

[Akceptuje](#)

W ramach naszej witryny stosujemy pliki cookies w celu świadczenia państwu usług na najwyższym poziomie, w tym w sposób dostosowany do indywidualnych potrzeb. Korzystanie z witryny bez zmiany ustawień dotyczących cookies oznacza, że będą one zamieszczone w Państwa urządzeniu końcowym. Możecie Państwo dokonać w każdym czasie zmiany ustawień dotyczących cookies. Więcej szczegółów w naszej [Polityce Prywatności](#)

[Portal](#) [Informacje](#) [Katalog firm](#) [Praca](#) [Szkolenia](#) [Wydarzenia](#) [Porównania międzylaboratoryjne](#)
[Kontakt](#)



[Laboratoria](#)
[.net](#)
[Innowacje](#)
[Nauka](#)
[Technologie](#)

[Logowanie](#) [Rejestracja](#) [pl](#)

Newsletter

zapisz się



- [Nowe technologie](#)
- [Felieton](#)
- [Tygodnik "Nature"](#)
- [Edukacja](#)
- [Artykuły](#)
- [Przemysł](#)

[Strona główna](#) > [Artykuły](#)

Zapach związków chemicznych a ich struktura molekularna

Człowiek posiada pięć zmysłów: dotyk, wzrok, słuch, smak i węch. Mechanizm działania większości z nich został dokładnie przebadany i poznany. Jednak zmysłem, który w dalszym ciągu pozostaje tajemnicą jest węch. Zapachy mogą wpływać na nasze samopoczucie, świadomość i zachowania społeczne. Z tego powodu supermarkety i centra handlowe często w czasie świąt rozpylają zapach cynamonu, dzięki czemu ludzie skłonni są zrobić większe zakupy. Pomimo tak dużego wpływu na nasze życie nie poznaliśmy molekularnych podstaw odczuwania za pomocą węchu. Wiadomym jest, że zmysł ten odbiera bodźce poprzez substancje chemiczne obecne w powietrzu.



Odczuwamy substancje o masie cząsteczkowej nie większej niż 300 a.u., które są niejonowe oraz lotne w temperaturze pokojowej. Przeważnie substancje zapachowe posiadają grupy funkcyjne, które można powiązać z ich wonią, jednakże nie zawsze ich obecność jest wymagana do wystąpienia zapachu. Rozróżnia się siedem podstawowych rodzajów zapachów: eteryczny, kamforowy, zbutwiałe, kwiatowy, miętowy, ostry i zgniły (1). Podział zapachów na kategorie jest rzeczą względną, ponieważ inaczej niż w przypadku wzroku czy słuchu, każdy z nas może je różnie odczywać. Stąd biorą się również trudności w badaniu mechanizmów działania węchu. Sam aparat węchowy jest zlokalizowany w kanałach nosowych i zgrupowany w dwa obszary o powierzchni około 2,5 cm². Obydwa te obszary zawierają w sumie około 50,000,000 komórek nerwowych.

Obecnie istnieją dwie teorie opisujące powiązanie właściwości substancji chemicznej z jej zapachem. Pierwsza teoria to teoria tzw. odotypów, wiążąca występowanie określonych grup funkcyjnych i kształtu cząsteczki z jej zapachem. Drugą teorią jest teoria wibracyjna, starająca się powiązać strukturę wibracyjną cząsteczki (jej widmo w podczerwieni) z zapachem. Każda z wymienionych teorii stara się odpowiedzieć na następujące pytania: w jaki sposób jesteśmy w stanie rozróżnić i określić zapach dziesiątek tysięcy substancji? Jaka właściwość cząsteczek determinuje ich zapach? Dlaczego niektóre cząsteczki zupełnie różniące się budową chemiczną mają podobne zapachy? Dlaczego związki o bardzo podobnej budowie chemicznej mają czasem zupełnie różne zapachy? (1, 2)

