózovej štruktúre, a b) ak O-1 je B-časť, β -D-fruktopyranózového glykoforu AH, B a primárna OH β -D-fruktopyranózy má teoreticky voľnú rotáciu, čo je príčinou jej fixácie v priestore tak, že vzdialenosť od OH-2 je 0,3 nm?

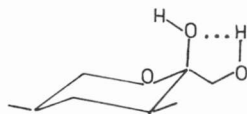
Priradenie OH-4 v glykopyranozoidných štruktúrach k časti AH systému AH, B získalo značnú podporu z konformačných štúdií hydroxymetylových rotamérov [19]. Z nich vyplynul záver, že v relatívne nepolárnom prostredí poloha skupiny OH-6 v priestore bude ovplyvnená pevnou vodíkovou väzbou k O-4, dôsledkom čoho je zvýšenie schopnosti OH-4 participovať na tvorbe intermolekulej vodíkovej väzby (zvyší sa jej kyslý charakter) v mechanizme iniciácie sladkého stimulu.



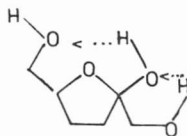
Lemieuxovým efektom je rovnako zvýraznená schopnosť axiálnej OH-4 v galaktopyranózovej štruktúre participovať na intramolekulej vodíkovej väzbe, čím sa zníži jej schopnosť zúčastňovať sa na intermolekulej vodíkovej väzbe potrebnej na začiatočnú chemorecepciu sladkej chuti.



Lemieuxov efekt je dvakrát aplikovateľný na β -D-fruktopyranózu. Poskytuje predovšetkým polohu O-1 časti B glykoforu AH, B optimálne v priestore, čím je OH-2 aktivovaný silnou intramolekulovou vodíkovou väzbou ako časť AH fruktózového glykoforu.



Tvorbou vnútorných vodíkových väzieb možno vysvetliť zníženú sladkosť fruktofuranózy tým, že na C-1 OH-skupina (časť AH) je viazaná intramolekulovo k primárnej OH-skupine C-6.

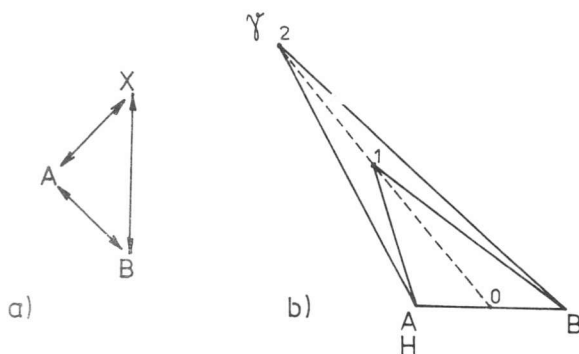


Rozšírenie Shallenbergerovej hypotézy

Hoci Shallenbergerova hypotéza nie je dokonalá, možno pomocou nej vysvetliť vzťah receptor—sladká látka. Z viacerých nezávislých štúdií [21, 23] je zrejmé, že musí existovať v molekule tretie väzbové miesto, ktoré je potrebné na vyvolanie sladkej chuti. Skutočnosť, že mnohé D-aminokyseliny majú sladkú chuť, kým L-izoméry sú horké alebo bez chuti, svedčí o stereošpecifickosti receptora.

Identifikáciou tohto tretieho väzbového miesta (X) a informáciou o jeho podstate Kier [24] rozšíril systém AH, B o tretiu lipofilnú funkciu sladkého farmakoforu (obr. 2a). Aj Shallenberger [25] modifikoval svoju hypotézu smerom k trojbodovej jednotke, ktorou opisuje sladkosť enantiomérov. Kier pozerá na tretie miesto ako na centrum disperznej väzby a označil ho X, kým Shallenberger a Lindley [26] ho pokladali za kombinované centrum s lipofilnou a hydrofóbnou funkciou a označili ho γ (obr. 2b).

Shallenberger a Lindley [26] uvádzajú, že hodnota γ pre cukry a aminokyseliny je označená bodom 1 a pre dipeptidové sladidlá bodom 2 (obr. 2b).



Obr. 2. a — Trojbodová sladká jednotka (AH, B, X). $\overline{AX} \sim 0,35$ nm, $\overline{AB} \sim 0,26$ nm, $\overline{BX} \sim 0,55$ nm. b — Geometrický vzťah medzi AH, B a treťou zložkou γ .
 Fig. 2. a — Three-point sweet unit. b — Geometric relation between AH, B and the third component γ .

