

フルクトースの甘味の温度依存性に関する研究

野内 陽向[†]、山口 悟^{†*}

[†]茨城県日立第一高等学校 化学部 〒317-0063 茨城県日立市若葉町3丁目15番1号

(2025年7月11日 受付; 2025年7月31日 受理)

Abstract

フルクトースの甘味は大きな温度依存性を示す。本研究では、NMR スペクトル測定と分子軌道法計算から、フルクトースの分子構造に着目し、それが甘味に与える影響について評価した。

フルクトースは5つの平衡構造をとることができる。¹H-および¹³C-NMR スペクトル測定と RHF/6-31G(d)レベルの分子軌道法計算より、その5つの中で、 α -フルクトピラノース “ α -FP” および直鎖構造のフルクトース “CS-Fru” の生成比は非常に小さく、甘味には大きく関与しないことが示唆された。本研究より、フルクトースの甘味の大きな温度依存性は、甘味が最も大きいとされている β -フルクトピラノース “ β -FP” の分子内の振動・回転運動が激しくなることによる、 β -FP の配座のわずかな変化に起因することが示唆された。

Introduction

糖とは水に溶けやすく、甘味のある炭水化物である。

フルクトースは化学式 $C_6H_{12}O_6$ で表される代表的な単糖であり、糖の中で最も甘味が強いと言われている¹⁾。糖の甘味を評価する際、甘味度と呼ばれる指標がある²⁾。甘味度は人間の舌による官能評価で判定され、同じ温度のスクロース水溶液の甘さを1としたときの相対値で甘さを表す方法である。

同じ化学式をもつ単糖として、グルコース、ガラクトースおよびマンノースが有名である。一般的に、糖と言えば強い甘味を持つというイメージがあるが、ガラクトースやマンノースなどは甘味が弱い。図1に、文献3)を参考に作成したスクロース、フルクトース、グルコースおよびガラクトースの甘味度の温度変化を示した。図の縦軸は甘味度を表し、横軸は温度を表している。図1より、フルクトースは温度が5°C付近では甘味度が1.5であったが、60°Cまで上昇すると0.8と甘味度が大きく変化する。一方、図1に示したよう

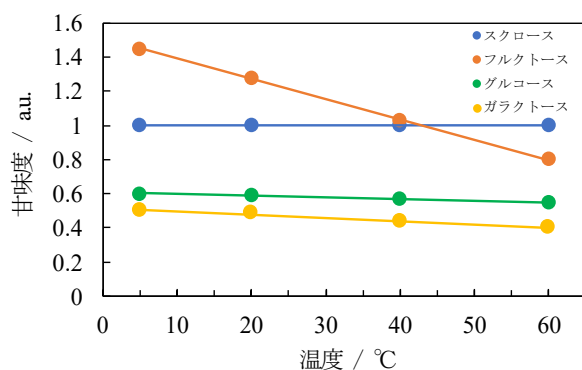


図1 甘味度と温度との関係

に、他の単糖であるスクロース、グルコース、ガラクトースにおける甘味度の温度依存性は小さい。このようなフルクトースの甘味は温度依存性があることはいくつかの報告がある^{1),4)}。

さらに、フルクトースは図2に示した2つの六員環構造の α -フルクトピラノース “ α -FP” および β -フルクトピラノース “ β -FP”、直鎖構造のフルクトース “CS-Fru”、そして2つの五員環構造の α -フルクトフラノース “ α -FF” および β -フルクトフラノース “ β -FF” の、計5つの平衡構造をとることがわかっている。

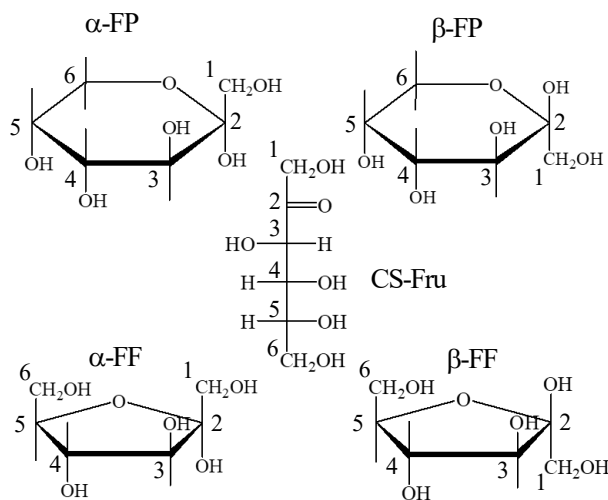


図2 フルクトースの5つの平衡構造 六員環構造の α -フルクトピラノース “ α -FP” および β -フルクトピラノース “ β -FP”、直鎖構造のフルクトース “CS-Fru”、そして五員環構造の α -フルクトフラノース “ α -FF” および β -フルクトフラノース “ β -FF”

