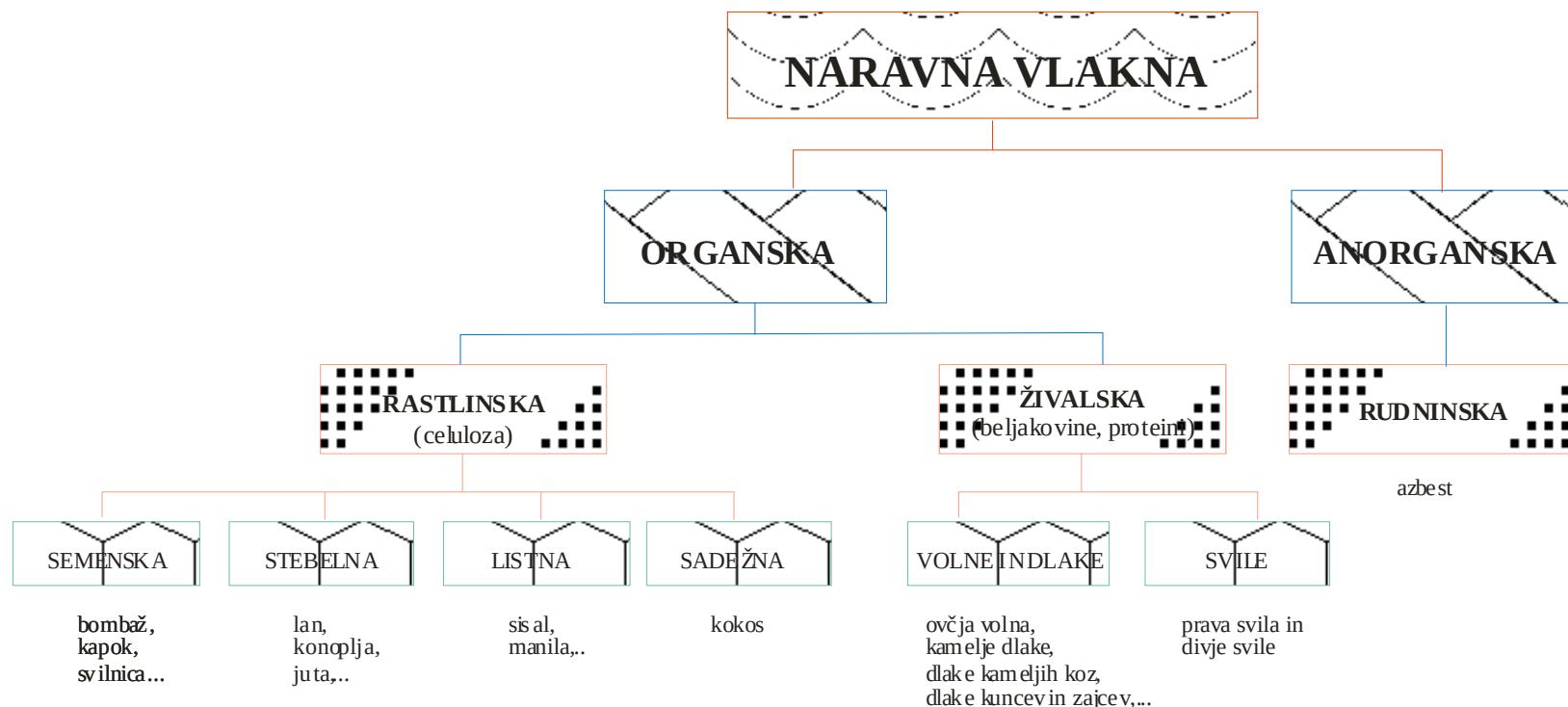
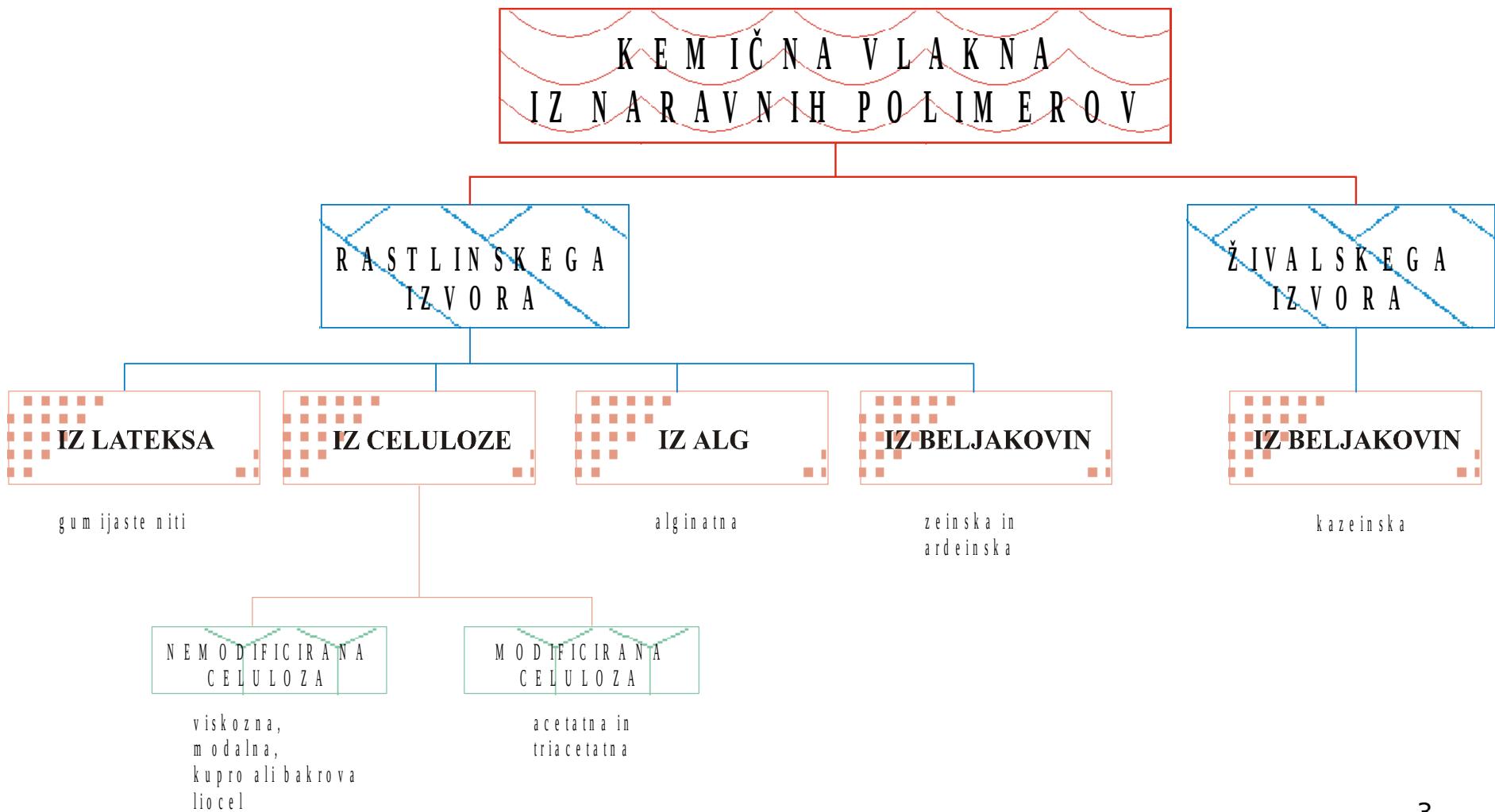


