

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Polysacharidy

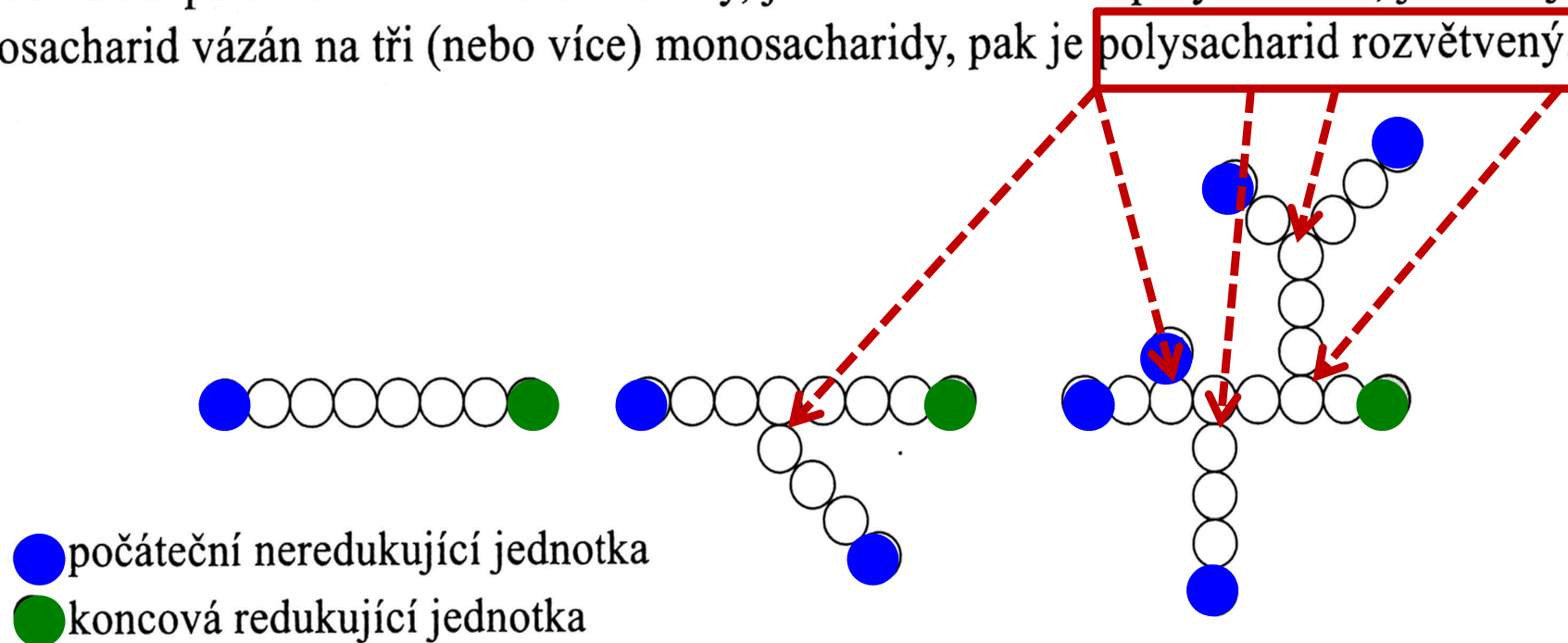
STRUKTURA

ŠKROBU

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

Definice POLYSACHARIDŮ

Polysacharidy jsou přírodní nebo syntetické makromolekuly složené z více než deseti monosacharidů nebo jejich derivátů (počet monosacharidových jednotek obvykle bývá mnohem větší, okolo 100). Jednotlivé monosacharidy jsou vzájemně vázány glykosidovou vazbou, běžně v cyklické pyranosové formě. Je-li v molekule polysacharidu každý monosacharid uprostřed řetězce vázán pouze na dva monosacharidy, jedná se o lineární polysacharid, jestliže je některý monosacharid vázán na tři (nebo více) monosacharidy, pak je polysacharid rozvětvený.



Každý lineární polysacharid má na začátku řetězce jednu neredukující monosacharidovou jednotku, konec řetězce tvoří redukující jednotka s hemiacetalovou hydroxylovou skupinou. Větvené polysacharidy mají $n + 1$ počátečních neredukujících jednotek na n počet větvení.

Druhy PRŮMYSOVĚ VÝZNAMNÝCH škrobů

**Dva druhy zrn!
Podobné je i
žito.**

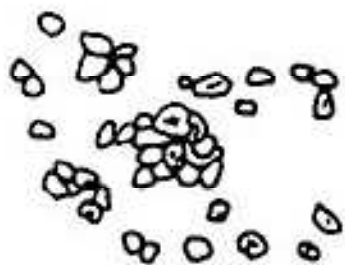


a

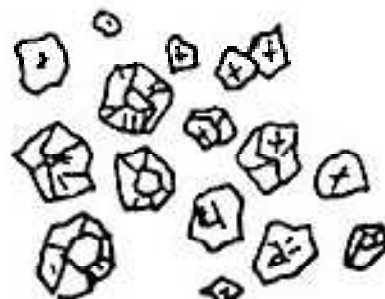


b

TVARY ZRN



c

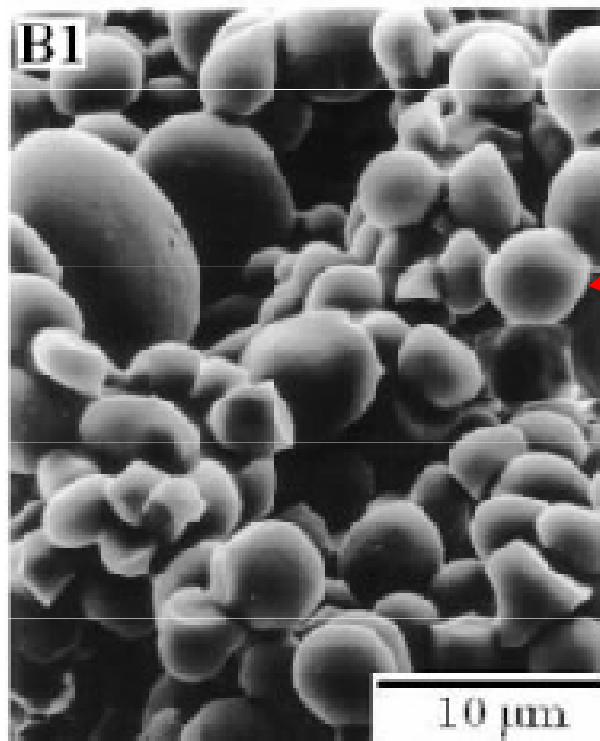
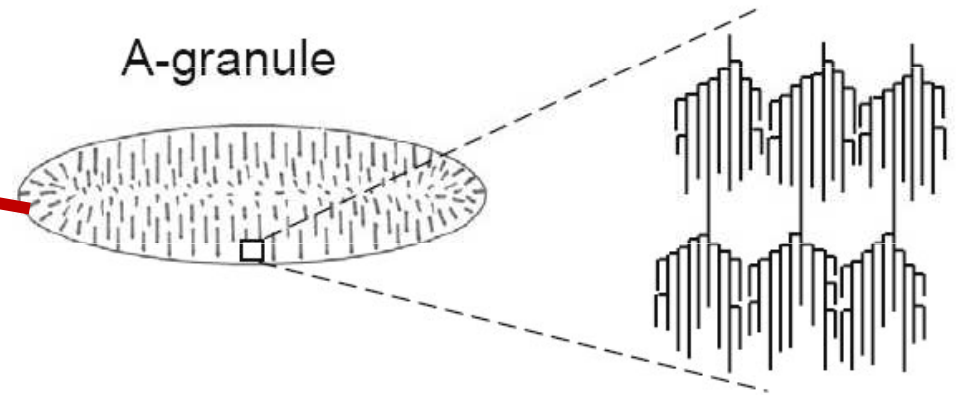
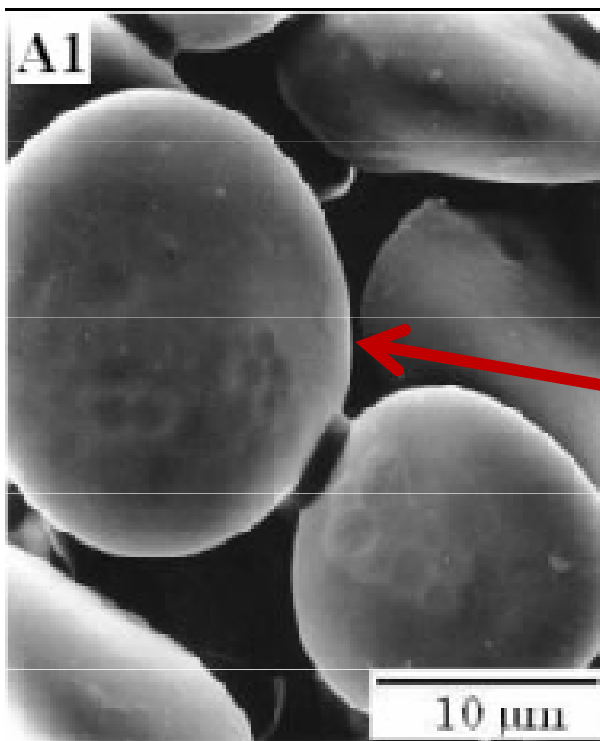