図3に、文献5)に報告されている5つの平衡構造 (β -FP、 β -FF、 α -FP、 α -FF、CS-Fru) の存在比を示した。図の横軸が温度、縦軸が各平衡構造の存在比を示している。図1に示したフルクトースの甘味の温度依存性は、図3に示したように最も甘味が強い β -フルクトピ

* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@*****

***** = aol.jp

Present address: 茨城県立高萩清松高等学校
〒318-0001 茨城県高萩市赤浜 1864 番地

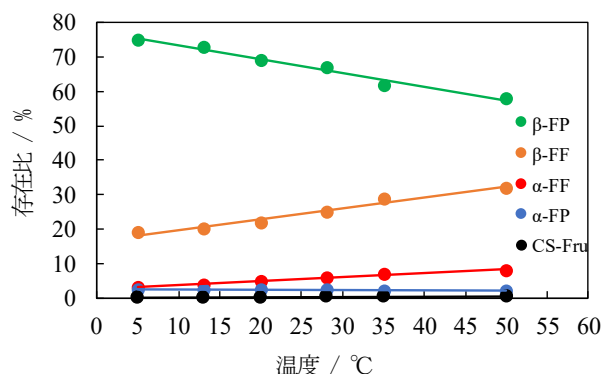


図 3 5つの平衡構造であるβ-フルクトピラノース“β-FP”およびβ-フルクトフラノース“β-FF”、α-フルクトフラノース“α-FF”およびα-フルクトピラノース“α-FP”、そして直鎖構造のフルクトース“CS-Fru”の存在比の温度依存性

ラノースβ-FP が温度上昇に伴い減少することで起こると報告されている⁴⁾。しかしながら、図 1 では温度上昇とともに甘味度は約 50%減少したが、図 3 においてβ-FP の存在率はわずか 15%の減少であった。したがって、フルクトースの甘味度に関しては温度上昇によるその平衡構造の変化だけで説明するのは難しいと考えられる。

そこで本研究では、フルクトースの甘味について、NMR スペクトル測定と分子軌道法計算から、フルクトースの配座に着目し、それが甘味に与える影響について評価した。

Experimental

測定装置およびプログラム

NMR スペクトル測定装置(ADVANCE III 400 Bruker 製 400MHz)、量子化学計算パッケージ(GAMESS)、ウェブインターフェースアプリケーション(WebMO)⁶⁾

試薬

フルクトース(関東化学 鹿特級)、重アセトン(関東化学 NMR 用)、重水(関東化学 NMR 用)

フルクトースの NMR 測定と存在比の算出

茨城大学工学部のご支援のもと、フルクトースの¹H-NMR および¹³C-NMR スペクトル測定を行った。溶媒には重水を用い、標準試料には重アセトンを用いた。サンプル管に 0.86 mol/L のフルクトース重水溶液を加え、5°Cずつ温度を変えながら、20°Cから 45°Cの NMR スペクトル測定を行った。重アセトンのメチル基の化学シフト値“δ”(29.4ppm)を基準にスペクトルを解析した。文献 5)を参考にし、¹H-NMR スペクトルからフルクトースのα-FF、β-FF およびβ-FP の存在比を 1 位の炭素“C1”原子に結合している水素 H¹原子由

来の化学シフトδ値それぞれ、3.55 ppm、3.40 ppm および 3.45 ppm におけるピークの積分強度から算出した。α-FP と CS-Fru の存在比を 4 位の炭素“C4”原子に結合している H⁴原子由来のδ値それぞれ、3.85 ppm および 3.80 ppm におけるピークの積分強度から算出した。

フルクトースの分子軌道計算

WebMO 上で、GAMESS を用い、フルクトースの分子軌道計算を行った。水溶媒中のフルクトースを RHF/6-31G(d)レベルで構造最適化し、NMR スペクトルを算出した。