Vzťah štruktúry a sladkosti sacharózy

Hoci je sacharóza najrozšírenejším používaným sladidlom, neexistuje veľa štúdií zaoberajúcich sa objasnením jej intenzívnej sladkej chuti. Bežný spôsob, ako určiť zoskupenia vyvolávajúce sladkú chuť sacharózovej molekuly, je podobný ako v prípade monosacharidov: postupne maskovať jednotlivé hydroxyskupiny a zabrániť ich účasti na vyvolaní senzorickej odozvy. Uskutočnilo sa to prípravou čiastočne metylovaných derivátov sacharózy [27]. Metylácia C-6-OH má malý, resp. nijaký efekt na intenzitu sladkej chuti. Intenzita sladkej chuti 4-O-metylsacharózy je oveľa nižšia ako sacharózy, čo zrejme svedčí o tom, že ekvatoriálna C-4-OH sacharózy sa integruje s chuťovým centrom intermolekulovou vodíkovou väzbou. Intenzita sladkej chuti 1', 6'-di-O-metylsacharózy je nižšia ako sacharózy. Z výsledkov, ktoré sa získali sledovaním sladkosti 6'-O-metylsacharózy, je zjavné, že skupina C-1'-OH významne prispieva k vyvolaniu sladkej chuti. To sa vysvetlilo pomocou kryštalickej štruktúry molekuly sacharózy [28, 29], v ktorej pevné, intermolekulové vodíkové väzby držia obidva kruhy v presnej vzájomnej polohe.

Prekvapujúci objav, že 1',4,6,6'-tetrachlór-1',4,6,6'-tetraoxogalaktosacharóza je 200-krát sladšia ako sacharóza, viedol autorov [30, 31] k syntéze a štúdiu vzťahu medzi štruktúrou a sladkou chuťou rôznych chlórdeoxysacharózových a galaktosacharózových derivátov (tab. 1).

Nízka intenzita sladkosti α,α -trehalózy, metyl- α -D-glukopyranózy a β -D-fruktofuranózy svedčí o tom, že sladkosť sacharózy je výsledkom kombinovaného pôsobenia systému AH, B, X, ktorý je lokalizovaný na obidvoch jednotkách (glukózovej a fruktózovej).

Tabuľka 1. Relatívna sladkosť disacharidov a ich derivátov
Table 1. Relative sweet taste of disaccharides and their derivatives

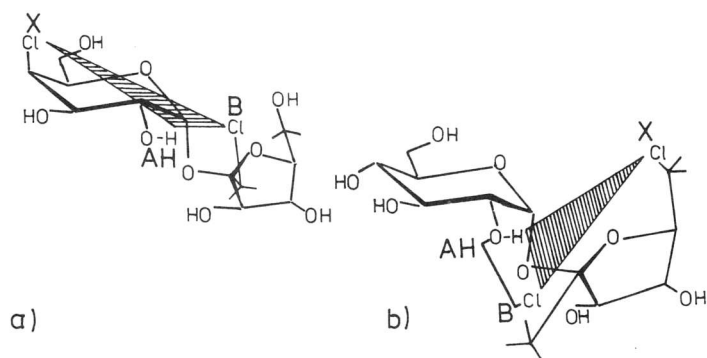
Disacharid ¹	Relatívna sladkosť ²
α,α -trehalóza	sladká ³
6-chlór-6-deoxytrehalóza	stopove sladká ⁴
6,6-dichlór-6',6'-dideoxytrehalóza	stopove sladká ⁴
4,6-dichlór-4,6-dideoxytrehalóza	—
4',6',4,6-tetrachlór-4',6',4,6-tetradeoxygalaktotrehalóza	—
laktóza	0,2
maltóza	0,5
1'-chlór-1'-deoxysacharóza	20
6'-chlór-6'-deoxysacharóza	20
6-chlór-6-deoxysacharóza	horká ⁵
1',6'-dichlór-1',6'-dideoxysacharóza	500
6,6'-dichlór-6,6'-dideoxysacharóza	—
1',4,6,6'-tetrachlór-1',4,6,6'-tetradeoxysacharóza	100
1',6,6'-trichlór-1',6,6'-trideoxysacharóza	100
galaktosacharóza	—
4-chlór-4-deoxygalaktosacharóza	5
1',4-dichlór-1',4-dideoxygalaktosacharóza	600
1',4,6'-trichlór-1',4,6'-trideoxygalaktosacharóza	2000
1',4,6,6'-tetrachlór-1',4,6,6'-tetradeoxygalaktosacharóza	200
4,6,6'-trichlór-4,6,6'-trideoxygalaktosacharóza	4
1',4,4',6'-tetrachlór-1',4,4',6'-tetradeoxygalaktosacharóza	2200
6'-chlór-6'-deoxymaltóza	—
6-chlór-6-deoxymaltóza	—
6',6-dichlór-6',6'-dideoxymaltóza	—
4',6'-dichlór-4',6'-dideoxymaltóza	—

Štandardom je sacharóza s relatívnou sladkosťou 1.