Teoria odotypów opiera się na podobnym mechanizmie jaki jest wykorzystywany w opisywaniu oddziaływań ligand-receptor. Zakłada ona, że za wiązanie się liganda do receptora odpowiadają oddziaływania elektrostatyczne, dipolowe, mostki wodorowe, oddziaływania hydrofobowe oraz kształt cząsteczki. Siła wiązania cząsteczki do receptora jest związana z jej kształtem oraz grupami funkcyjnymi jakie posiada ona na powierzchni. Każda zmiana struktury molekularnej wpływa na wiązanie liganda. Teoria odotypów zakłada istnienie receptorów wykrywających nie określone cząsteczki, ale tylko grupy funkcyjne takie jak grupa hydroksylowa, aldehydowa, karbonylowa, sulfonowa itd. Pobudzenie każdego z receptorów „zapachowych” powoduje powstanie określonego wrażenia. Wiązanie się cząsteczki posiadającej wiele grup funkcyjnych spowoduje pobudzenie wielu receptorów i w konsekwencji powstanie bardziej skomplikowanego zapachu. Siła wiązania się cząsteczki do poszczególnych receptorów wpłynie z kolei na siłę zapachu (3).

Dobrym przykładem związków o różnej budowie chemicznej i podobnym zapachu jest etylowy szczawian citronellylu oraz cyklopentadekanolid. Obydwa związki posiadają zbliżony do siebie zapach piżma. Teoria odotypów zakłada, że związki te przyjmują w warunkach pokojowych podobną konformację i dlatego posiadają podobny aromat.

Związki o zapachu piżma należą do bardzo różnych strukturalnie grup chemicznych takich jak związki policykliczne, nitrowe pochodne benzenu oraz makrocykle. Zaobserwowano także, że związki o zapachu piżma posiadają atom tlenu w postaci grupy karbonylowej lub hydroksylowej oraz duży człon hydrofobowy. Zapach tych związków został w większości odkryty za pomocą przypadku, a nie planowanej syntezy (4).

Kolejnym ciekawym przykładem są związki chemiczne o zapachu ambry. Ambra jest wydzieliną układu pokarmowego wielorybów (głównie kaszalotów), wykorzystywaną w produkcji perfum.

Naturalna ambra jest niesamowicie droga i rzadka, dwa kilogramy oczyszczonej przez piasek i ocean ambry kosztują tyle ile luksusowy mercedes.

Zapach ambry jest interesujący ze względu na różnorodność budowy chemicznej związków wykazujących ten aromat. W 1983 roku Vlad zaproponował, że zapach ambry może wynikać nie tylko z czynników stereochemicznych, jak kąty między wiązaniami, długości wiązań czy określone grupy funkcyjne, ale także z właściwości elektronowych cząsteczki takich, jak np. kształt orbitali HOMO. Doszedł on do wniosku, że orbital LUMO tworzy trójkąt pomiędzy dwoma wodorami, a atomem tlenu. W 1987 firma Quest International odkryła związki o zapachu ambry oparte na strukturze 2-cykloheksenyl-1,3-dioksanu. Spośród ośmiu możliwych stereoisomerów tylko cztery wykazują zapach ambry, trzy spośród nich bardzo silny, jeden słaby. Warto wspomnieć, że badacze nie zawsze potrafili przewidzieć, który z stereoisomerów będzie wykazywał silniejszy zapach.

Przypadek związków wykazujących aromat ambry ukazuje, że nie zawsze tylko kształt cząsteczki i obecność grup funkcyjnych będą odpowiadały za ewentualną woń określonej substancji. Jest również przykładem tego, jak trudno jest na podstawie znajomości budowy chemicznej substancji przewidzieć jej zapach (5).

Innym przykładem związków zapachowych, których aromat można tłumaczyć za pomocą teorii odotypów, są związki o zapachu gorzkich migdałów. W gorzkich migdałach występuje amygdalina, której hydroliza daje benzaldehyd oraz kwas cyjanowodorowy. Zapach migdałów wykazuje wspomniany aldehyd benzoesowy oraz kwas cyjanowodorowy, który jest cząsteczką bardzo małą (2).