Results and Discussion

甘味とフルクトースの平衡構造との関係

図 4 に、¹H-NMR スペクトル測定より得られたβ-FP、β-FF およびα-FF の存在比の温度依存性を示した。図の横軸が温度、縦軸が各平衡構造の存在比を示している。図 3 と図 4 との比較より、本研究からも文献 5)に報告されているような温度の上昇とともにβ-FP の存在比が減少し、β-FF およびα-FF の存在比がわずかに上昇するといった傾向を確認できた。また、本実験での¹H-NMR スペクトル測定においてα-FP と CS-Fru のそれぞれ、3.85 ppm および 3.80 ppm における H⁴原子由来の信号は、S/N 比が悪いため見つけることができなかった。しかしながら、図 3 に示した文献 5)においてもα-FP および CS-Fru の存在比は非常に小さな値であり、私たちの結果を支持していると考えられる。したがって、フルクトースの平衡構造において、α-フルクトピラノース“α-FP”および直鎖構造のフルクトース“CS-Fru”の構造はその甘味には大きく関与しないことが示唆された。

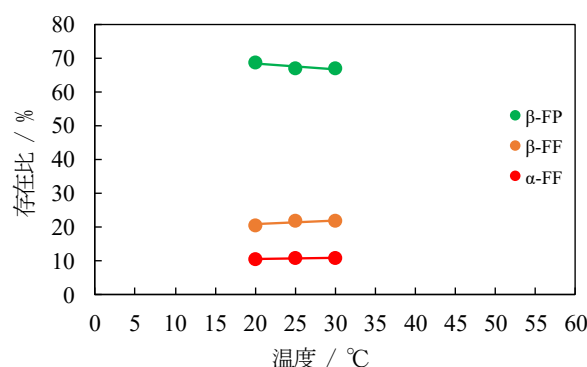


図 4 ¹H-NMR 測定より得られたβ-フルクトピラノース“β-FP”、β-フルクトフラノース“β-FF”およびα-フルクトフラノース“α-FF”の存在比の温度依存性

フルクトースの final heat of formation

図 5 に、図 2 に示したフルクトースの 5 つの平衡構造の final heat of formation (計算から得られた標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$) を示した。計算は RHF/6-31G(d) レベルで行った。その際、5 つの平衡構造において初期構造を複数回変化させ、構造最適化を行い、最も小さな $\Delta_f H^\circ$ をもつ構造を選択した。図 5 より、フルクトースの 5 つの平衡構造において、最も存在比の大きい β -フルクトピラノース “ β -FP” が最も小さな $\Delta_f H^\circ$ の値を取ることが分かった。また、図 3 において存在比が小さく、私たちの測定では S/N 比が悪いためその確認できなかった α -FP と CS-Fru の $\Delta_f H^\circ$ はそれぞれ最も大きな値と 2 番目に大きな値を取ることがわかった。

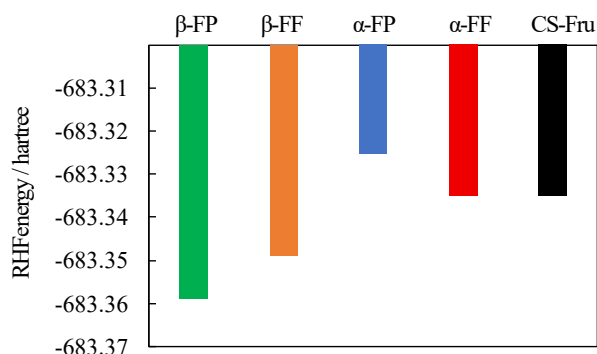


図 5 フルクトースの 5 つの平衡構造の final heat of formation (計算から得られた標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$) 六員環構造の α -フルクトピラノース “ α -FP” および β -フルクトピラノース “ β -FP”、直鎖構造のフルクトース “CS-Fru”、そして五員環構造の α -フルクトフラノース “ α -FF” および β -フルクトフラノース “ β -FF”