OGLJIKOVI HIDRATI

RAZDELITEV NARAVNIH POLIMEROV



RAZDELITEV KEMIČNIH VLAKEN IZ NARAVNIH POLIMEROV



OGLJIKOVI HIDRATI

- velika skupina organskih spojin – imajo pomembno vlogo v rastlinskem in živalskem svetu ter industriji
- poleg ogljikovih atomov vsebujejo tudi atome vodika in kisika v razmerju 2:1
- splošna formula se glasi: $C_n(H_2O)_m$
- Definicija: So monooksopolihidroksi spojine
- okso skupina je: ketonska ali aldehydna – odrejata osnovne lastnosti

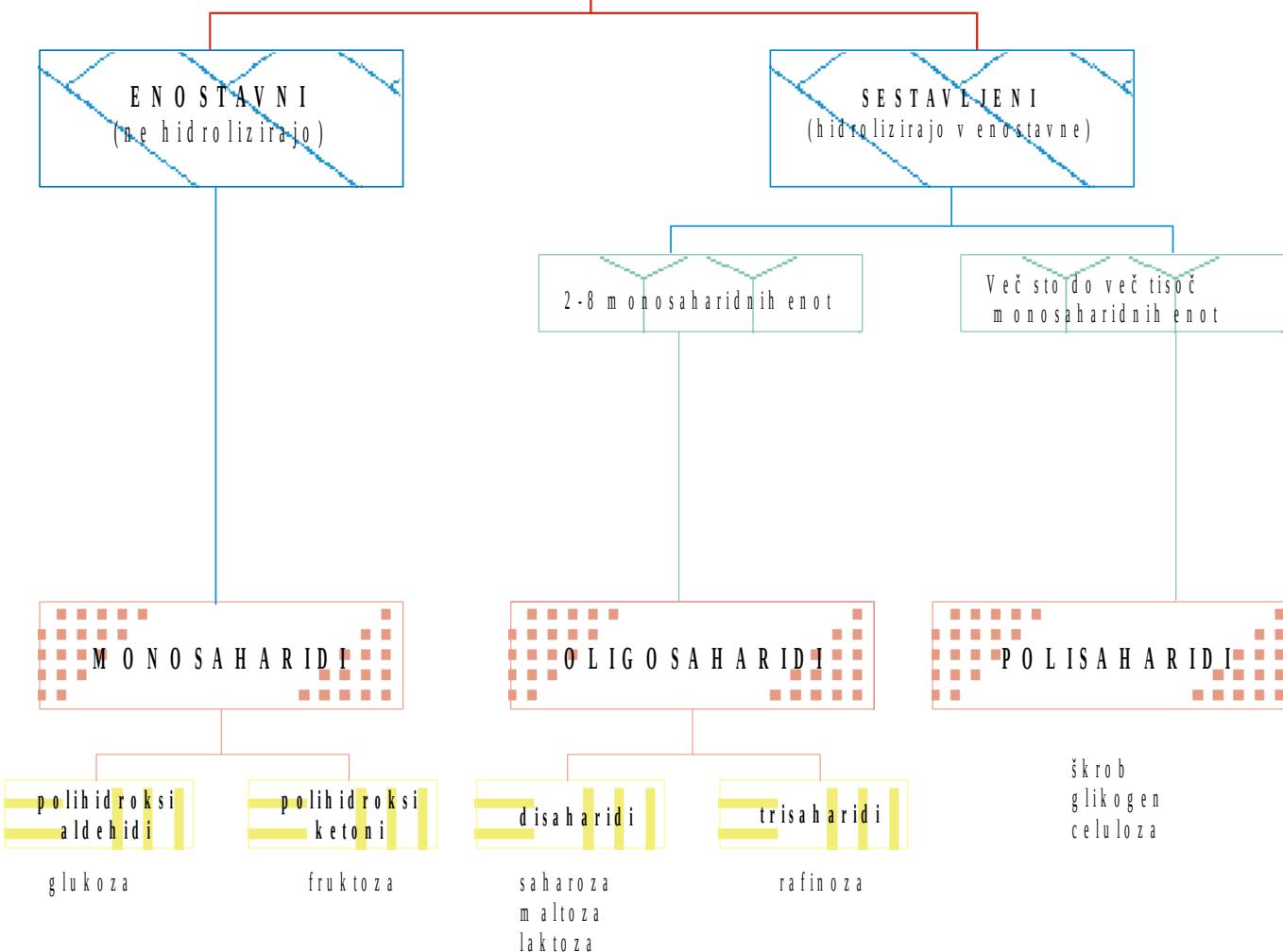
- število kisikovih atomov, ki jih vsebujejo hidroksi in okso skupine je enako številu ogljikovih atomov
- vsakemu C-atomu pripada en kisikov atom
- vsi ogljikovi hidrati razen polisaharidov se raztopljujo v vodi in imajo sladek okus-**SLADKORJI**

DELITEV OGLJIKOVIH HIDRATOV

Glede na velikost njihovih molekul:

- monosaharide,
- oligosaharide in
- polisaharide.

OGLJIKOVIHIDRATI



MONOSAHARIDI

- najenostavnejši in najnižje molekularni ogljikovi hidrati z le eno slatkorno komponento z neprekinjeno verigo C-atomov v molekuli
- splošna formula: $C_nH_{2n}O_n$
- je aldehid ali keton, ki vsebuje najmanj dve OH-skupini

DELITEV MONOSAHARIDOV

- Glede na število C-atomov oz. O-atomov, ki so v karbonilnih in -OH skupinah:

Trioze, tetroze, pentoze, heksoze,....

najbolj razširjeni

- Glede na funkcionalno skupino:

- Aldoze, ki vsebujejo aldehidno skupino (-CHO)
- Ketoze, ki vsebujejo ketonsko skupino (=CO)

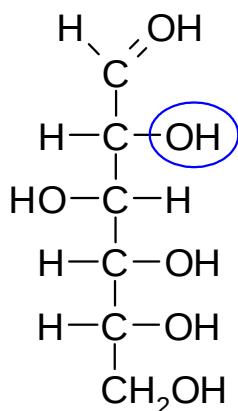
Lastnosti

- imajo obliko kristalov
- lahko topni v vodi, težje topni v alkoholu, netopni v etru
- v večini imajo sladek okus
- temperatura taljenja relativno visoka -vodikove vezi - prej razpadejo kot se stalijo

Konfiguracija

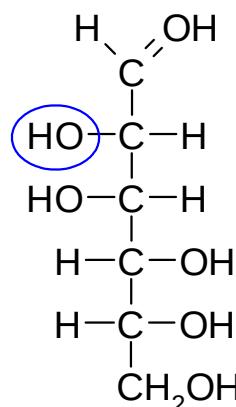
- v molekuli enega ali več kiralnih ogljikovih atomov □ optično aktivni
- relativna kofiguracija – opredeljena z lego –OH skupine na kiralnem ogljikovem atomu, ki je najbolj oddaljen od aldehydne oz. ketonske funkcionalne skupine (Zapis: Fischerjeva projekcija)
- obstajajo v dveh konfiguracijskih oblikah: D- in L- oblici