Grupa aldehydowa w benzaldehydzie może być podmieniona inną grupą o podobnych właściwościach elektronowych i rozmiarze, bez większych zmian w zapachu, tak jak w przypadku cyjanobenzenu oraz nitrobenzenu. We wszystkich tych przypadkach końcowy atom podstawnika posiada niewielki ładunek ujemny, a kształt całej cząsteczki nie ulega większym zmianom. Moore w 1971 roku stwierdził, że im kształt molekularny cząsteczki jest bliższy benzaldehydowi, tym silniejszy będzie ona wykazywać zapach gorzkich migdałów. Jednakże w wyniku kolejnych badań okazało się, że ta definicja jest zbyt ogólna, więc Dearden w 1994 wyprowadził matematyczną zależność wiążącą zapach z fizykochemicznymi właściwościami cząsteczki takimi, jak: hydrofobowość, ciepło tworzenia, energie orbitali HOMO i LUMO, moment dipolowy itd. Wyprowadzony model prawidłowo przewidział zapach 92,5 % testowych związków (6).

Beelens w 1974 roku przedstawił kilka wymagań strukturalnych dla wystąpienia zapachu gorzkich migdałów: grupy funkcyjne muszą być elektronowo-akceptorowe, monopodstawione pochodne benzenu muszą wykazywać moment dipolowy pomiędzy 2, a 4 Debye'a, benzenowe i heteroaromatyczne związki takie jak tiofen i furan dają najsilniejszy aromat oraz że elementem wymaganym w przypadku związków aromatycznych jest ugrupowanie $C=C-C=C$. Dla związków o zapachu gorzkich migdałów teoria odotypów stworzyła model, który z dużym prawdopodobieństwem potrafi przewidzieć zapach migdałowy nowych związków (1).

Teoria odotypów ukazuje nam, że człowiek jest w stanie z dużym prawdopodobieństwem określić obecność grup funkcyjnych w związkach chemicznych. I tak: grupa -SH zawsze będzie pachnieć siarkowo, obecność grupy -OH wykryjemy jako charakterystyczny ostry zapach spirytusu, grupa -CN doda metaliczny charakter do zapachu migdałów. Z równie dużym prawdopodobieństwem będziemy w stanie określić obecność grup -NC, -NOH, -NO₂ oraz -CHO.

Jeśli człowiek jest w stanie tak dokładnie wykryć grupy funkcyjne związków chemicznych, to aparat receptorowy musi w jakiś sposób być wyczulony na niewielkie zmiany w strukturach elektronowych grup funkcyjnych. Jednakże nie zawsze są to prawidłowe przypuszczenia. Często zdarza się, że zamiana grupy funkcyjnej na kompletnie inny strukturalnie element nie powoduje dużej zmiany

w zapachu. Takim przykładem jest zamiana połączenia tioeterowego na wiązanie podwójne. Dodatkowym problemem jest zapach małych cząsteczek gazowych. Powinny one móc tworzyć wiele połączeń w postaci np. wiązań wodorowych. Wynika z tego, że w dużych stężeniach powinny pachnieć podobnie, a tak nie jest. Przykładowo ozon, heksafluorek siarki czy dwutlenek siarki pachną zupełnie inaczej w całym zakresie stężeń (3).

Teoria odotypów nie wyjaśnia również zapachu enancjomerów. Niektóre pary wykazują bardzo podobne, jeśli nie identyczne zapachy, a inne mają zupełnie różne aromaty. Twórcy tej teorii tłumaczą to tym, że receptory węchowe są chiralne, więc będą różnie odbierać zapachy związków optycznie czynnych. Oznacza to, że w aparacie nosowym istnieją dwie klasy receptorów. Jeśli para enancjomerów ma ten sam zapach to powinny one w ten sam sposób pobudzać obydwa receptory. W tym wypadku teoria ta kłóci się z przypadkami kiedy posiadają one różne zapachy (7).

Przedstawiona powyżej teoria nie jest w stanie z zadowalającą dokładnością przewidzieć aromatu nowych związków. Pradobodobnie wymaga ona dopracowania i dalszych badań.