d

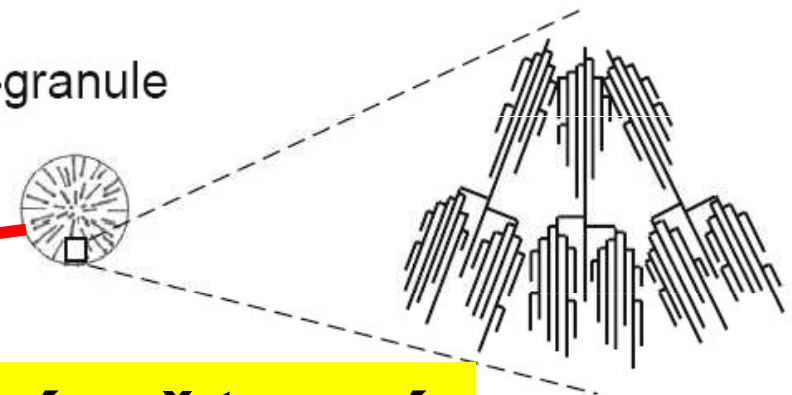
Obr. 13. Charakteristický tvar zrn škrobu a — brambor, b — pšenice, BU c — rýže, d — kukuřice 3

PŠENIČNÝ škrob

Dva
druhy
zrn!



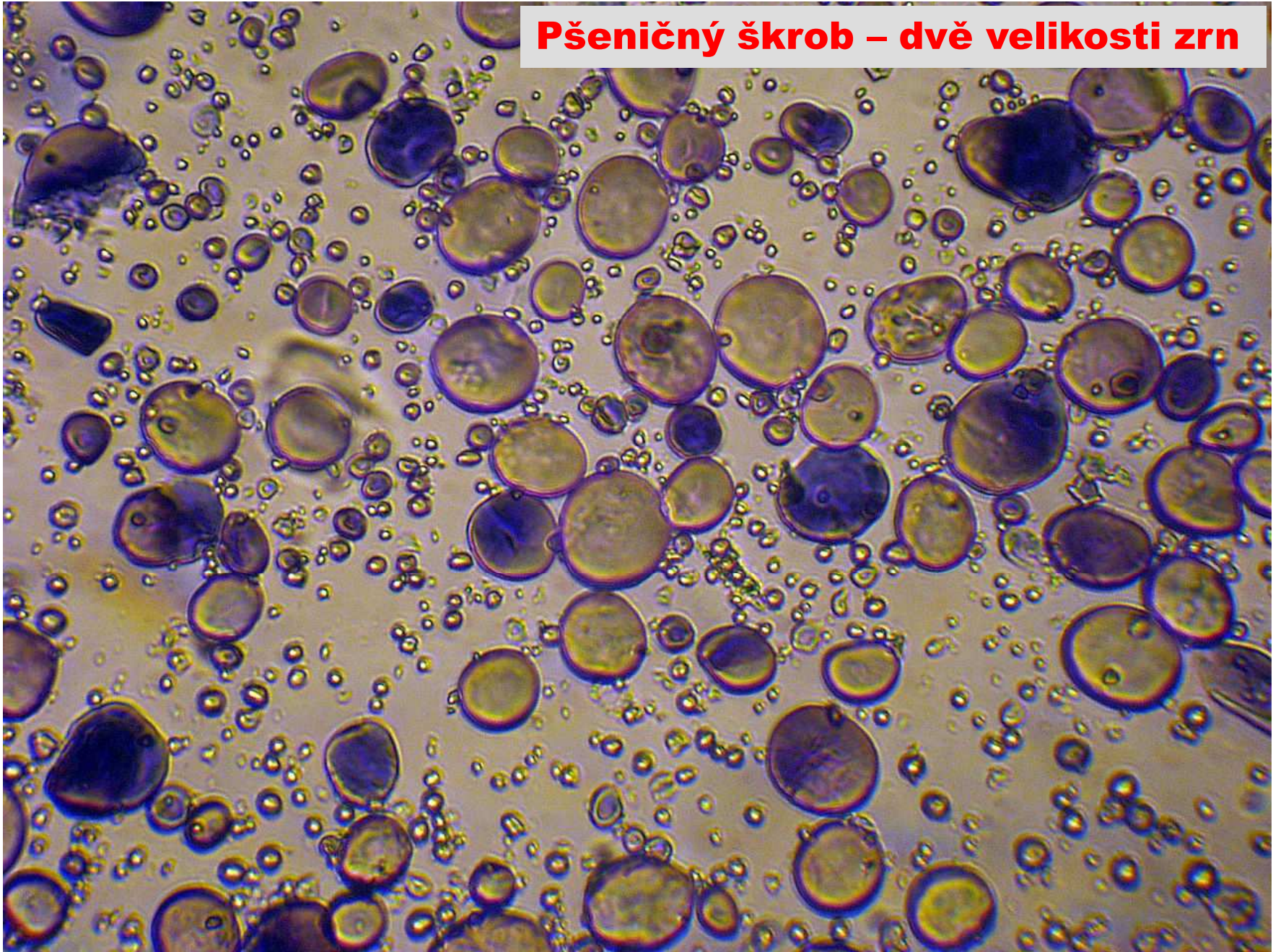
B-granule



Jiné větvení

TVARY ZRN

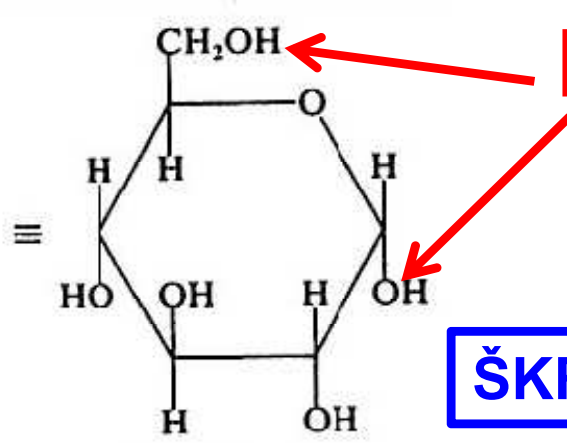
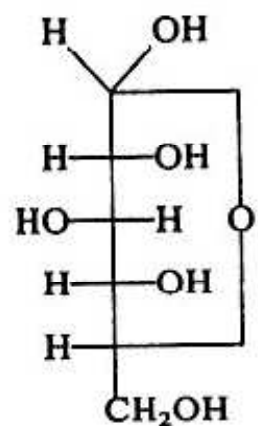
Pšeničný škrob – dvě velikosti zrn