- **Epimeri** – monosaharida ki se razlikujeta v konfiguraciji na enem samem kiralnem C-atomu
(Primer: D-glukoza in D-manoza ter D-glukoza in D-galaktoza)



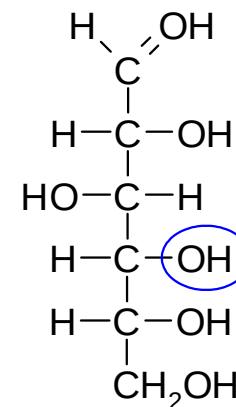
D-glukoza

2-epimeri



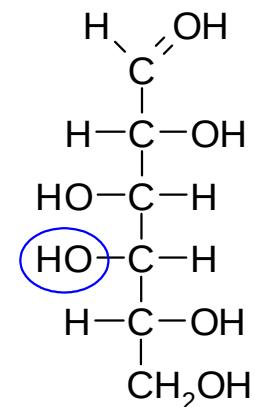
D-manoza

4-epimeri

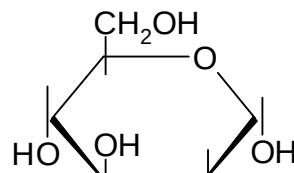


D-glukoza

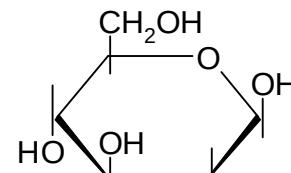
D-galaktoza



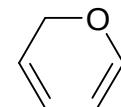
- **Hemiaketalna (ciklična) oblika – nastanek novega kiralnega centra na C1 atomu**
- **Za vsako piranozo in furanozo obstajata dve diastereoizomerni oblici – anomeri α - in β - oblika:**



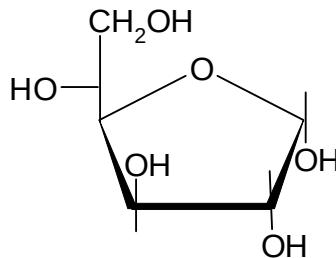
α -D-glukopiranoza



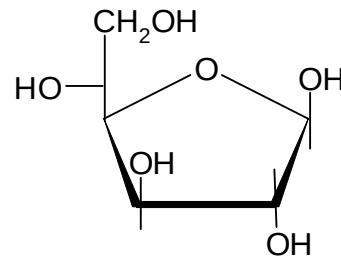
β -D- glukopiranoza



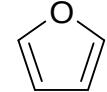
piran



α -D-glukofuranoza



β -D-glukofuranoza



furan

Konformacijske oblike

- piranoze – konformacijske oblike stola – najbolj stabilna
- **anomerni efekt** – anomerna –OH skupina v ekvatorialnem položaju destabilizira konformacijsko obliko, medtem ko jo ista skupina v aksialnem položaju lahko stabilizira
- nastanek – odbojne sile med paralelnima dipoloma vezi C5-O5 in C1-O1 (ekvatorialna)

Optična rotacija

- optična aktivnost – velik pomen – določi koncentracija sladkorja v raztopini
- merjenje s pomočjo polarimetra
- **specifična rotacija**, ki se nanaša na kot za katerega se obrne polarizirana svetloba, ko polarizirana monokromatska svetloba preide skozi sloj raztopine debeline 1 dm, katero v enem kubičnem centimetru vsebuje en gram aktivne substance.

Kjer je:

$$[\alpha]_D^{t^{\circ}C} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

α - kot za kateri je izvršeno obračanje (kot rotacije)

l – dolžina (cevi) [dm]

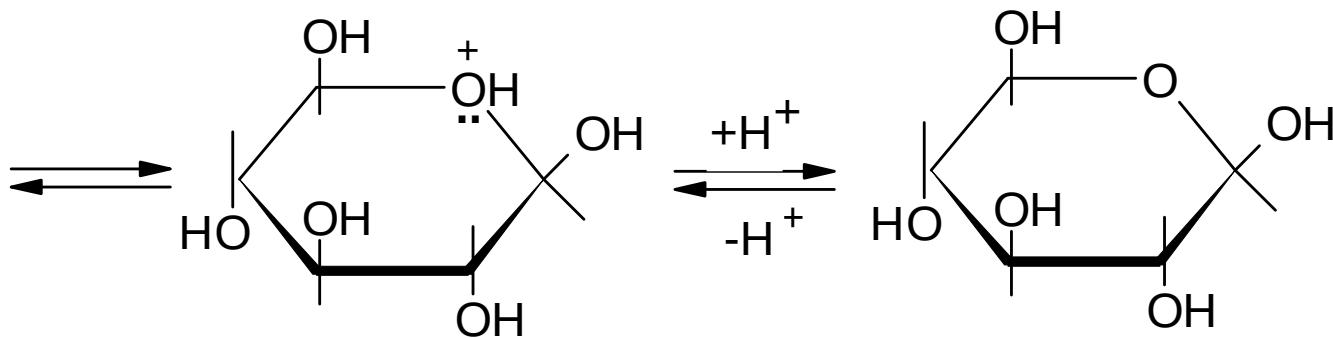
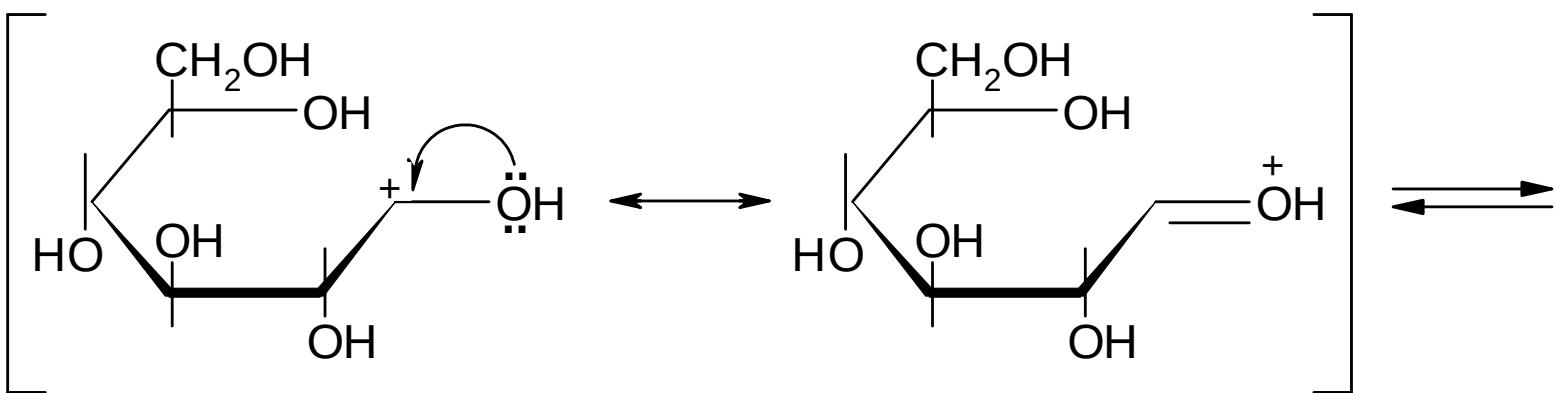
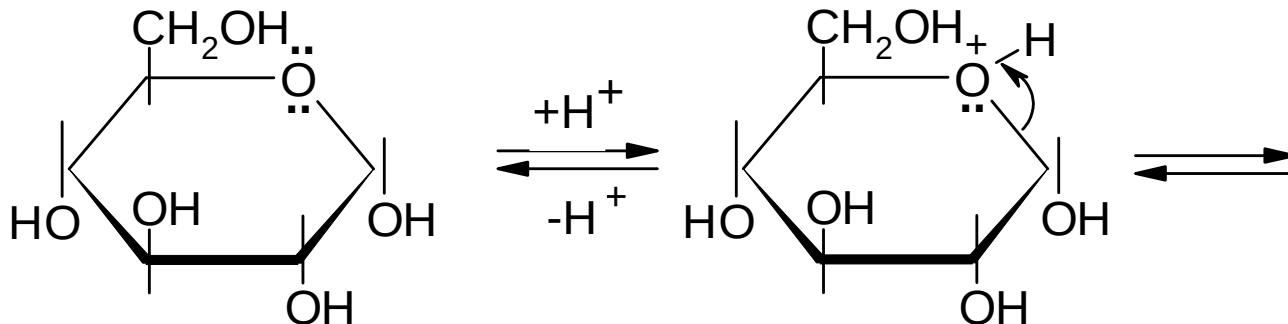
c – koncentracija (masa raztopljene aktivne substance v gramih na 1 cm³ raztopine) [g/cm³]

