

Udviklinger i sagen om det søde og det meget søde

Jeg tager nu hul på endnu et par eksempler fra Nofre og Tintis afhandling (reference i sidste stykke), nemlig parret ethylenglycol og erythritol, se figur 1 og 2.

Som det fremgår af figurerne er *erythritol sødere end ethylenglycol*, sådan som man (inkl. N&T) ville forvente, når der er to hydrogenbindinger mere at hage sig fast i TMPYT med. Omregner vi igen til molskalaen, finder vi $f(\text{ethylenglycol}; \text{sacch}; \text{molbasis}) = 0,11$ ($=0,6 \cdot 62/342$) og $f(\text{erythritol}; \text{sacch}; \text{molbasis}) = 0,25$ ($=0,7 \cdot 122/342$). *Altså igen, men nu mere udpræget: erythritol er det sødeste af de to!*

Dette lægger naturligt op til at betragte endnu nogle eksempler (som ikke findes hos N&T), nemlig glycerol, xylitol, hexitol=sorbitol/mannitol med 3 til 6 C-atomer. Oplysninger om disse findes i tabel 1¹.

Sødestof	f(sacch;vægt)	f(sacch;mol)
Ethylenglycol	0,6	0,11
Glycerol	0,8	0,22
Erythritol	0,7	0,25
Xylitol	1,0	0,45
Hexitol*	0,65	0,35

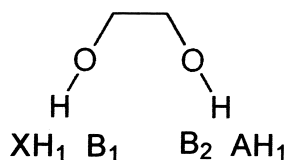
*Her er benyttet middeltallet af værdierne for sorbitol og mannitol

Tabel 1. Relative sødheder for sukkeralkoholer.

Parret ethylenglycol/erythritol er meget interessant, fordi hydrogenbindingsmønstrene er så simple og så symmetriske. Heraf vil vi nu udlede et *increment*² for AH...O hhv. XH...O ved at betragte ethylenglycol som reference. Vi finder:

$$f(\text{ery}, \text{etg}) = \frac{0,25}{0,11} = 2,27 = \frac{K_{\text{ery}}}{K_{\text{etg}}} \Rightarrow \Delta\Delta G^\circ = -2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

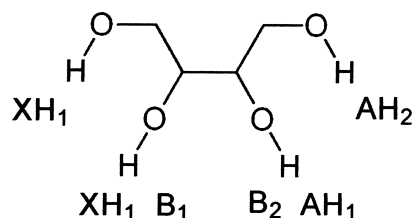
Det forekommer mig at -2,0 kJ/mol er for lidt at få for to nyetablerede hydrogenbindinger, Atkins tildeler dem jo ca. 20 kJ/mol (se forrige artikel), men måske skal forklaringen søges i, at TMPYT i sin hviletilstand (se igen sidste artikel) allerede har hydrogenbindinger dér, hvor de nye kommer og møver sig ind. Ja, hvad gør man ikke for at redde sin forkromede teori?



Figur 1. Ethylenglycol iflg. N&T.

Hvorom alt er, så vil vi nu lade som om den hellige grav er vel forvaret og dele fri-energi-incrementet op i to halvdele (symmetrien!) a -1,0 kJ mol⁻¹, men vi kan ikke hævde, at det er hydrogenbindingsenergi-bidrag, eftersom der helt klart desuden vil være et entropibidrag. Men vi

kan håbe på, at entropibidragene er ens, idet de løstigt fortolkes som »tab af frihedsgrader« ved etableringen af bindingen. (Der er ingen principiel forskel på AH og XH, sådan som N&T definerer dem, de tildeles derfor samme increment).



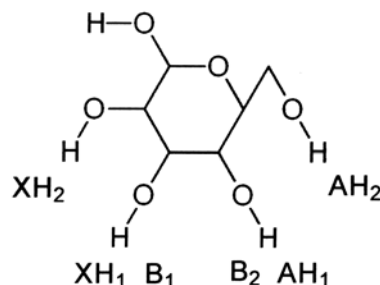
Figur 2. Erythritol iflg. N&T.

Ved at lægge 1 kJ/mol til erythritols værdi burde vi altså få glycerols, og xylitols værdi fremkommer ved at trække 1 kJ/mol fra og hexitols ved at trække 2 kJ/mol fra. Resultaterne og de heraf beregnede værdier af K/K₀ er vist i tabel 2.

Sødestof	K/K ₀	$\Delta\Delta G^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$
Ethylenglycol	1,0	
Glycerol	2,0(1,5)	-1,7(-1,0)
Erythritol	2,7	-2,0
Xylitol	3,0(3,4)	-2,7(-3,0)
Hexitol*	2,0(5,2)	-1,7(-4,0)

Tabel 2. Sødheder relativt til ethylenglycol samt hertil svarende fri-energier. Tal i parentes er estimeret på basis af erythritol.

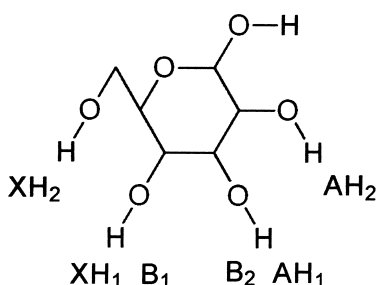
Når man tænker på de usikkerheder, der er på basistallene i tabel 1 (opnået af smagerpaneler), hvor relative sødheder angives med 1 betydende ciffer, der sagtens kan have en usikkerhed på 1-2, så må man nok sige at på nær hexitol, så ser det rimeligt godt ud. Men hexitol er tydeligvis ude i hampen. Man forledes til at tro, at det er utilladeligt at forestille sig at endnu et par AH...O-bindinger vil kunne etableres, der er trods alt både en donor og en acceptor at tage i betragtning. Men der er et spørgsmål, der må besvares.