Velikosti zrn škrobů

- **Brambory:** převážně 10 – 70 μm (ŠIROKÁ distribuce velikostí zrn)
- **Kukuřice:** převážně 20 μm (úzká distribuce velikostí zrn)
- **Pšenice:** dva druhy zrn
 - velikost 1 – 10 μm > **škrob B** (odpadní produkt, obsahuje proteiny)
 - velikost 10 – 25 μm > škrob A (výrobek)
- **Rýže:** převážně cca. 5 μm (úzká distribuce velikostí zrn)

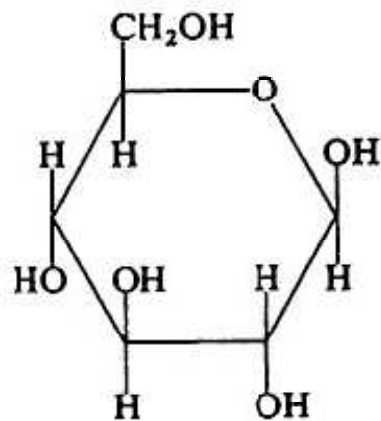
ŠKROB versus CELULÓZA 1



**LIŠÍ SE POLOHOU
-CH₂OH VŮČI -OH**

ŠKROB je polymer z α-D-glukopyranosy

α-D-glukopyranosa
(α-glukosa)



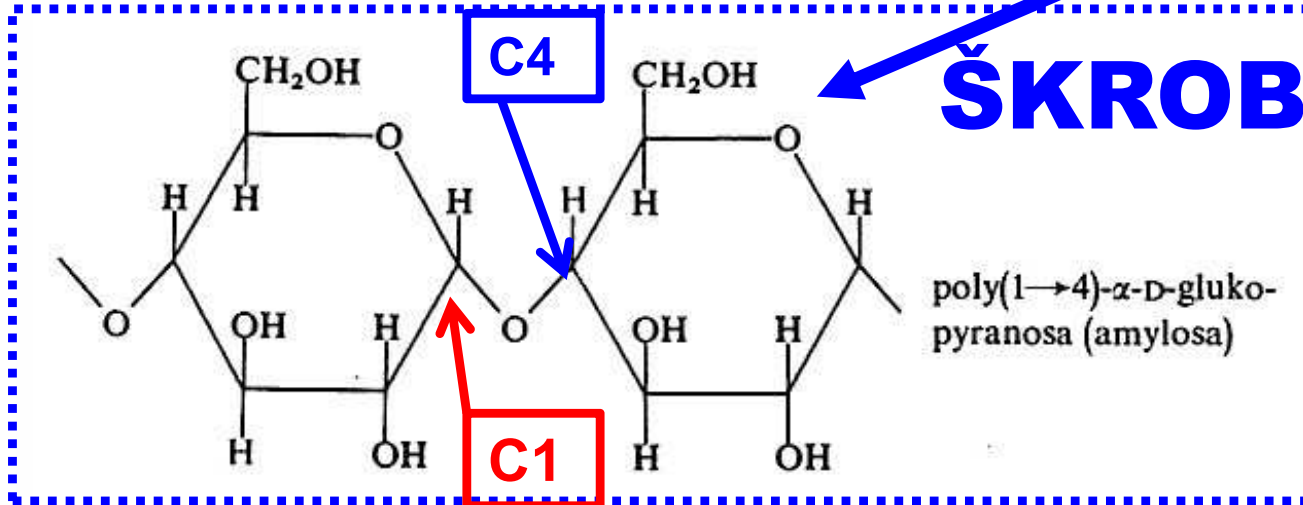
β-D-glukopyranosa
(β-glukosa)

CELULÓZA je polymer z β-D-glukopyranosy

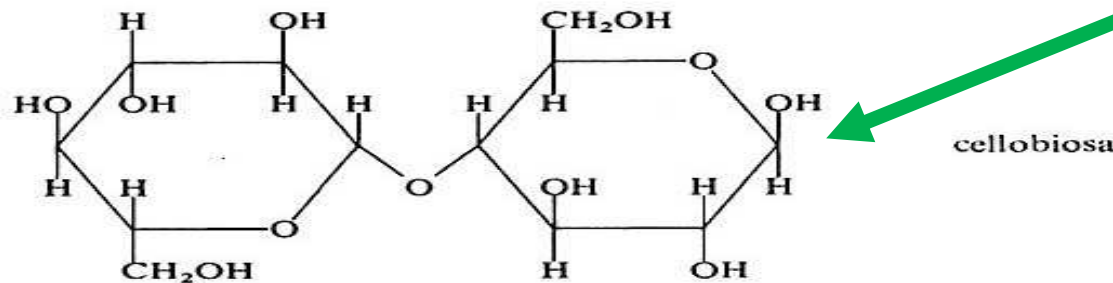
ŠKROB versus CELULÓZA 2

Tento dimer je
MALTÓZA

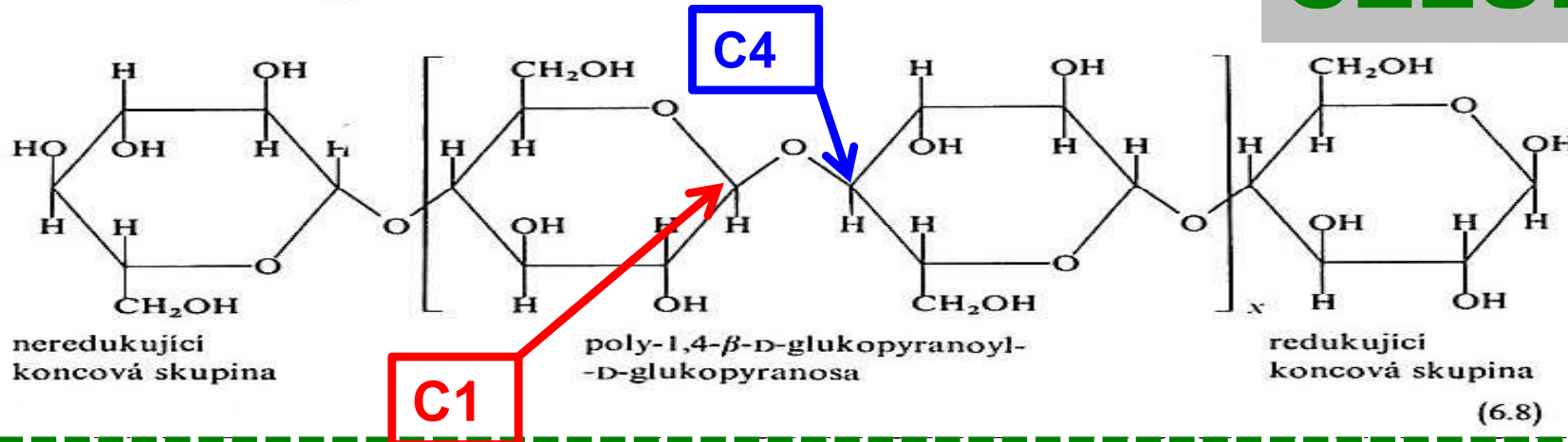
Všimněte si
polohy vazby
přes kyslík mezi
jednotkami
glukózy