t – temperatura [°C]

- Specifična rotacija z naraščanjem temperature pada in raste z razredčenjem

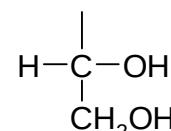
Mutarotacija

- pojav kjer sveže pripravljene raztopine **spreminjajo** specifično rotacijo
- značilna za monosaharide v α - in β - ciklični obliki
- izhajanje – npr. aldoze obstajajo v dveh izomernih modifikacijah med katerima se v vodni raztopini postopno vzpostavlja ravnotežje (36% α in 64% β oblike)
- ob protoniranju O pride do odprtja in ponovnega zaprtja obroča iz α v β obliko

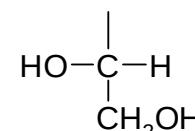


Pentoze

- nastopajo v naravi kot gradniki oligosaharidov in polisaharidov
- pridobivanje – s hidrolizo oligo- in polisaharidov
- glede na lego –OH skupine na predzadnjem ogljikovem atomu v verižni formuli, ločimo:

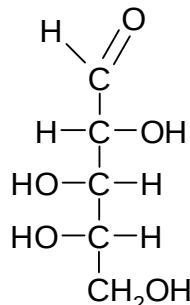


D-spojina

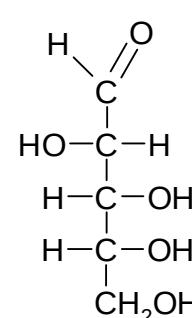


L-spojina

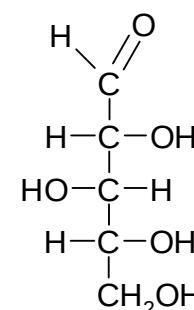
Predstavniki pentoz:



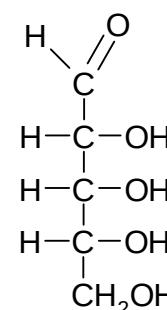
L-arabinosa



D-arabinosa



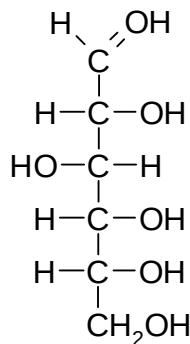
D-ksiloza



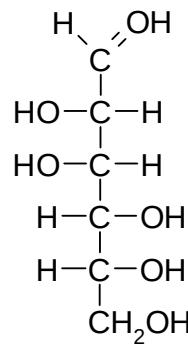
D-riboza

Heksoze

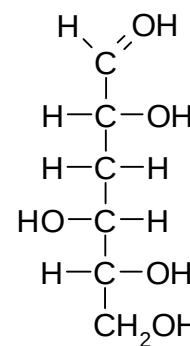
- najvažnejši ogljikovi hidrati – samostojni ali kot gradniki višjemolekularnih ogljikovih hidratov
- od 24 možnih aldoz in ketoz se nahajajo v naravi le D-glukoza, D-manoza, D- in L-galaktoza ter D-fruktoza
- predstavniki heksoz:



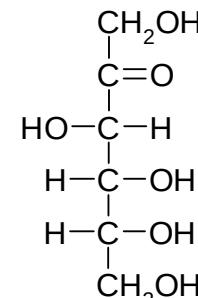
D-glukoza



D-manoza



D-galaktoza



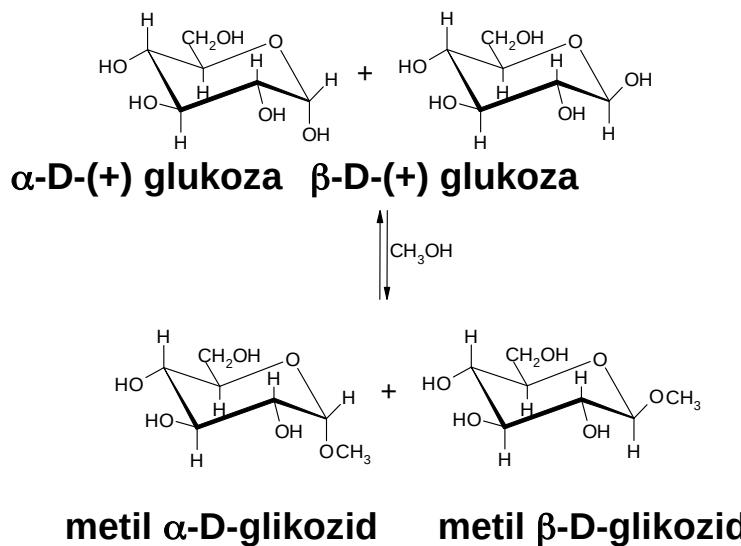
D-fruktoza

D-glukoza

- najpogostejši monosaharid, spada med aldoheksoze
- nahaja se v mnogih sadežih, medu, krvi,...kemjsko vezano v saharovi, maltozi, celulozi, škrobih,...
- pomembna je v vezani obliki –celuloza, škrob v celoti sestavljena iz nje
- tehnično pridobivanje – iz krompirjevega škroba s hidrolizo z razredčeno solno kislino
- na tržišču kot α -glukoza
- topna v vodi
- klasičen primer mutarotacije
- alkoholno vrenje – s pomočjo kvasovk
- preko glukoze se presnavljajo in razgrajujejo ogljikovi hidrati v živalskem organizmu

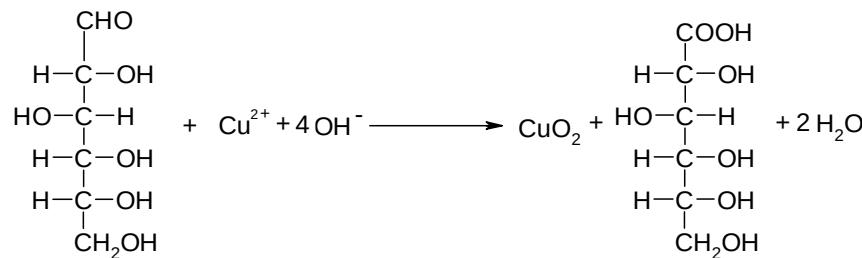
Glikozidi

- v prisotnosti kislin kot katalizatorjev reagirajo ogljikovi hidrati z R-OH in nastanejo glikozidi
- hemiaketal se pretvori v aketal
- nastajanje **etrske – aketalne vezi** – med anomerno hidroksilno skupino v molekuli glukoze in metanolom v kislem mediju prikazuje spodnja reakcija:

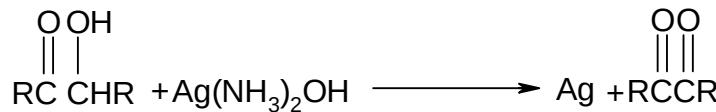


Reakcije anomernega C-atoma

- **Etrenje** – nastanejo glikozidi
- **Oksidacija** – aldoze pod milimi pogoji oksidiramo do aldonskih kislin, ketoze ne reagirajo
 - Test s **Fehlingovo raztopino** – proste aldehidne skupine – opečnato rdeča oborina

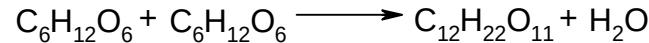


- Test s **Tolensovim reagentom** – pozitivna reakcija pri tistih ogljikovih hidratih, ki imajo prosto glikozidno $-\text{OH}$ skupino – srebrovo zrcalo



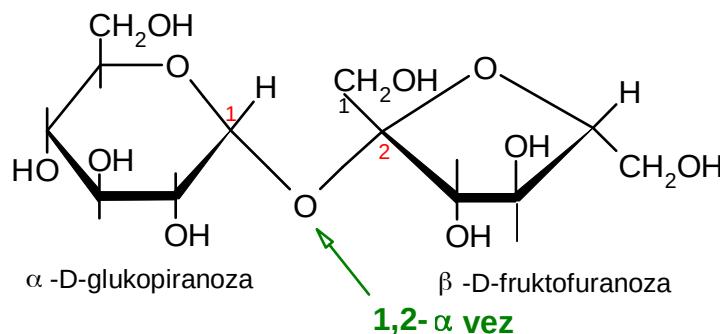
DISAHARIDI

- sestavljeni iz **dveh monosaharidnih enot povezanih z glikozidno vezjo**
- glikozidna vez – med hemiaketalno –OH skupino ene enote in drugo - OH skupino naslednje enote
- orientacija vezi na C1 prve monosaharidne enote je lahko α - ali β -, na drugi monosaharidni enoti je določena s strukturo
- najpogostejše 1,4- α - vezi in 1,4- β -vezi
- intramolekularne H-vezi imajo pomembno vlogo pri stabilnosti določenih konformacijskih oblikah – najbolj stabilni laktosa in celobioza
- enostavno hidroliziramo s kislinami – hidrolizo saharoze imenujemo **inverzija**, nastalo mešanico D-glukoze in D-fruktoze pa invertni sladkor
- izraz **inverzija**-nastala mešanica sladkorjev, suče ravno linearne polarizirane svetlobe v obratno smer urinega kazalca kot izhodna raztopina saharoze
- zasuk linearne polarizirane svetlobe in mutarotacija – ugotovimo konfiguracijo vezi na anomernem C-atomu
- Nnastanek disaharidov: iz monosaharidov z odcepom vode



Saharoza

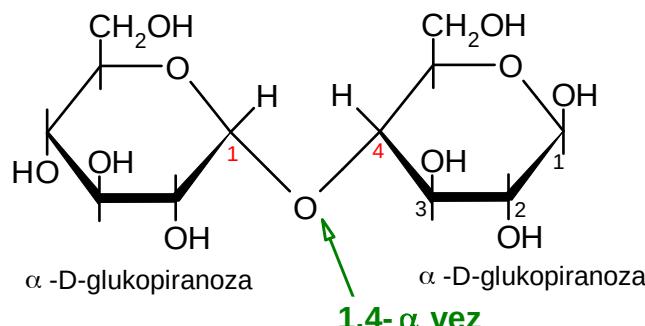
- sestavljena iz α -D-glukoze in β -D-fruktoze, ki sta med seboj vezani z $1,2-\alpha$ vezjo:



- najdemo jo v sladkornem trsu in pesi – glavni vir za pridobivanje
- v vodi lahko topna, v alkoholu težko topna
- tališče ima pri $186\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri nadalnjem segrevanju porumeni in porjavi – karamel, še nadaljnje segrevanje poogleni
- ni odporna na kisline, na alkalije je odporna
- nima polaketalne hidroksilne skupine – obroč ne more odpreti
- nereducirajoč sladkor

Maltoza

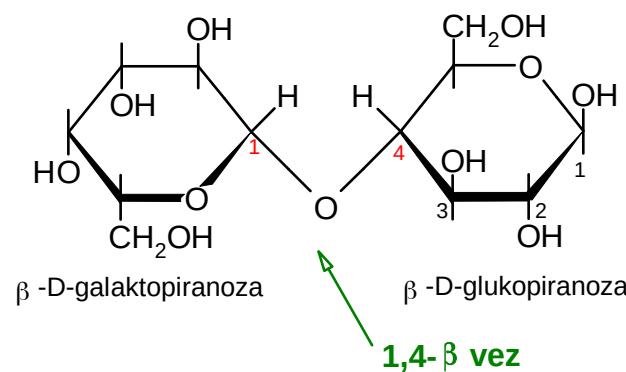
- sestavljena je iz dveh monomernih enot α -D-glukoze



- ne nastopa samostojno, ampak kot vmesni produkt pri biokemični razgradnji škroba
- nahaja se v kalečih semenih – ječmen
- tehnično pridobivanje – encima diastaze, ki razgrajuje škrob, kjer cepi vsako drugo glikozidno vez v molekulah škrobi in ga pretvarja v maltozo
- občutljiva na kisline – hidrolizirajo v kratkem času
- je reducent
- prosto okso-skupino na katero mora vezati nadaljnjo monosaharidno enoto oligo- ali polisaharidne molekule

Laktoza

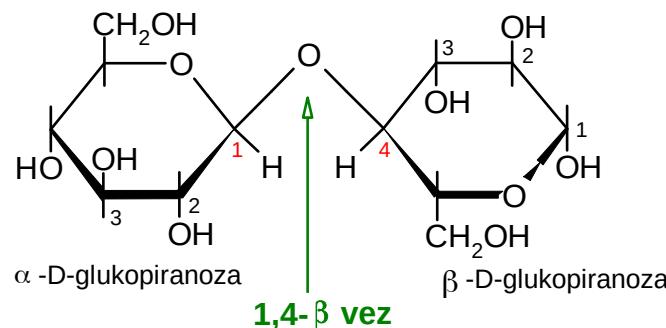
- sestavljena je iz β -D-galaktopiranoze in β -D-glukopiranoze:



- nahaja se v mleku sesalcev
- tehnično pridobivanje – iz sirotke
- iz vodnih raztopin se laktoza pod $93,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ izloča kot hidrat α -oblike, nad to temperaturo pa v brezvodni β -obliki
- je reducent
- uporaba: v prehrambene namene

Celobioza

- sestavljena je iz dveh enot glukoze povezani med seboj z 1,4- β vezjo:



- je stereoisomerna maltozi
- nastane pri hidrolizi celuloze
- pri hidrolizi celobioze izključno D-glukoza
- ustvarijo samo rastlinojede živali
- je reducent

POLISAHARIDI

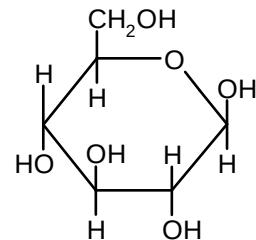
- na pogled visokomolekularne spojine
- pri hidrolizi se **razgradijo** na monosaharide
- visoke molekulske mase
- monosaharid ki vstopa v polisaharidno molekulo ima ciklično polaketalno obliko, ki se z glikozidno vezjo veže z drugo monosaharidno enoto v dolgo verigo
- z združevanjem monosahridnih enot v večjo molekulo prihaja do izgubljanja prvotnih lastnosti monosaharida: topnost, sposobnost redukcije, sladek okus,... - polisaharidi **nimajo** lastnosti sladkorja (prisotno malo število prostih glikozidnih -OH skupin)
- nahajajo se kot rezervni sladkor v organih rastlin in živali
- v hladni vodi se ne raztopljujejo, v topli vodi pa nekateri dispergirajo in tvorijo kolidne raztopine; v organskih topilih so netopni

Celuloza

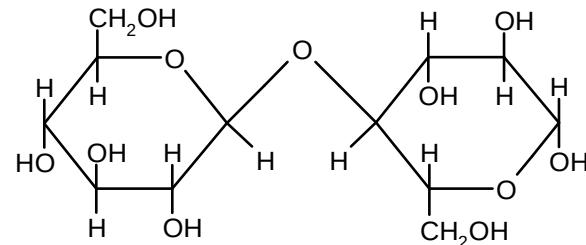
- najbolj razširjen polisaharid
- tesno povezana z ligninom in hemicelulozami
- sestavni del vseh celičnih sten – nastaja s procesom fotosinteze
- sestavljena je iz 44% ogljika, 6% vodika in 50% kisika
- iz lesa jo izolirajo z zelo agresivnimi kemikalijami (klor, natrijevklorid in perocetna kislina)

Struktura in konfiguracije

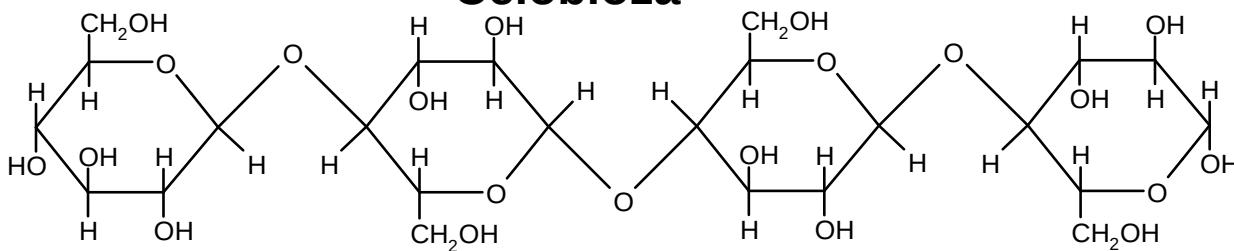
- Empirična formula: $(C_6H_{10}O_5)_n$
- n podaja povprečno število glukoznih enot povezanih z 1,4- β -glukozidnimi vezmi v makromolekularno verigo
- celobioza – dve molekuli β -glukoze – osnovni gradbeni element celuloze
- hidroliza celuloze: celuloza – celobioza - β -glukoza
- glukopiranozni obroči – povezani v konformacijski obliki stola – energijsko najbolj stabilen
- iz sheme je razviden zasuk vsake β -glukozne enote za 180° proti predhodni monomerni enoti:



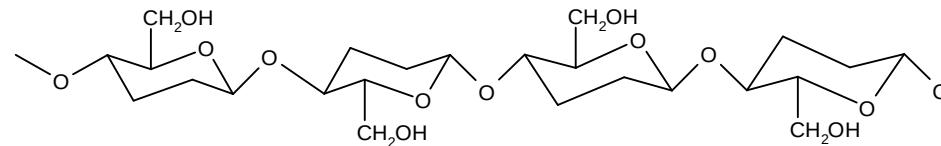
glukoza



Celobioza



Izsek iz celulozne molekule



Konformacijska oblika stola celuloze

- **β -glukoza ima hidroksilne skupine na C1, C3 in C6 atomu**
- **primarne in sekundarne hidroksilne skupine – popolnoma zaestrimo in zaetrimo**
- **hidroksilne skupine na obeh koncih celulozne molekule – različne lastnosti:**
 - -OH na C1 atomu pripada polaketalni obliki, ki izhaja iz aldehidne skupine – deluje kot reducent
 - -OH na C4 atomu je alkoholna hidroksilna skupina – nima reduksijskih sposobnosti
- **hidroksilne skupine vzdolž molekularne verige □ visoka reaktivnost**
- **oksidacija primarnih -OH skupin □ aldehidne skupine**
- **oksidacija sekundarnih -OH skupin □ ketonske skupine**

Topnost celuloze

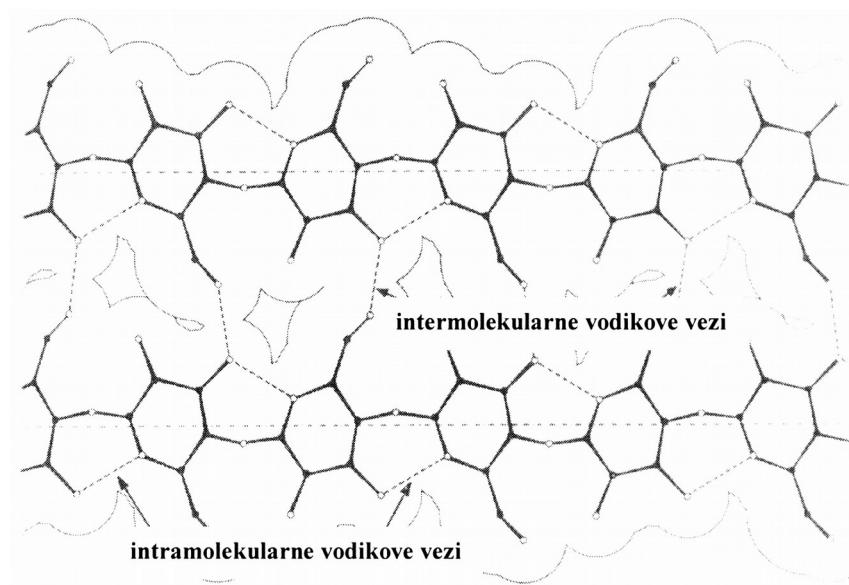
- za raziskovanje ☐ pretvoriti v raztopino
- kljub hidrofilnemu karakterju ni topna v nobenem običajnem topilu – direktno samo v koncentriranih kislinah (npr. fosforjevi)
- ni topna v vodi – številne H-vezi, ki povezujejo –OH skupine celuloze
- -OH skupibne vzdolž molekule – velika reaktivnost – možnost tvorbe celuloznih derivatov s pomočjo eterifikacije in esterifikacije
- v raztopinah celulozne molekule izgubijo iztegnjeno obliko ☐ prehajajo v klobčasto
- proces raztplavljanja celuloze: na površini nadmolekulske strukture – vdor topila prične povečevati razmik med gradbenimi enotami – nastane gosta asocirana molekulska mreža –povečanje topila ☐ idealno ločene posamezne molekule