Saccharose with relative sweet taste of 1 is the standard.

¹ Disaccharide; ² Relative sweet taste; ³ Sweet; ⁴ Sweet taste in traces; ⁵ Bitter.

Z hodnôt uvedených v tab. 1 sa usúdilo, že pre intenzitu chuti je dôležitá prítomnosť chlóru v polohe C-1', keďže môže pôsobiť ako akceptor vodíkovej väzby z receptorového centra (predstavuje B časť glukoforu v trojbodovom systéme). Ekvatoriálna C-2-OH pôsobí ako AH-donor pre vodíkovú väzbu s receptorom. Prítomnosť axiálnej lipofilnej skupiny (H alebo Cl) na C-4 preferovanej stoličkovej konformácii glukopyranózovej jednotky je rozhodujúca, pretože spĺňa úlohu tretieho miesta X v trojbodovej jednotke. Glukofores (B = 1'-Cl, AH = 2-OH, X = 4-Cl) 1',4-dichlór-1',4-dideoxygalaktosacharózy (obr. 3a) súhlasí s trojbodovým konceptom sladkej jednotky navrhovanej Kierom [24]. Podobne glukofores (AH = 2-OH, B = 1'-Cl, X = 6'-Cl) (obr. 3b) 1',6'-dichlór-1',6'-dideoxysacharózy vysvetľuje zvýšenie jej sladkosti. V oboch prípadoch molekulové modely približne súhlasia s rozmermi Kierovho

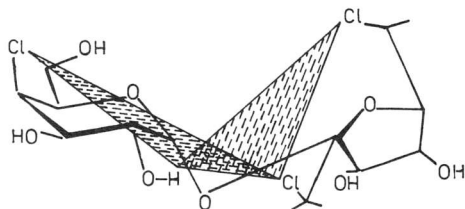


Obr. 3. a — 1',2,4-Glukofof 1',4-dichlór-1',4-dideoxygalaktosacharózy. b — 1,2,6'-Glukofof 1',6'-dichlór-1',6'-dideoxysacharózy.

Fig. 3. a — 1',2,4-Glucophor of 1',4-dichloro-1',4-dideoxygalactosaccharose. b — 1,2,6'-Glucophor of 1',6'-dichloro-1',6'-dideoxysaccharose.

trojuholníka [24]. V dôsledku substitúcie 6-hydroxyskupiny pyranózovej jednotky chlóróm sa zníži intenzita sladkej chuti derivátov deoxysacharózy (tab. 1). Príčinou tohto nepriaznivého efektu je atóm chlóru viazaný na C-6, pravdepodobne interagujúci s axiálnou skupinou C-4 (X), čo prekáža skupine C-2-OH interagovať s korešpondujúcim centrom na receptore.

V najsladšej zlúčenine tejto série, 1',4,6'-trichlór — 1',4,6'-trideoxygalaktosacharóze, prejavuje sa synergia dvoch glukoforových systémov AH, B, X (obr. 4).



Obr. 4. 1',4,6'-Trichlór-1',4,6'-trideoxygalaktosacharóza.
Fig. 4. 1',4,6'-Trichloro-1',4,6'-trideoxygalactosaccharose.

Vzťah medzi správaním sa sacharidov v roztokoch a sladkou chuťou

Napriek tomu, že glukofory môžu byť identifikované vo všetkých sladkých molekulách, nie všetky molekuly so zjavnými glukoformi sú sladké. Z toho je zrejmé, že na to, aby molekula vyvolala sladkú chuť, musí mať okrem glukoforu

ešte ďalšie charakteristické vlastnosti. V ostatnom období sa začína intenzívne študovať vzťah medzi vlastnosťami sacharidov v roztoku a ich sladkou chuťou, a tým aj význam vody v mechanizme vyvolania sladkej chuti.