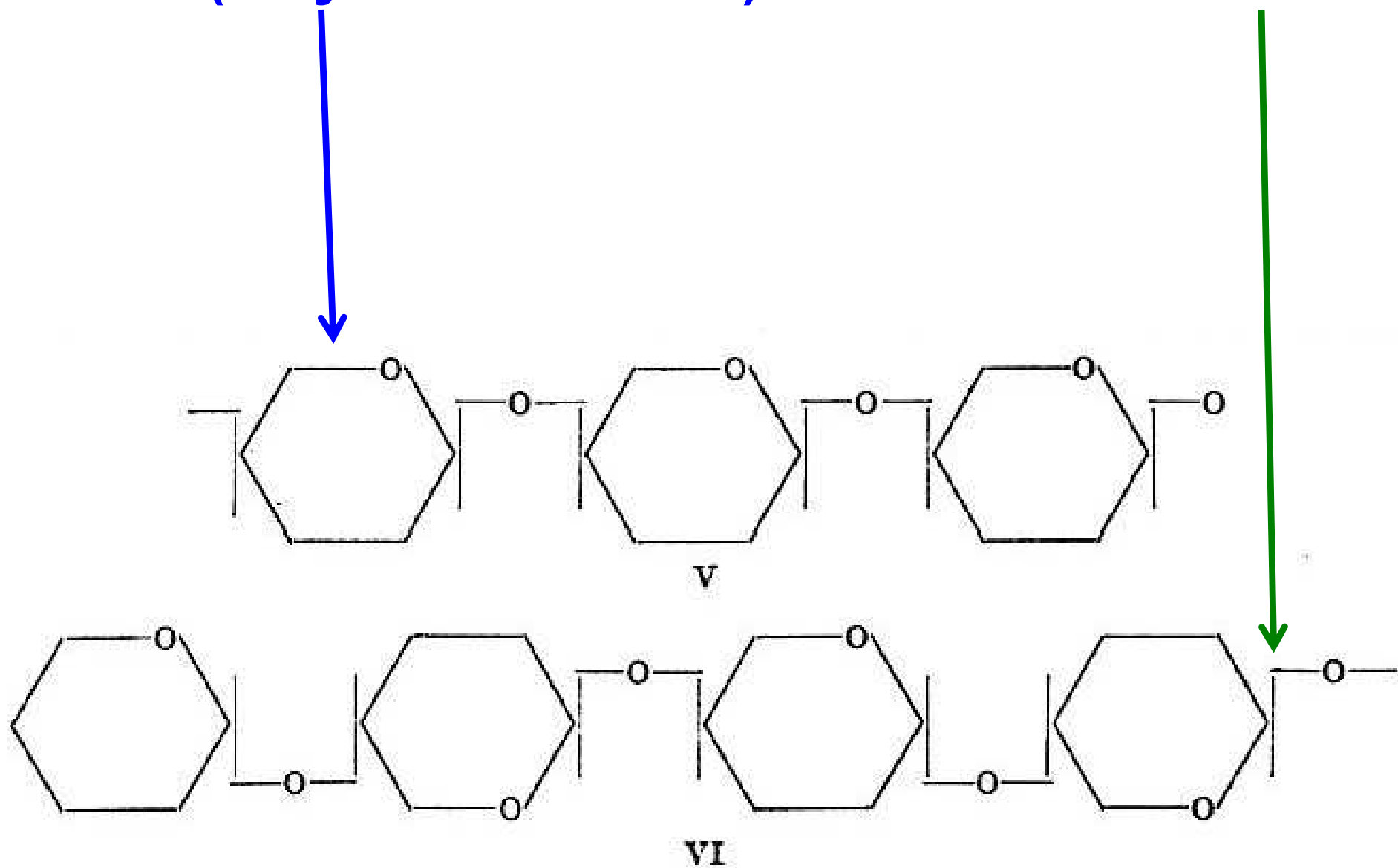
Tento dimer je
CELOBIÓZA



CELULÓZA

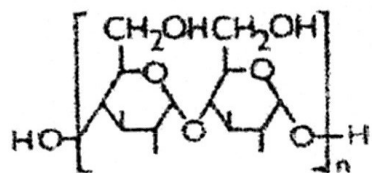


ŠKROB (amylósa - lineární) versus CELULÓZA 3



ŠKROB versus CELULÓZA 4

ŠKROB



n=1:

(1→4)- α -D-glukopyranosyl- α -D-gluko-
pyranose (maltosa)

n=150...500 : amyloza

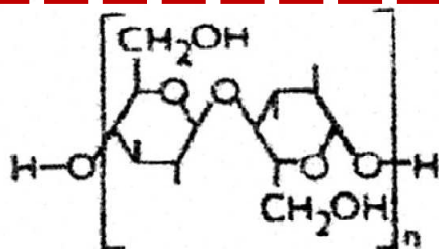
n=250...7500, na každém 8. až 10.

jednotce glukosy (1→6) větvení:

amylopektin

n=300...3000000, na každém 3. až 2.

GLYKOGEN



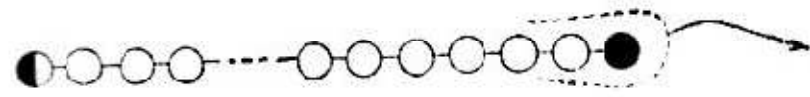
n=1: (1→4)- β -D-glukopyranosyl- β -

D-glukopyranosa (celobiosa)

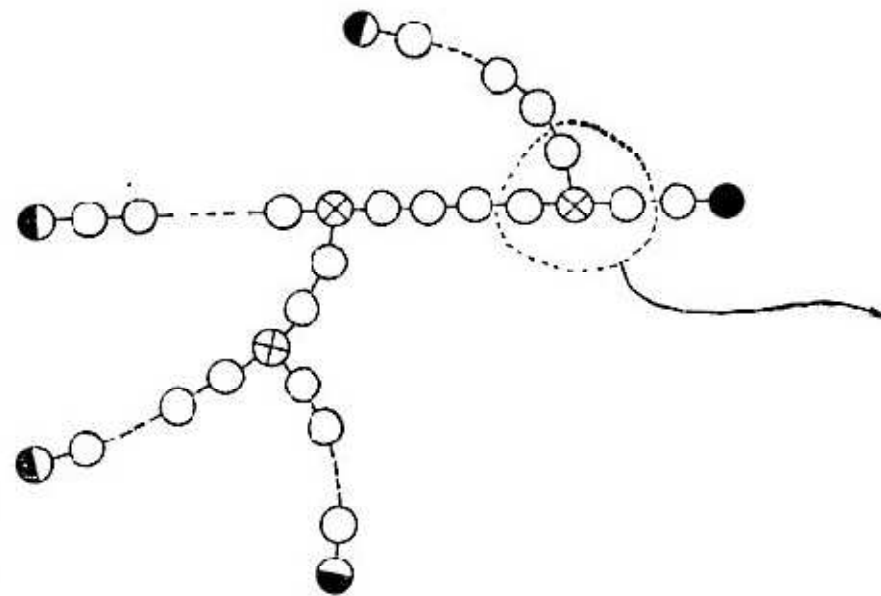
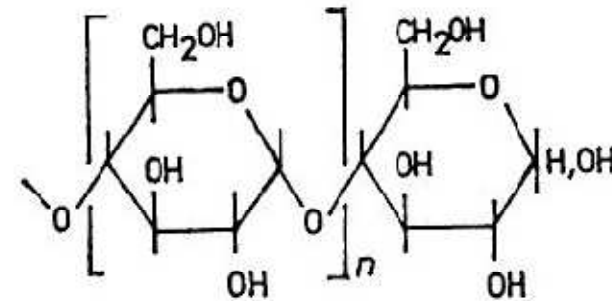
n=1000...7000: celuloza