^{13}C -NMR および ^1H -NMR

図 6 に一例として、20°C (黒色) と 45°C (橙色) における 0.86 mol/L フルクトース重水溶液の ^{13}C -NMR スペクトルを示した。図 6 に示したスペクトルは β -FF と α -FF における C^1 原子と C^6 原子に由来する化学シフト δ のピーク値 (63 ppm 付近) である。図 6 より、20°C から 45°C と温度の上昇とともに、 β -FF と α -FF におけるそれらの δ のピーク値が低磁場側にシフトし、それらのピーク値における線幅がブロードになることがわかった。また、20°C (黒色) と 45°C (橙色) における ^{13}C -NMR スペクトルを比較すると、45°C のスペクトルの

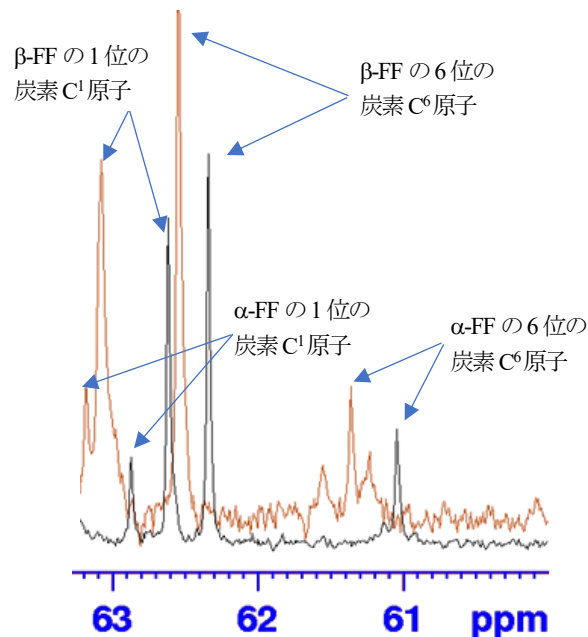


図 6 20°C (黒色) と 45°C (橙色) における β -FF と α -FF の ^{13}C -NMR スペクトル

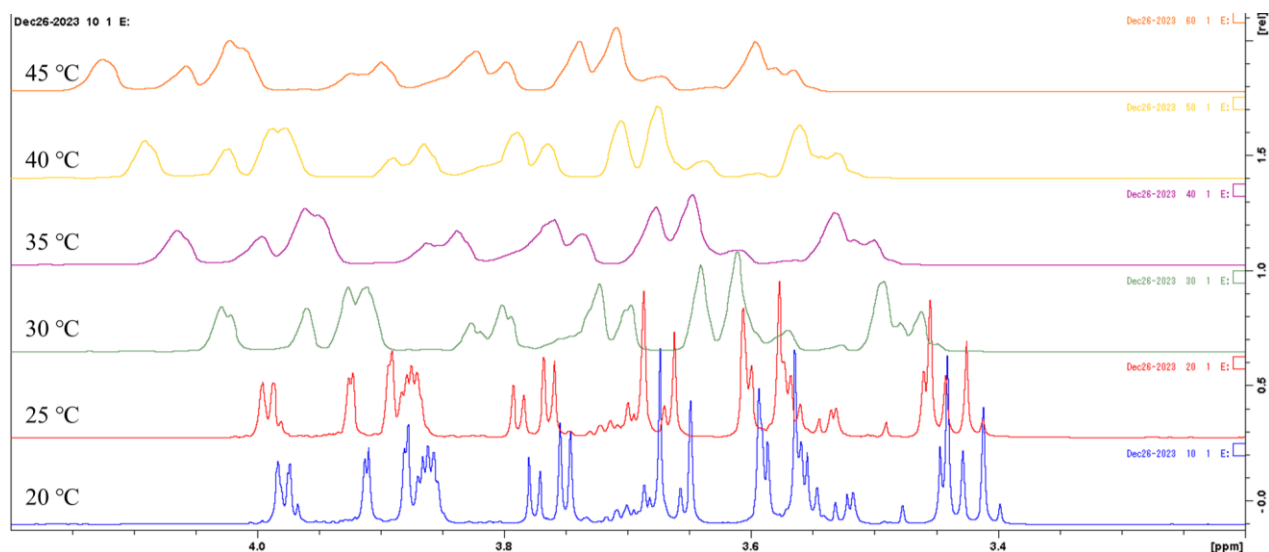


図 7 温度を 20 °C から 45 °C まで 5 °C ずつ変化させたときの 0.86 mol/L フルクトース重水溶液の ^1H -NMR スペクトル

方が S/N 比が悪い。それは温度の上昇による核スピンのボルツマン分布や縦緩和時間“ T_1 ”の変化、熱雑音などに起因するものである。

図 7 に、温度を 20°C から 45°C まで 5°C ずつ変化させたときの 0.86 mol/L フルクトース重水溶液の ^1H -NMR スペクトルを示した。図 6 に示した ^{13}C -NMR スペクトルと同様に、温度の上昇に伴い観測された ^1H -NMR スペクトルの全ての化学シフト δ のピークの値が低磁場側にシフトし、それらピークの線幅がブロードになることがわかった。一方、温度が上昇してもスペクトルの S/N 比は変化しなかった。S/N 比の変化のない理由は、炭素 ^{13}C 原子に比べて、水素 ^1H 原子の天然存在比が大きいためである。改めて、天然存在比の違いを確認できた。

フルクトースの化学シフト“ δ ”の理論値の算出

図 8 に、 β -フルクトピラノース β -FP の(A)最安定構造、(B)3 位の炭素“ C^3 ”原子に結合したヒドロキシ“OH”基の向きを変化させた準安定構造、(C) C^3 原子と 4 位の炭素“ C^4 ”原子に結合する OH 基の向きを変化させた準安定構造、(D) (A)を環反転した準安定構造および (E)5 位の炭素“ C^5 ”原子に結合する OH 基の向きを変化させた準安定構造を、ボール&スティックモデルで表現した分子構造を示した。図 8 に示した構造はほんの一例であり、 β -FP に関して、10 種類の準安定構造が確認できた。もし β -FP の準安定構造を探索するのであれば、感覚的ではあるが非常に多くの数になると考えられる。