Sorpcijske lastnosti celuloznih vlaken

- Vplivata:
 - **Molekulska struktura** vlaken (kemična sestava, dolžina makromolekul, število končnih skupin)
 - **Nadmolekulska struktura** (stopnja kristaliničnosti, velikost kristalitov, delež in oblika praznin,...)
- Bistven pomen: molska masa in delež amorfnih področij
- celulozna vlakna imajo močan hidrofilni karakter, ker $-\text{OH}$ skupine glukoznih monomerov privlačijo vodikove ione (H^+) iz vode in vodnih raztopin
- odstranitev vode iz vlaken – sušenje – ponovna tvorba vodikovih vezi
- delovanje alkalnih raztopin – tvorba alkalijske celuloze – na $-\text{OH}$ skupine vežejo Na^+ ioni – večje nabrekanje
- **nabrekanje** – porušitev intermolekulskeih vodikovih vezi – zrahljanje strukture – pomembno za predelovalne postopke

Vezi v molekuli celuloze

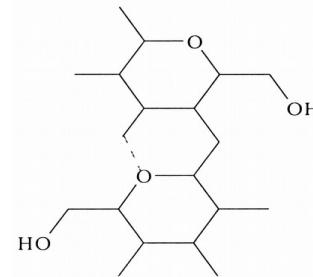
- makromolekula celuloze je trakaste oblike –urejeni v fibrilarno strukturo, ki temelji na medsebojni povezavi z H-vezmi – zagotavljajo povezavo med sosednjimi celuloznimi verigami
- H-vezi – odgovorne za fibrilarno strukturo v celični steni in s tem za trdnost stančevine in papirja



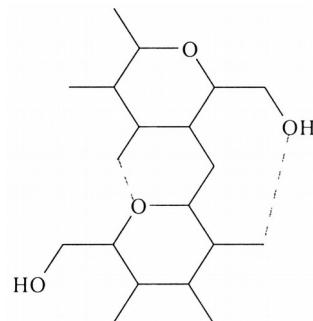
Intramolekularne H-vezi

- tvorijo se med H atomom na C3 atomu glukozne enote in O atomom v piranoznem obroču sosednje glukoze iste celulozne molekule

ALI

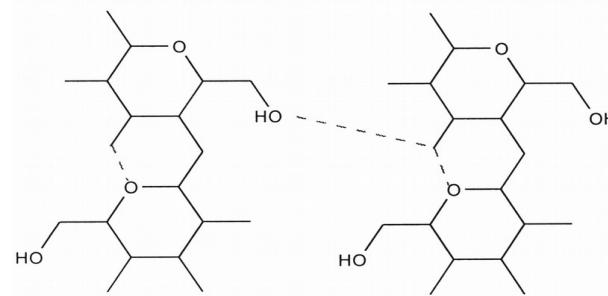


- vzpostavitev med –OH skupinami na C6 atomu ene glukozne enote in H-atomom na C2 atomu sosednje glukozne enote



Intermolekularne H-vezi

- nastane med H atomom na C3 atomu ene verige in O atomi –OH skupine na C6 atomu sosednje verige

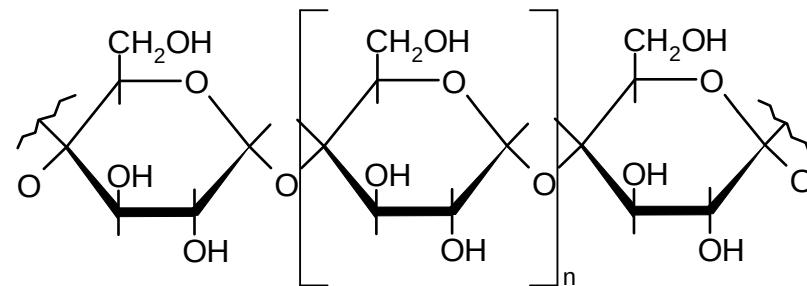


Reakcije

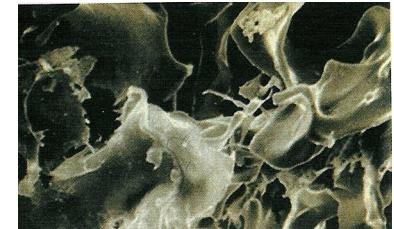
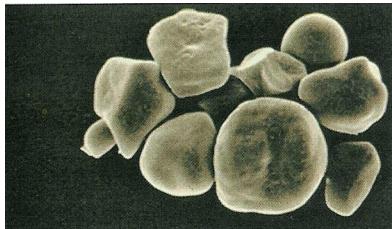
- zaestrenje z ocetno **kislino** ┌ acetatno celulozo
- Zaestrenje z HNO_3 ┌ nitro celulozo
- Zaetrenje z metanolom ┌ metilcelulozo
- Pridobivanje viskoze – reagiranje celuloze v alaklnem mediju CS_2
- Hidroliza – kuhanje v raztopini mineralnih kislin

Škrob

- je polimer α -D glukoze
- najpomembnejši rezervni ogljikov hidrat rastlin
- Sestava: zunanje membrane in notranjost zrnca; oblika zrnc odvisna od vrste škroba
- je mešanica dveh polimerov različne strukture: 25% amiloze in 75% amilopektina
- osnovne enote so povezane z **1,4- α -glikozidnimi vezmi**
- krajše prečne verige so povezane z **1,6- α -glikozidnimi vezmi**
- vsebuje približno 100 000 glukoznih enot



- sposobnost navzemanja vode in nabrekanja
- **nabrekanje** – prodiranje vode v škrobna zrnca
- pri temperaturi 70 °C zrnce poči □ prost dostop vode □ nastanek vodikovih vezi □ škrob želira
- spodnja slika prikazuje nabrekanje 5% disperzije koruznega škroba v vodi pri različnih temperaturah