CELULÓZA

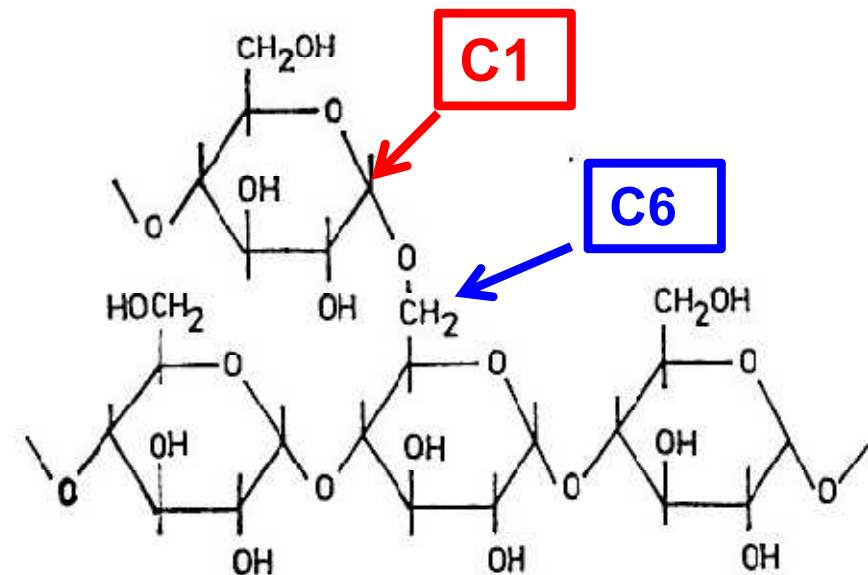
AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 1



AMYLÓZA



AMYLOPEKTIN



Obr. 4. Amylosa (nahore) a amylopektin (dole). Na schematicém obrázku kroužky znázorňují D-glukosové jednotky a jejich spojení α -glukosidovou vazbou. Plný kroužek označuje redukující koncovou jednotku a zcela zaplněný kroužek neredukující koncové jednotky, křížkem vyznačené jednotky tvoří body větvení polysacharidu. Redukující konec řetězce a prostor větvení je vyznačen příslušnými strukturními vzorci

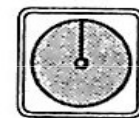
Dělení 1

AMYLÓZA - **AMYLOPEKTIN 2**

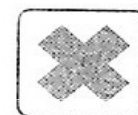
- Selektivní enzymatické rozštěpení **AMYLOPEKTINU** na cukry
- Rozdílná rozpustnost **AMYLOPEKTINU** a **AMYLÓZY**
 - Směs **DMSO + voda** > **rozdílné rozpustnosti**
 - **Voda + NaOH** > **vysolit NaCl** > **AMYLÓZA v roztoku** a **AMYLOPEKTIN gel** (oddělení trvá delší dobu)

Princip

Škrob je univerzálním zásobním polysacharidem rostlin, v nichž se vyskytuje v podobě škrobových zrněk. V některých částech rostlin je ve vysoké koncentraci (v bramborových hlízách tvoří až kolem 20 % jejich hmotnosti). Zrnka jsou tvořena amylosou (lineární polysacharid) a amylopektinem (rozvětvený polysacharid). Tyto polysacharidy je od sebe možné oddělit na základě jejich rozdílné rozpustnosti.



ponechat
stát
20 hodin



Dělení amylosy od amylopektinu

Do kádinky o objemu 1 000 cm³ nalijeme 360 cm³ 0,2 mol.dm⁻³ roztoku NaOH, 75 cm³ vody, přidáme 5,3 g suchého škrobu rozmíchaného ve 35 cm³ vody a při teplotě 25 °C mícháme šinkou do vyjasnění roztoku. Přidáme 125 cm³ 5% roztoku NaCl a zneutralizujeme roztokem HCl do hodnoty pH 6 – 7 (použijeme indikátorový papírek). Necháme stát při laboratorní teplotě 20 hodin, preparát přitom chráníme před světlem. Amylopektin se vyloučí dně v podobě gelu, amylosa zůstává v roztoku.

Poznámky

Čistý amylopektin je možno odfiltrovat, amylosu pak z filtrátu vysrážet jako komplex s butanolem. Přidáváme 12,5 cm³ butanolu na 100 cm³ roztoku amylosy, necháme stát asi 2 hodiny.

Lze to nazvat „VYSOLENÍ“. Je vidět vliv iontů na rozpustnost polymerů různé struktury

AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 3

podobnost s polyetylénem

LDPE

- **Větvený**
- **Větší elasticita taveniny**

HDPE

- **Lineární**
- **MENŠÍ elasticita taveniny**

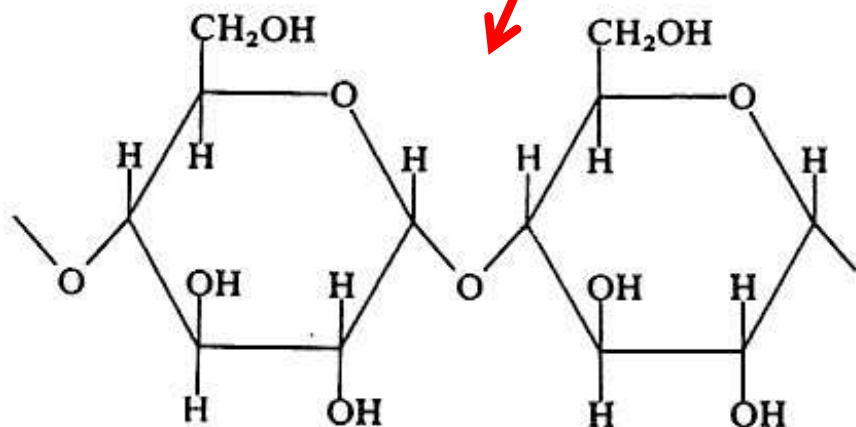
AMYLOPEKTIN

- ***Větvený***
- ***Větší elasticita taveniny ve směsi škrob - glycerol***

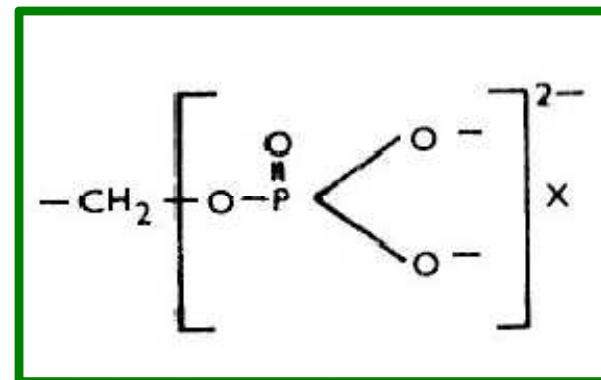
AMYLÓZA

- ***Lineární***
- ***Menší elasticita taveniny ve směsi škrob - glycerol***

AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 4

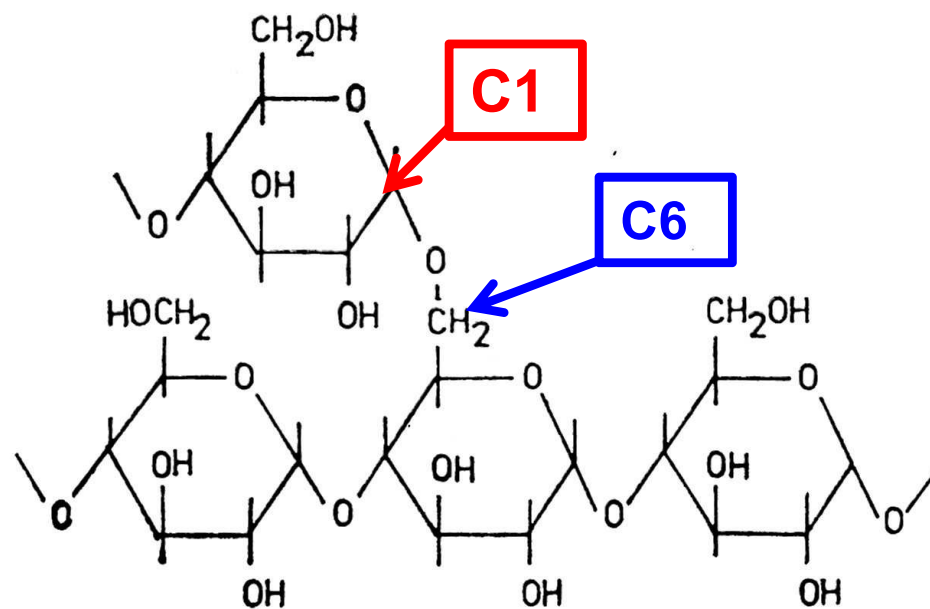


poly(1→4)- α -D-glukopyranosa (amylosa)



Na AMYLOPEKTIN může být vázána jako ester kyselina fosforečná, hlavně ve škrobu bramborovém.