Figur 3. D-glucose iflg. N&T.

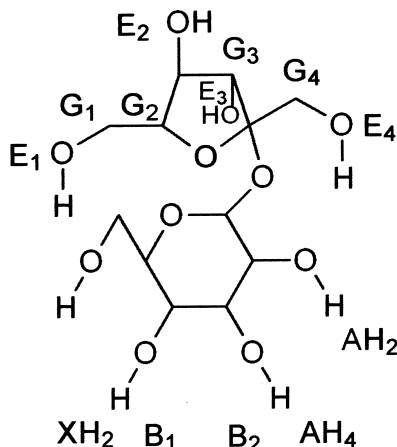
N&T's bindingsmønstre for såvel D- som L-glucose er som for erythritol jfr. figur 3 og 4. De »molære sødhedsværdier« er 0,25, altså nøjagtigt det samme som erythritols. Så det ser jo

rimelig godt ud, om end det modsiger mit tidligere udsagn om, at enantiomere forbindelser har forskellig sødhed. Der skal nok stå »kan have«. Når nu den tredimensionale struktur ikke synes at være bestemmende for sødheden (de to figurer vises i en plan projektion), så må man gætte på at andre aldohexoser har samme relative sødhed som glucose. Jeg har kun fundet værdien for D-galactose, og den er 0,6, så det er inden for usikkerheden den samme som glucosens 0,5.



Figur 4. L-glucose iflg. N&T.

Nofre har en interessant forklaring på, at fructose er dobbelt så sød som saccharose på molskalaen: 2 fructopyranosemolekyler pakkes samtidig i TMPYT. Men det kan vi umiddelbart forstå ud fra termodynamikken: ligevægtskonstanten bliver jo simpelthen også dobbelt så stor.



Figur 5. Saccharose iflg. N&T.

Så lad os da slutte af med saccharose, se figur 5. Man genfinder bindingsmønstret for glucose, hvad angår glucoseringen, men derudover ikke mindre end seks fra fructoseringen; G-interaktioner går på steriske interaktioner (repulsive?), mens E-interaktionerne er hydrogenbindingsinteraktioner. Her er N&T's udlægning af situationen:

»Its low potency is due to the absence of D and ionic interaction sites, to the low affinity of its polar interaction subsites (hydroxyl groups) as hydrogen acceptor or donor groups, and to the low efficiency of its steric interaction subsites«.

Det er denne svada, jeg i februar betegnede som en bortforklaring, snarere end en forklaring – eller måske snarere som man siger på engelsk: »begging the question«.

Lad os se hvad det vi ved nu kan bruges til. På ethylenglycol-skalaen har saccharose en sødhed på 9,1 svarende til $\Delta\Delta G^\circ = -5,4$ kJ/mol. Iflg. N&T er der »14 hydrogen bonds and 6 steric interaction«. Hvis vi nu antager, at hver hydrogenbinding bidrager med et increment på -1 kJ/mol som ovenfor, så giver det -14 kJ/mol i alt, herfra skal trækkes de to bidrag som ethylenglycol leverer; der er nu -12 kJ/mol tilbage. Vi er derfor nødt til at antage, at de steriske interaktioner giver anledning til et positivt bidrag på i alt $6,6$ kJ/mol. N&T synes at antage, at de steriske interaktioner virker stabiliserende jfr. citatet, men jeg gad nok se den kemiker, der ikke mener, at de er destabiliserende; mig gør det i hvert fald ikke ondt i, når jeg skal regne de steriske incrementer for positive. Så? Tjo – med det yderste af neglene!

I maj forsøger jeg mig med nogle chlorerede sukkerarter. Den såkaldte sucralose er en sådan, som er på vej ind på markedet. Sucralose er 4',1',6'-trichloro-4',1',6'-trideoxy-galactosucrose, og den er 650 gange sødere end saccharose. Imidlertid begynder teorien at krakelere, når vi går ind i denne række molekyler; og helt galt går det til sidst, når vi bevæger os ind i guanidinderivaternes verden.

Fodnoter

1. Fra Poul Erner Andersen »Vore levnedsmidler«, bind 4, tabel II, 1.; København, Polyteknisk Forlag, 1998.
2. Se artiklen fra dk3:03, hvor incrementbegrebet indføres som den ene måde at estimere DDG° på.

Nyt om...

Vinylalkohol i rummet

Vinylalkohol (ethenol, se figur) er blevet påvist i en sky af støv og gasser nær ved centrum af Mælkevejen 26.000 lysår ($= 2,5 \cdot 10^{20}$ m) væk fra Jorden.

Opdagelsen blev gjort af Barry Turner og kolleger ved en undersøgelse af radiobølger med bølgelængder omkring 3 mm. De påpeger, at opdagelsen af vinylalkohol er vigtig, fordi den kan lede til en bedre forståelse af dannelsen af komplekse organiske molekyler i rummet.

Bos

2001: Vinyl alcohol sighted in space. *Chemical & Engineering News*. 8. oktober: 27.

