Downloaded from UvA-DARE, the institutional repository of the University of Amsterdam (UvA)
http://dare.uva.nl/document/109775

File ID 109775
Filename Samenvatting

SOURCE (OR PART OF THE FOLLOWING SOURCE):
Type Dissertation
Title Triacylglycerol structures and the chocolate fat bloom mechanism
Author J.B. van Mechelen
Faculty Faculty of Science
Year 2008
Pages iii, 136

FULL BIBLIOGRAPHIC DETAILS:
http://dare.uva.nl/record/277850

Copyright

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use.

UvA-DARE is a service provided by the library of the University of Amsterdam (http://dare.uva.nl)

Samenvatting

De vetten die in ons voedsel aanwezig zijn hebben niet alleen de functie van energiebron, maar bepalen ook belangrijke fysische eigenschappen zoals crèmeachtigheid, smeerbaarheid, mondgevoel, glans en smeltgedrag. De hoofdcomponenten van vetten zijn triacylglycerols (TAGs), tri-esters van glycerol met drie vetzuren met een lange koolstof keten. De fysische eigenschappen van een vet worden bepaald door zijn TAG samenstelling (zoals de verdeling van de koolstof ketenlengtes en de mate van onverzadigdheid) en door de kristallijne polymorfen gevormd door de gecokristalliseerde TAGs. TAGs vertonen een monotroop type polymorfisme. De belangrijkste polymorfen gerangschikt naar toenemende stabiliteit worden aangeduid als α, β' en β. Om de eigenschappen van vetten te begrijpen is kennis van de pakking van moleculen in de polymorfen essentieel. Diffractie is de meest directe manier om deze informatie ter beschikking te krijgen. Daar zou bij voorkeur Röntgen éénkristal diffractie voor moeten worden gebruikt, maar omdat kwalitatief goede en voldoende grote éénkristallen van TAGs uiterst zeldzaam zijn, bezet Röntgen poederdiffractie een goede tweede plaats als alternatief. Kristalstructuur bepaling uit poederdiffractie gegevens is veel gecompliceerder dan uit éénkristal gegevens en tot een paar jaar geleden werd het oplossen van kristalstructuren van TAG polymorfen beschouwd als een te grote uitdaging. De laatste paar jaar is de robuustheid van structuurbepalingen in de directe ruimte gebaseerd op Monte Carlo methodologie aanzienlijk verbeterd en met de toegenomen rekenkracht van PC's is het bepalen van kristalstructuren uit poederdiffractie gegevens uitvoerbaar geworden. Het is echter allesbehalve een routine klus: hoge resolutie (synchrotron, laboratorium) poedergegevens zijn essentieel en een speciale "brute-force" indiceringsmethode moest worden gebruikt om dominante-zone problemen van TAG poederpatronen te overwinnen.

Hoofdstuk 2 bespreekt het structuuroplossingsproces van de hoogst smeltende stabiele β_1 polymorf van een serie homologe *cis*-mono-onverzadigde TAGs en van β-VI cacaoboter, een gecokristalliseerd mengsel van *cis*-mono-onverzadigde TAGs. Alle β_1 structuren zijn gekristalliseerd in ruimtegroep $P2_1/n$ en hebben een drievoudige ketenlengte pakking die is opgebouwd uit twee symmetriegerelateerde 3-packs, sets van twee moleculen die zodanig zijn gepakt dat een laag met onverzadigde bindingen ingesloten zit tussen twee verzadigde lagen. Vergelijking van deze pakking met die van de lager smeltende β_2 polymorf die eerder was gepubliceerd heeft geleid tot het herzien van de laatste.

Het onderwerp van hoofdstuk 3 is de structuurbepaling van een reeks cis-mono-onverzadigde TAGs in de één na hoogst smeltende β_2 polymorf. Deze reeks bevat ook β-V cacaoboter en twee asymmetrische TAGs, waarvan niet eerder het

bestaan van een β_2 polymorf is gerapporteerd. De β_2 polymorfen kristalliseren in ruimtegroep *Cc* en hebben hetzelfde aantal 3-packs met dezelfde opbouw als in de β_1 polymorf. De symmetrierelatie tussen de 3-packs is echter verschillend in beide polymorfen: in de β_2 polymorf zijn de 3-packs aan elkaar gerelateerd via de *Cc* roostercentering operatie maar in de β_1 polymorf via centra van symmetrie. Op basis van dit verschil in pakking tussen de β_1 polymorf en de β_2 polymorf wordt het mechanisme van vetbloem vorming bij chocola verklaard.

Hoofdstuk 4 is gewijd aan de stabiele β polymorf van een serie TAGs die een even aantal koolstof atomen in de vetzuurketen hebben of een *trans*-mono-onverzadigde elaidoyl keten. Al deze β polymorfen zijn uitgekristalliseerd in ruimtegroep $P\bar{1}$ met een dubbele keten lengte (β-2) pakking. Al hoewel het vervangen van de *trans*-mono-onverzadigde elaidoyl keten door een stearoyl keten het smeltpunt van de corresponderende TAG verhoogd, kunnen er in de pakking van de kristalstructuren geen significante verschillen worden waargenomen.

Hoofdstuk 5 behandelt de structuur van de β'_1-2 polymorfen van hetzelfde type TAGs als in hoofdstuk 4. Dit bleek een zeer uitdagend probleem te zijn: allen bleken te kristalliseren in ruimtegroep *I*2 in een pakking met dubbele keten lengte, net als de β-2 structuren, maar met twee onafhankelijke moleculen in de asymmetrische eenheid. Daarnaast bleken symmetrische en asymmetrische TAGs verschillende molecuul conformaties te hebben in de β'_1-2 polymorf. Ook is er een nieuwe β' polymorf van PSS gevonden en de kristalstructuur ervan opgelost. Het smeltpunt van de nieuwe polymorf is hoger dan die van de β'_1-2 polymorf en wordt daarom aangeduid met β'_0-2. Uit het verschil tussen de kristalstructuren van de β'-2 en de β-2 polymorfen kan worden geconcludeerd dat een vaste stof overgang van β'-2 naar β-2 onwaarschijnlijk is.