Na viskozitu vodných roztoků a/nebo gelů má pak vliv kationt (K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} atd.)



AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 5

Tabulka 2. Porovnání vlastností amylosy a amylopektinu [8]

Vlastnost	Amylosa	Amylopektin
Barva komplexu s jodem	modrá	červenofialová
Vazba jodu (%)	19—20	1
β -amylolýza (%)	70—96	50—60
Relativní molekulová hmotnost	10^5 — 10^6	10^7 — 10^8
CL/GU*	2 000 i více	19—28
ECL/GU*	—	12—17
ICL/GU*	—	5—8
Rentgenová analýza	vysoký stupeň krystalinity	amorfní
Rozpustnost ve vodě	různá	rozpustný
Stabilita vodného roztoku	retrograduje	stabilní
Vlastnosti acetylderivátu	vláknitý, tuhé filmy	amorfní prášek, křehké filmy

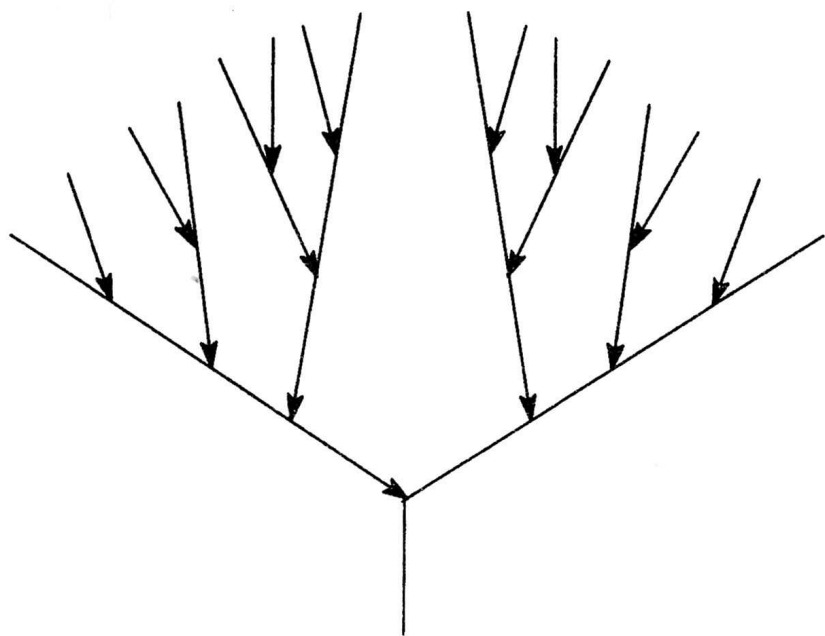
* průměrné délky základních (CL), vnějších (ECL) a vnitřních (ICL) řetězců v počtu D-glukosových jednotek (GU).

AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 6

Relativně střední molekulová hmotnost	AMYLÓZA	AMYLOPEKTIN	Zdroj, poznámka
M_n	$10^5 - 10^6$	10^7	Kálal
M_w			<i>Nebylo nalezeno</i>
M bez udání zda se jedná o n či w	$10^5 - 10^6$	$10^7 - 10^8$	Kodet

Každopádně se jedná o VYSOKÉ HODNOTY, na úrovni syntetických polyolefinů (PE, PP)

AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 7



Obr.1.6.12 Schéma možného větvení amylopektinu

**Tento obrázek se týká
VODNÝCH ROZTOKŮ**



Amylosa



Amylopektin

Typ vazby:

$\alpha(\rightarrow 4)$

$\alpha(\rightarrow 4)$ a $\alpha(\rightarrow 6)$

M_r :

100 tis. - 1 000 tis.

1 00 tis. - 10 000 tis.

DP

< 7 000

> 7 000

Morfologie

krystalická

amorfni, příp.krystalická

A, B, V - struktura

struktura

Komplexační

vysoká

schopnost

s jodem modrá b.

s jodem červená b.

retrogradace

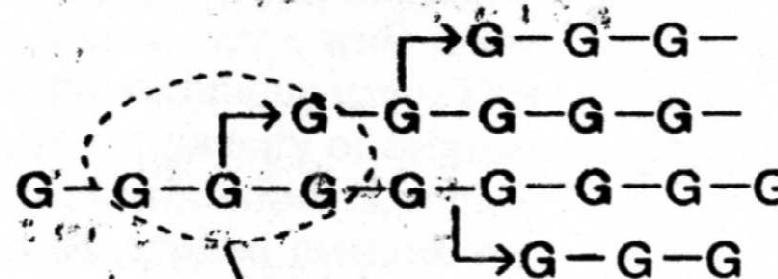
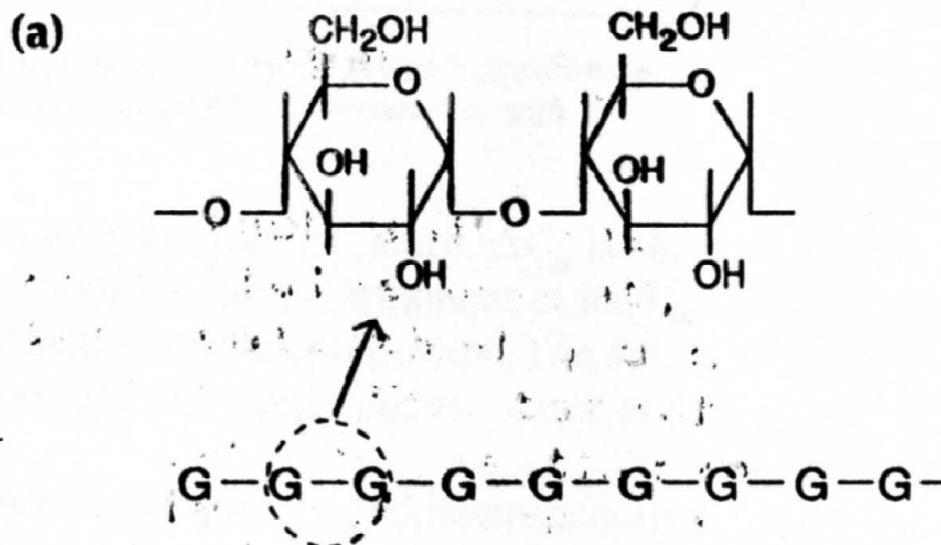
značná

malá

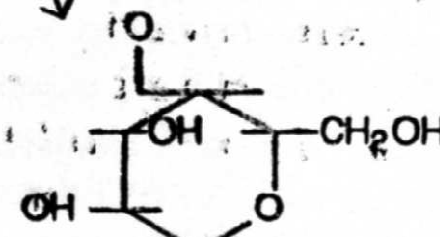
**RETROGRADACE = z
gelu a/nebo roztoku se
vyučuje POLYMER**