図 9 に、RHF/6-31G(d)レベルの計算から得られた、最安定構造の β -FP (図 8 の(A)に示した分子構造)における C^4 原子に結合している水素“ H^4 ”原子の NMR 信号を示した。その 3.5 ppm の信号は、隣接する C^3 原子と C^5 原子に結合した 2 つの H 原子のため、ピークの形状はトリプレットとなることも確認できた。

図 10 は、図 8 に示した最安定構造(A)と 4 つの準安定構造(B)~(E)の合計 5 つの β -FP における H^4 原子の NMR 信号を示している。また図 10 において、図 9 と同様に、それらの信号の化学シフト“ δ ”値は異なるが全てトリプレットのピークとなった。図 10 より、 β -FP の分子構造において C^3 原子、 C^4 原子および C^5 原子に結合した OH 基の H 原子の向きが異なることにより、最安定構造(A)の H^4 原子の 3.5 ppm のトリプレットのピークがそれぞれ、(D)や(E)の構造に変化すると低磁場側へシフトし、(C)や(B)の構造に変化すると高磁場側へシフトすることがわかった。つまり、 β -FP において、そのわずかな分子構造の変化にともない H^4 原子の NMR 信号の数が増えることがわかった。温度を 20°C から 45°C へ上昇させることにより、フルクトースだけでなく一般的に有機化合物の分子内振動運動や分子内回転運動が激しくなり、最安定な構造だけでなく、多

くの準安定な構造にも変化する。その構造変化による化学交換により特定の原子の化学シフト値が変化する場合、交換速度が NMR の時間分解能よりも速いと、複数の信号として観測されるのではなく、それらの平均的な化学シフト値を持つ単一の信号として観測される。その結果として、特定のピークの線幅がブロードになると考えられる。したがって、図 6 と図 7 の NMR スペクトルのブロード化はそのような化学交換より引き起こされることが示唆された。

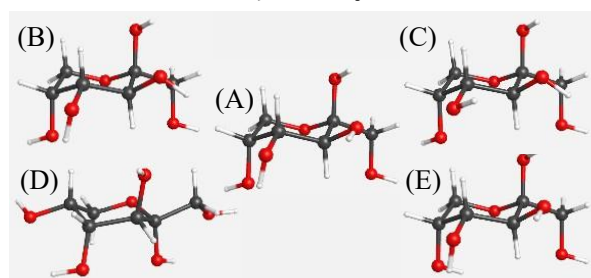


図 8 WebMO 上で計算した β -フルクトピラノース β -FP の(A)最安定構造、(B) C^3 原子に結合した OH 基の向きを変化させた準安定構造、(C) C^3 原子と C^4 原子に結合する OH 基の向きを変化させた準安定構造、(D) (A)を環反転した準安定構造、(E) C^5 原子に結合する OH 基の向きを変化させた準安定構造をボール&スティックで表現した構造図