V súvislosti s týmto problémom sa korelovali interakcie rozpúšťadlo—rozpuštná látka [32] a fyzikálne vlastnosti vodných roztokov molekúl sacharidov sa porovnávali s ich chuťou [33]. Z elektrofyziologických výsledkov sa zistilo [34] nezanedbateľný význam vody v chuťovej chemorepcii.

Interakcie medzi vodou a sacharidmi možno takto charakterizovať: a) vplyv vody na štruktúru monosacharidu, resp. disacharidu, ktorý sa prejavuje konformačnou a konfiguračnou rovnováhou vo vodnom roztoku, b) vzájomné nízko-energetické interakcie prejavujúce sa špecifickou hydratáciou každého izoméru, c) vplyv sacharidu na „štruktúru vody“, ktorý závisí od priestorového usporiadania hydrofilných a hydrofóbných skupín na obvode sacharidového kruhu.

Konformačná a konfiguračná rovnováha, ktorá nastane po rozpustení sacharidu vo vode, je podstatná v pochopení korelácie štruktúra—sladká chuť. D-Fruktóza, vyskytujúca sa v kryštalickej forme ako β -D-fruktopyranóza, dáva v roztoku rovnovážne zmesi, v ktorých okrem β -anoméru sú prítomné ešte ďalšie formy, ako je β -D-fruktofuranóza, α -D-fruktofuranóza, α -D-fruktopyranóza [35, 36], a ich vzájomný pomer závisí od vlastností rozpúšťadla. V pyridíne sa dokonca našla i jej acyklická forma [37]. Stupeň mutarotácie D-fruktózy sa môže stanoviť meraním optickej otáčavosti jej vodných roztokov, ak aj inými metódami. Kombináciou chromatografických metód a NMR spektroskopie sa zistilo, že pri 22 °C 20% roztok D-fruktózy v D₂O obsahuje β -D-fruktopyranózu (73 %), α -D-fruktofuranózu (6 %) a β -D-fruktofuranózu (21 %).

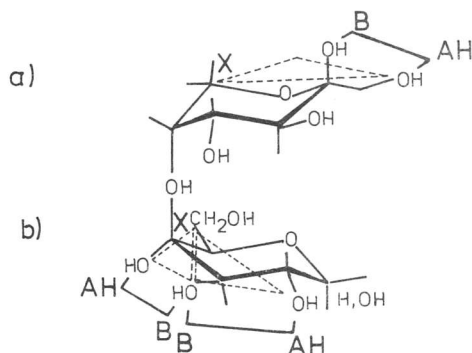
Teplota, pH a koncentrácia sú najdôležitejšie faktory, ktoré ovplyvňujú intenzitu pretrvávajúcej sladkosti čerstvo pripravených vodných roztokov D-fruktózy. Z nich najmä teplota významne vplýva na mutarotačné správanie D-fruktózy. Z toho vyplýva, že ak chceme využiť maximum sladkosti daného množstva fruktózy, mali by sa jej roztoky konzumovať ihneď po rozpustení, kým nenastane jej mutarotácia. Strata spôsobená posunom rovnováhy k furanózovým formám sa môže prakticky minimalizovať použitím chladných a mierne kyslých roztokov. Skúsenosti ukazujú, že nápojové bázy ochutené citrusmi a osladené čistou kryštalickou fruktózou, obsahujúce isté množstvo okysľovadla, môžu redukovať energetický obsah na polovicu. Naopak, najmenej účinné je používanie fruktózy v horúcej káve. Vznikajúce furanóзовé formy spôsobujú, že výsledná sladivosť je rovnaká ako sacharózy. Na druhej strane pečivo sladené fruktózou bude sladšie, ak sa bude konzumovať po vychladení.

Zastúpenie anomérov D-glukózy závisí aj od rozpúšťadla. Vo vode vzniká rovnováha obsahujúca 38 % α -anoméru a 62 % β -anoméru [38]. Stopy furanóze, resp. acyklickej formy neboli detegované. Zastúpenie anomérov závisí od rozpúšťadla [39].

V ostatnom období vzrastá počet prác [40—45] používajúcich rôzne metódy na štúdium interakcií medzi sacharidmi a vodou. Najbežnejšou metódou štúdia hydrodynamického správania molekúl v zriedených roztokoch je stanovenie viskozimetrických konštánt (vnútorná viskozita a Higginsova konštanta), zdanlivých molárnych a merných objemov a iných príbuzných charakteristických vlastností.