31.10.2022

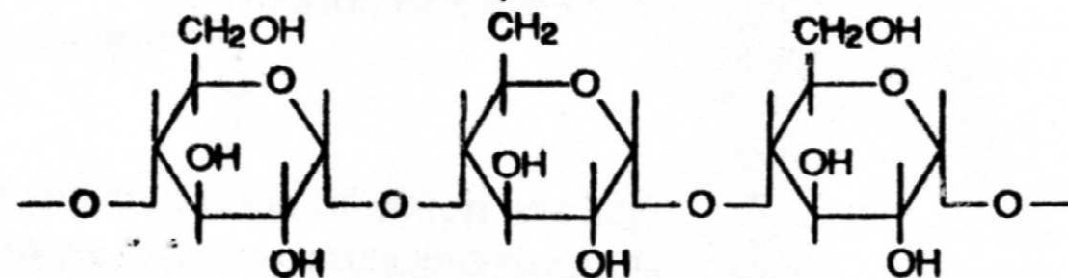
AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 8



G – glukózová jednotka



PŘÍRODI



AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 9

- **OBVYKLE** převažuje **AMYLOPEKTIN** v poměru **4/1**
- **AMYLOPEKTIN** nedává modré zbarvení s jodem
- **některé škroby, např. hrachový, mají jen AMYLÓZU**
- **Jiné škroby, např. odrůda kukuřice zvaná vosková, mají jen AMYLOPEKTIN**
- **AMYLOPEKTIN na vyšší MW**



MWD škrobů 1 (metoda GPC)

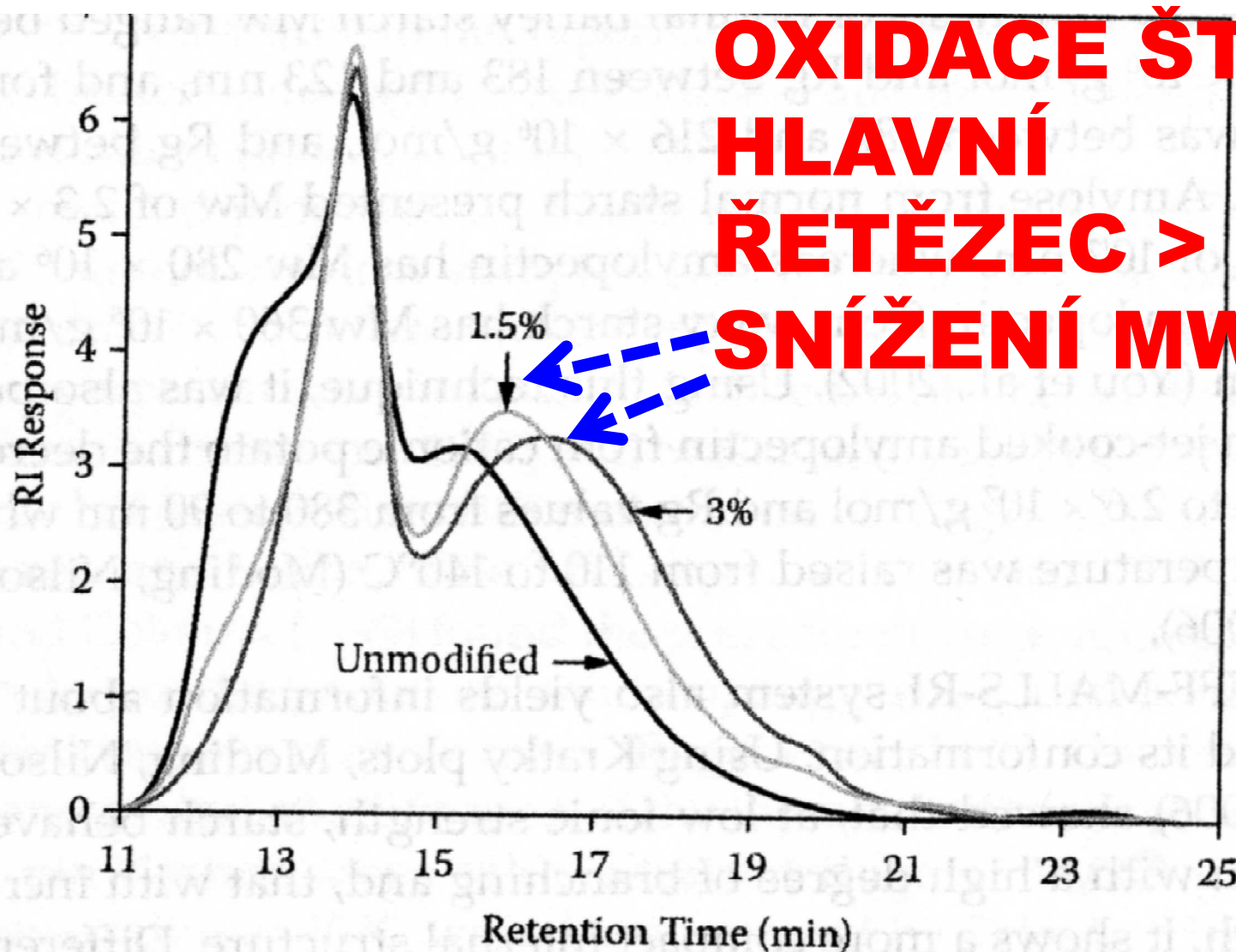
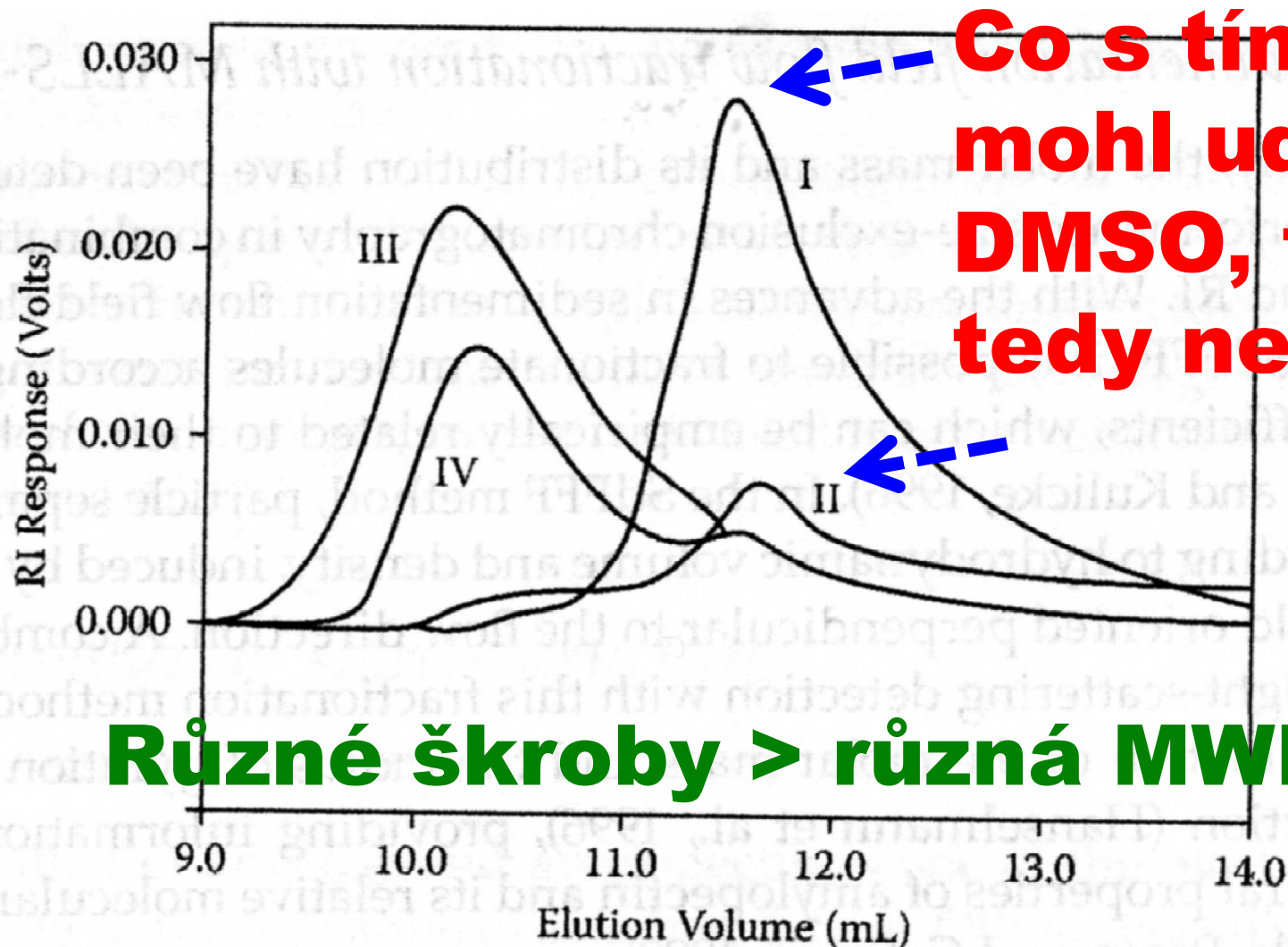