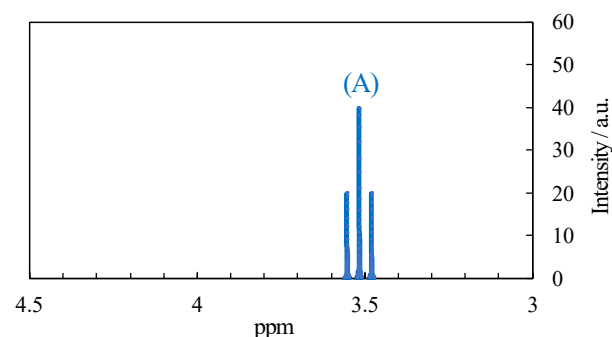


図 9 計算より得られた(A) β -FP の最安定構造における H^4 原子の NMR 信号

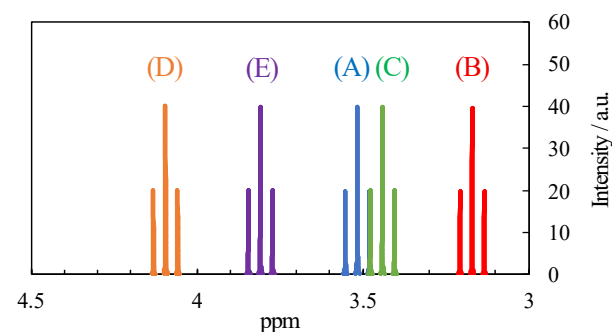


図 10 計算より得られた β -FP の(A)から(E)の分子構造における H^4 原子の NMR 信号

さらに、図6と図7より、温度の上昇とともにNMRスペクトルのピークが全体的に低磁場側にシフトすることがわかった。図8、図9および図10より、温度の上昇とともに β -FPの構造においても多くの準安定構造をとることも示唆された。温度の上昇に伴い、フルクトースの分子内振動や分子内回転運動が活発になる。これにより、配座の変化や環反転、あるいは環構造の歪みが生じやすくなる。その結果、分子内相互作用の変化によりプロトンの遮蔽効果が低下し、フルクトースのNMRスペクトルにおいて、シグナルが低磁場側にシフトすると考えた。

Conclusions

フルクトースは温度変化に伴い、5つの大きな平衡構造をとることができる。本研究からその5つの平衡構造において α -フルクトピラノース“ α -FP”および直鎖構造のフルクトース“CS-Fru”は生成比が非常に小さく、それらは甘みには大きく関与しないことが示唆された。さらに本研究から、フルクトースの甘味度の大きな温度依存性は、甘味が最も大きいとされる β -フルクトピラノース“ β -FP”の分子内の振動・回転運動が激しくなることによる β -FPのわずかな配座の変化や、小さな環構造の歪みに起因することが示唆された。したがって、フルクトースの甘味の強い温度依存性はフルクトースの分子構造に深く関係していることが示唆された。

References

- 1) 浜島書店, 二訂版ニューステージ化学図表, 250-251, (2024).
- 2) 甘味度, 独立行政法人農畜産業振興機構のURL:
https://www.alic.go.jp/koho/kikaku03_000994.html
- 3) 前橋 健二, *日本醸造協会誌* **106**(12), 818-825, (2011).
- 4) 石川 伸一, *化学と教育*, **67**(8), 372-373, (2019).
- 5) Thomas Barclay, Milena Ginic-Markovic, Martin R Johnston, Peter Cooper, Nikolai Petrovsky, *Carbohydrate Research* (2012), **347**(1), 136-141.
- 6) WebMO: <https://www.webmo.net/>

Acknowledgement

NMR測定につきましては、茨城大学理工学研究科の福元 博基 教授にご協力およびご指導いただきました。量子化学計算につきましては、千葉工業大学応用化学科の山本典史 教授にご協力およびご指導いただきました。両先生方には、この研究を進めるにあたり多大なご支援を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。