Zistilo sa, že zdanlivé molárne objemy sacharidov sú ovplyvnené axiálnym a ekvatoriálnym usporiadaním hydroxyskupín [43]. Ekvatoriálne hydroxyskupiny sa ľahšie hydratujú ako axiálne. Hydratovanejšie štruktúry sú kompatibilnejšie so štruktúrou vody, ktorá ich obklopuje, a tým vykazuje nižšie zdanlivé molárne objemy.

Rozdiely v sladkej chuti D-glukózy a D-fruktózy sa môžu objasniť štruktúrou ich hydrofóbnej časti (γ -centra). D-fruktóza má γ -centrum umiestnené na metylénovej skupine, ktorá je hydrofóbnejšia ako skupina CH_2OH predstavujúca γ -centrum D-glukózy (obr. 5).



Obr. 5. Predpokladané glukofory pre β -D-fruktopyranózu (a) a D-glukopyranózu (b).
Fig. 5. Position of AH, B, γ configurations of D-fructopyranose (a) and D-glucopyranose (b).

Pre recepciu sladkej chuti sa zdá najdôležitejšou pohyblivosť vody okolo sladkých molekúl, čo je podstatné pri zvyšovaní sladkosti. Takisto vyššia relatívna hodnota sladkosti D-fruktózy v porovnaní s inými prírodnými sladidlami má zrejme ten istý pôvod. Zmena osmotickej rovnováhy na obidvoch stranách membrány receptora má za následok aktívnejší prenos Na^+/K^+ , a tým aj intenzívnejší impulz vyvolávajúci sladkú chuť.

Napriek tomu, že poznatky v oblasti možných interakcií sacharidov sa v ostatnom čase veľmi prehĺbili a spolu s vedomosťami o štruktúre sacharidov pomáhajú vysvetliť rozdiely medzi ich sladkou chuťou, je očividné, že sa táto oblasť bude ešte rozvíjať. Ako sme už uviedli, nezanedbateľnú úlohu má aj štúdium vplyvu teploty v priebehu vnímania sladkej chuti [46, 47].

Sladkosť treba pokladať za pocit vyvolaný komplikovanou súhrou štruktúrnych a roztokových vlastností sladidiel. Objasnenie tejto súhry môže viesť k lepšiemu pochopeniu chemorecepcie sladkej chuti.