Teoria wibracyjna została po raz pierwszy zaproponowana przez Dyson'a w 1937, a później rozwinięta w latach 50 i 60 XX wieku. Zakładała ona, że receptory węchowe selektywnie wchodzi w rezonans z substancjami zapachowymi i dzięki temu znając widmo w podczerwieni danego związku można przewidzieć jego zapach. Teoria ta początkowo nie uzyskała większego rozgłosu ze względu na kilka wad: nie potrafiła ona wytłumaczyć różnego zapachu izomerów optycznych i nie tłumaczyła występowania bezwonnnych związków. Dodatkowo badacze nie mogli wytłumaczyć mechanizmu na jakim opierałoby się odczuwanie związków chemicznych poprzez ich widmo wibracyjne. Dopiero w 1994 roku Turin zaproponował nową teorię opartą na starej. Pomogło mu odkrycie nieelastycznego elektronowego spektroskopu wibracyjnego (IETS) oraz to, że białka są w stanie działać jak ten spektroskop. W celu porównania podejścia obydwu teorii do określonych zapachów, przedstawiono poniżej w jaki sposób teoria wibracyjna tłumaczy zapach piżma, ambru i gorzkich migdałów (1).

Jak już wspomniano aromat piżma wykazuje wiele różnorodnych chemicznie związków. Teoria odotypów nie była w stanie przewidzieć zapachu nowych związków ze względu na zbyt dużą różnorodność strukturalną. Teoria wibracyjna nie opiera się na elementach strukturalnych cząsteczek, ale na ich widmach wibracyjnych. W przypadku związków o zapachu piżma można zauważyć niesamowite podobieństwo widm bardzo różnych strukturalnie cząsteczek.

Kolejnym omawianym zapachem była ambra. Teoria odotypów potrafi z pewną dokładnością przewidzieć zapach ambry w jednej grupie związków, jednak nie jest w stanie z dobrym przybliżeniem przewidzieć zapachu nowo syntetyzowanych cząsteczek. Podobnie jak w przypadku aromatu piżma, tak i w przypadku związków o zapachu ambry zaobserwowano bardzo duże podobieństwo widm, szczególnie w okolicach 1400 - 1500 cm^{-1} oraz 1000 cm^{-1} (1).

Ostatnią grupą związków omawianą na podłożu teorii wibracyjnej będą cząsteczki o zapachu gorzkich migdałów. Widma tych aromatycznych substancji porównano z widmem kwasu cyjanowodorowego, ponieważ często jest on uważany za jedną z wzorcowych substancji wykazujących zapach migdałów. Pasma absorpcyjne w okolicach 1000 cm^{-1} bardzo dobrze odpowiadają drganiu 920 cm^{-1} dla cyjanowodoru, również pasma związków organicznych w okolicach 2000 cm^{-1} mieszczą się w obszarze o szerokości 400 cm^{-1} wraz z drganiem 2094 cm^{-1} cyjanowodoru. Niewielkie różnice w liczbie falowej można tłumaczyć tym, że zapach cyjanowodoru jest trochę bardziej metaliczny, natomiast związków organicznych „miękki”, jest to wynikiem nieznacznej różnicy w wartościach liczb falowych. Dużą zaletą teorii wibracyjnej w odniesieniu do poprzedniej teorii jest bardzo duża możliwość przewidywania zapachu molekuł. Turin w swojej pracy

podzielił spektrum częstości drgań cząsteczek na cztery obszary w których identyfikacja pasm widm wystarczy do określenia aromatu z dużym prawdopodobieństwem. Metoda opracowana przez Turina nigdy w prosty sposób nie zdefiniowała fałszywie rodzaju zapachu. Ewentualne błędy autor tłumaczy błędami w literaturze określającymi aromat substancji, błędami w obliczeniach widm wibracyjnych lub błędami algorytmu. Okazało się, że przedstawiona metoda doskonale sprawdza się do określania aromatu nowych związków przed syntezą, poprzez porównywanie obliczonego widma nowej substancji z widmem wzorcowego zapachu (1, 3).