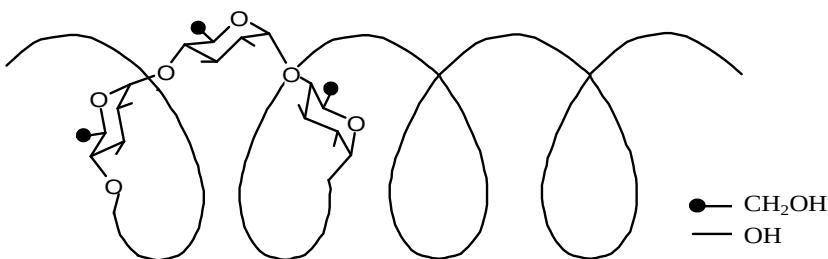
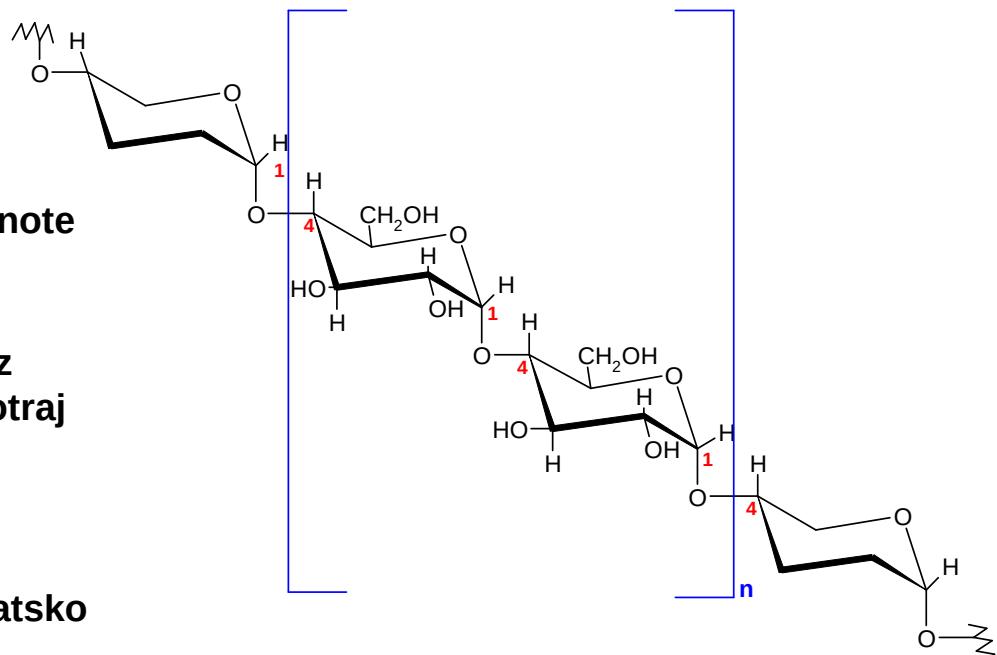
5% škrobovica sveža, 30 °C 5% škrobovica sveža, 70 °C 5% škrobovica sveža, 85 °C

Nepojasnjena vprašanja

- razdelitev amiloze in amilopektina znotraj škrobnega zrnca ter njihova orientacija in lokacija
- poroznost škrobovega zrnca
- fina struktura in osnovne gradbene enote (male blok strukture, mikrogranule ali vlakna)
- stopnja kristaliničnosti
- vloga vode pri oblikovanju strukture škroba

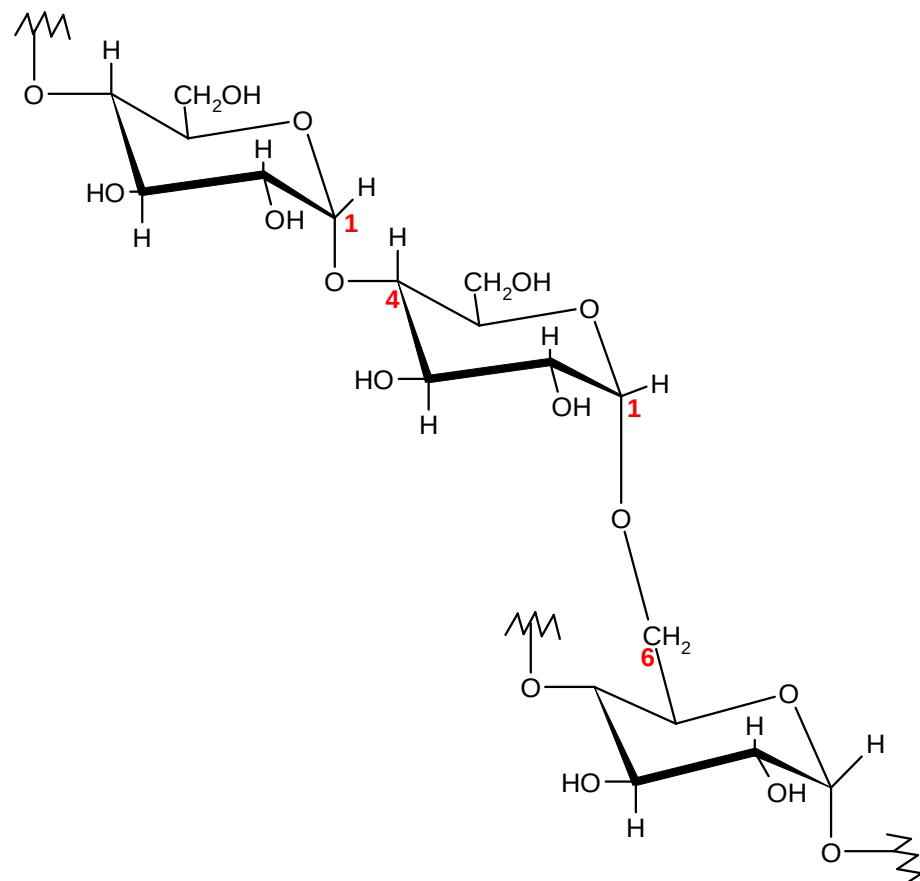
Amiloza

- **nerazvejana** molekula, glukozidne enote med seboj povezane z **1,4- α -vezmi**
 - oblika vijačnice
- spiralna oblika – tvorba kompleksa z malimi molekulami, ki se skrijejo znotraj spirale
- v vodi topna, ne tvori kleja
- vsebuje 50-300 enot glukoze
- 100% amilozo pridobivamo z encimatsko sintezo fosfoliaz



Amilopektin

- na vsakih 25 glukoznih enot nastopajo v molekuli škroba **1,6- α -glikozidne vezi** – amilopektin
- makromolekula škroba zaradi tega razvejana – kompleksna kristalina zgradba škrobnih zrnc
- v vroči vodi je težko topen
- kot sestavni del vsebuje povprečno 0,2% fosforjeve kisline □ lepljivost amilopektina
- fosfatna skupina – negativni naboj



KVALITATIVNO IN KVANTITATIVNO DOLOČANJE OGLJIKOVIH HIDRATOV

- Vzorec mora biti reprezentativen in ostati nespremenjen
- Priprava vzorca:
 - Ekstrakcija živila in čiščenje ekstrakta
 - Izberemo učinkovito topilo (najpogosteje voda in etanol)
 - Zagotoviti nevtralen medij – hidroliza!
 - Pri vodi paziti na mikrobiološke okužbe
 - Čiščenje odvisno od motečih snovi, ki jih vsebuje ekstrakt

Metode

- **Kemične metode** temeljijo na redukcijskih sposobnostih različnih sladkorjev
- **Kolorimetrične metode** temeljijo na barvnih reakcijah zaradi kondenzacije razgradnih sladkorjev
- **Refraktometrična metoda** za določanje vrste in koncentracije sladkorjev, ki temelji na dejstvu, da je lomni količnik neke raztopine odvisen od temperature in valovne dolžine svetlobe.
- **Polarimetrična metoda** se uporablja za določanje čistosti in koncentracije raztopin optično aktivnih snovi.
- **Encimatske metode** s katerimi je mogoče določiti monosahride, oligosaharide in polisaharide posamezno ali ob prisotnosti drugih sladkorjev.
- **Kromatografske metode** s katerimi določamo ogljikove hidrate – njihovo vrsto ter stopnjo polimerizacije.
- **Jedrska magnetna resonanca NMR** se uporablja za določanje strukture mono-, oligo- in polisahridov, mesta glikozidne vezi in sestave monosaharidov v polisaharidni molekuli
- **S senzorično analizo** lahko ugotovimo intenzivnost sladkega okusa