Literatúra

1. BIRCH, G. G., *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 8, 1976, s. 57.
2. COHN, G., *Pharm. Zentralhalle*, 55, 1914, s. 735.
3. OERTLY, E.—MYERS, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 41, 1919, s. 855.
4. KODAMA, S., *J. Tokyo Chem. Soc.*, 41, 1920, s. 495.
5. TSUZUKI, Y., *Chem. Ind. (Japan)*, 1, 1948, s. 32.
6. DEUTSCHE, E. W.—HANSCH, C., *Nature*, 211, 1966, s. 75.
7. REINICKE, R., *Zuckerindustrie*, 1, 1943, s. 79.
8. STEINHARDT, R. G.—CALCIN, A. D.—DODD, E. A., *Science*, 135, 1962, s. 367.
9. VERKADE, P. E., In: *On Organic Compounds with a Sweet and or a Bitter Taste*. *Farmaco Ed. Sci.*, 23, 1968, s. 248.
10. SHALLENBERGER, R. S., *J. Food Sci.*, 28, 1963, s. 584.
11. SHALLENBERGER, R. S., *Agric. Sci. Rev.*, 2, 1964, s. 11.
12. SHALLENBERGER, R. S., *New Scientist*, 407, 1964, s. 569.
13. SHALLENBERGER, R. S.—ACREE, T. E.—GIULD, V. E., *J. Food Sci.*, 30, 1965, s. 560.
14. SHALLENBERGER, R. S.—ACREE, T. E., *Nature*, 216, 1967, s. 480.
15. BIRCH, G. G.—COWELL, N. D.—EYTON, D., *J. Food Tech.*, 5, 1970, s. 277.
16. BIRCH, G. G.—LEE, C. K., *Dev. Sweeteners*, 1, 1979, s. 165.
17. BIRCH, G. G.—LEE, C. K., *J. Food Sci.*, 39, 1974, s. 947.
18. SHALLENBERGER, R. S., In: *Advanced Sugar Chemistry, Principles of Sugar Stereochemistry*, Chichester, E. Horwood Ltd. Publ. 1982, s. 323.
19. LINDLEY, M. G.—BIRCH, G. G., *J. Sci. Food Agric.*, 26, 1975, s. 117.
20. LEMIEUX, R. U.—BREWER, J. T., In: *Carbohydrates in Solution*. *Adv. Chem. Series 117*. A.S. Isbell (ed.). Washington, C.D., Am. Chem. Soc. 1973.
21. DEUTSCH, E. W.—HANSCH, C., *Nature*, 211, 1966, s. 75.
22. SHALLENBERGER, R. S.—ACREE, T. E., *Nature*, 221, 1969, s. 555.
23. SOLMS, J., *J. Agr. Food Chem.*, 17, 1969, s. 686.
24. KIER, L. B., *J. Pharm. Sci.*, 61, 1972, s. 1394.
25. SHALLENBERGER, R. S., In: *Sensory Properties of Foods*. G. G. Birch, J. G. Brenann, K. S. Parker (eds.). London, Appl. Sci. Publ. Ltd. 1977, s. 91.
26. SHALLENBERGER, R. S.—LINDLEY, M. G., *Food Chem.*, 2, 1977, s. 145.
27. LINDLEY, M. G.—BIRCH, G. G.—KHAN, R., *Carbohydr. Res.*, 43, 1976, s. 140.
28. BROWN, G. M.—LEVY, H. A., *Science*, 141, 1963, s. 921.
29. BROWN, G. M.—LEVY, H. A., *Acta Crystallogr.*, 29, 1973, s. 790.
30. HOUGH, L.—PHADNIS, S. P., *Nature*, 263, 1976, s. 800.
31. HOUGH, L.—KHAN, R., *Trends in Biochem. Sci.*, 3, 1978, s. 61.
32. MATHLOUTHI, M., *Food Chem.*, 13, 1984, s. 1.
33. SHAMIL, S.—BIRCH, G. G.—MATHLOUTHI, M.—CLIFFORD, M. N., *Chem. Senses*, 12, 1987, s. 397.
34. KOBATAKE, Y.—KURIHARA, K.—KAMO, N., In: *Surface Electrochemistry*. T. Takamera, A. Kozawa (eds.). Tokyo, Japan Scientific Soc. Press 1978, s. 1.

35. SHALLENBERGER, R. S., *Advan. Chem. Ser.*, *117*, 1973, s. 256.
36. DODDRELL, D.—ALLERHAND, A., *J. Am. Chem. Soc.*, *93*, 1971, s. 2.
37. FUNCKE, W.—KLEMER, A., *Carbohydr. Res.*, *50*, 1976, s. 9.
38. ISBELL, H. S.—PIGMAN, W. W., *J. Res. Nat. Bur. Stud., Sect. A*, *20*, 1938, s. 773.
39. FRANKS, F., In: *Polysaccharides in Foods*. J. M. Blanshard, J. R. Mitchell (eds.). London, Butterworths 1979, s. 33.
40. BIRCH, G. G.—CATSOULIS, S., *Chem. Senses*, *10*, 1985, s. 325.
41. BIRCH, G. G.—SHAMIL, S., *Food Senses*, *21*, 1986, s. 245.
42. MATHLOUTHI, M.—SEUVRE, A. M.—BIRCH, G. G., *Carbohydr. Res.*, *152*, 1986, s. 47.
43. SHAMIL, S.—BIRCH, G. G.—NJOROGI, S., *Chem. Senses*, *13*, 1988, s. 457.
44. BIRCH, G. G.—SHAMIL, S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, *84*, 1988, s. 2635.
45. MATHLOUTHI, M.—SEUVRE, A.-M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, *84*, 1988, s. 2641.
46. GREEN, B. G.—FRANKMANN, S. P., *Chem. Senses*, *12*, 1987, s. 609.
47. GREEN, B. G.—FRANKMANN, S. P., *Chem. Senses*, *13*, 1988, s. 515.

Do redakcie došlo 3. 4. 1990

Сладкий вкус — стереохимическое свойство

Резюме

В обзоре представлено развитие знаний о взаимосвязи структура — сладкий вкус натуральных и синтетических веществ сладкого вкуса. Внимание также уделено соотношениям между поведением сахаридов в растворах и их сладким вкусом.

Sweet taste as the stereochemical characteristic

Summary

The relation between structure and sweet taste of natural and synthetic sweet agents was described in this review. In addition, the connection between the behaviour of saccharides in solutions and their sweet taste was studied.