Przeprowadzono szereg eksperymentów w celu określenia, która z teorii jest bardziej bliska prawdy. Większość wykazała, że zdecydowanie bardziej poprawna jest teoria wibracyjna. Ma ona jednak jedną istotną wadę w porównaniu z teorią odotypów. Otóż nie potrafi w żaden sposób przewidzieć mocy zapachu oraz dlaczego niektóre substancje w ogóle go nie mają. Teoria odotypów oparta w pewnej mierze na mechanizmie wiązania liganda do receptora tłumaczy moc zapachu poprzez porównanie do mocnych i słabych agonistów, natomiast bezwonna substancja będzie antagonistą receptorów węchowych (2).

Podsumowując, jeśli prawdziwość teorii będziemy mierzyć poprzez jej zdolność przewidywania zapachu nowych związków to okaże się, że żadna z obydwu teorii nie może z całkowitą pewnością przewidzieć aromatu nowej substancji. Jednakże teoria wibracyjna odnosi na tym polu znacznie większe sukcesy niż teoria odotypów. Z kolei teoria odotypów jest w stanie w pewnym stopniu wytłumaczyć moc zapachu nowych związków. Dlatego Luca Turin oraz Fumiko Yoshii przyjęły tymczasową teorię zakładającą, że rodzaj zapachu jest odczywany na podstawach teorii wibracyjnej, natomiast jego moc na podstawach teorii odotypów. Prawdziwa teoria w dalszym ciągu czeka na odkrycie i na pewno będzie nagrodzona nagrodą Nobla.

Autor: Małgorzata Staroń

Fot:

http://www.sciencephoto.com/image/360761/530wm/T8900477-Perfume_research,_cosmetics_industry-SPL.jpg

Literatura:

- 1) K.J Rossiter, 1996, Structure-Odor Relationships, Chemical Reviews, 96 (8), 3201-3240
- 2) L. Turin, and F. Yoshii, 2002, Structure-odor relations: a modern perspective, In: Handbook of Olfaction and Gustation, Ed. R. Doty. Marcel Dekker, New York
- 3) L. Turin, 2002, A method for the calculation of odor character from molecular structure, Journal of Theoretical Biology, 216, 367-385
- 4) M. J. Greenberg, 1979, Dependence of Odor Intensity on the Hydrophobic Properties of Molecules. A Quantitative Structure Odor Intensity Relationship, J. Agric. Food Chem., Vol. 27, No. 2
- 5) M.Yu.Gorbachov and K.J. Rossiter, 1999, A New Electronic-Topological Investigation of the Relationship between Chemical Structure and Ambergis Odour, Chemical Senses, 24, 171-178
- 6) P. W. Meijboom, 1964, Relationship Between Molecular Structure and Flavor Perceptibility of Aliphatic Aldehydes, The Journal of the Am. Oil Chem. Society, 41, 326-328
- 7) Y. Sugawara, C. Hara, T. Aoki, N. Sugimoto and T. Masujima, 2000, Odor Distinctivness between Enantiomers of Linalool: Difference in Perception and Responses Elicited by Sensory Test and Forehead Surface Potential Wave Measurment, Chemical Senses, 25, 77-84

<http://laboratoria.net/artukul/11685.html>

Informacje dnia: [Jak otworzyć laboratorium? Dziękujemy za odwiedzinę na targach Labs Expo W przyszłości będziemy jedli mięso z drukarki Ruszył nabór na wspólne projekty przedsiębiorców i naukowców; w puli 66 mln zł Błonica - choroba groźna także dla dorosłych 87% internautów uważa hejt za poważny problem społeczny](#) [Jak otworzyć laboratorium? Dziękujemy za odwiedzinę na targach Labs Expo W przyszłości będziemy jedli mięso z drukarki Ruszył nabór na wspólne projekty przedsiębiorców i naukowców; w puli 66 mln zł Błonica - choroba groźna także dla dorosłych 87% internautów uważa hejt za poważny problem społeczny](#) [Jak otworzyć laboratorium? Dziękujemy za odwiedzinę na targach Labs Expo W przyszłości będziemy jedli mięso z drukarki Ruszył nabór na wspólne projekty przedsiębiorców i naukowców; w puli 66 mln zł Błonica - choroba groźna także dla dorosłych 87% internautów uważa hejt za poważny problem społeczny](#)

Partnerzy