Figure 3.4 Normalized high-performance size-exclusion chromatographs of unmodified and oxidized starches (1.5 and 3% active chlorine).

MWD škrobů 2 (metoda GPC)



Různé škroby > různá MWD

Figure 3.3 HPSEC profiles of starch from amylose of maize treated with DMSO (I), amylopectin maize (II), normal maize (III), and Eurylon 7 starch (IV) (Bello-Perez et al., 1998a).

MWD škrobů 3

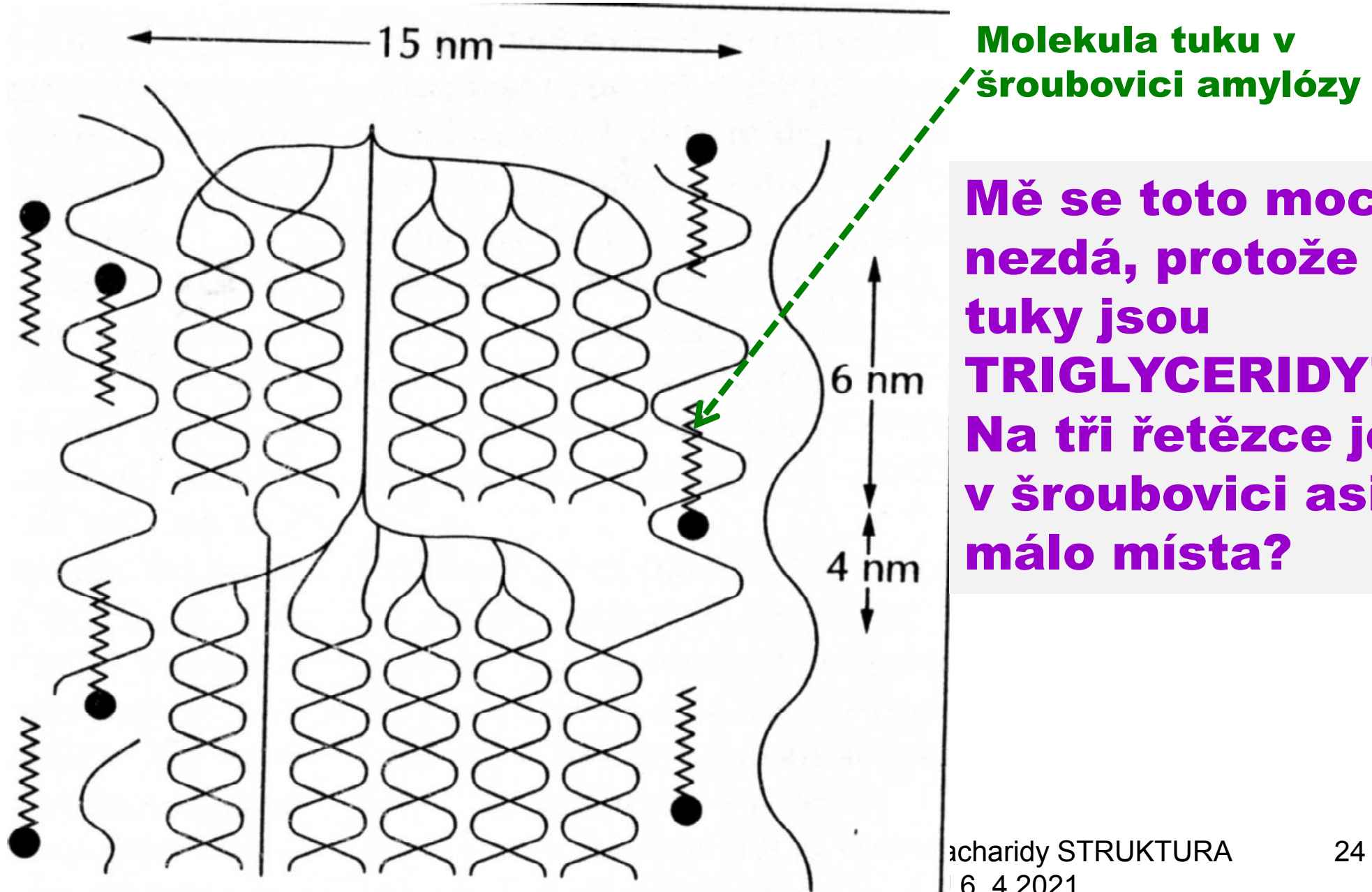
Různé škroby > téměř stejná MWD

Škrob je PŘÍRODNÍ
POLYMER a tak se
MWD liší i pro stejné
plodiny (zdroje)



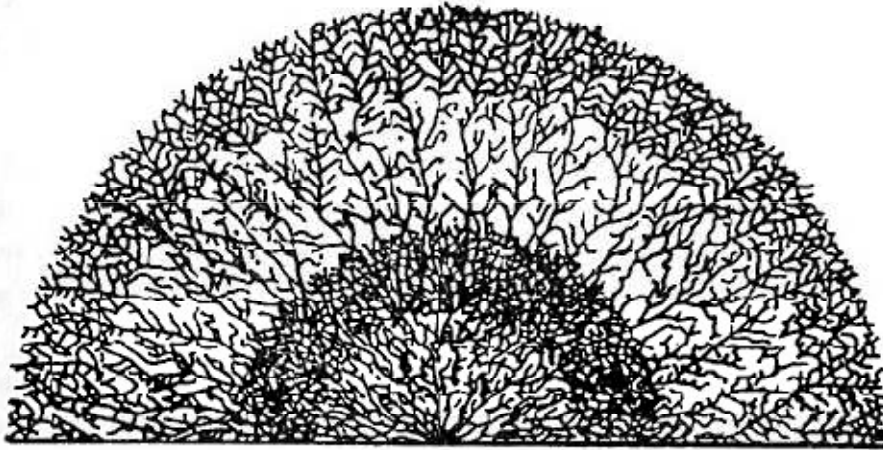
Figure 3.5 Amylopectin chain length distribution of normal maize (□) and barley (■) starch, measured by high-performance anion exchange chromatography (HPAEC) with pulsed amperometric detection (PAD).

Možné uložení molekul **TUKU** v obilném škrobu



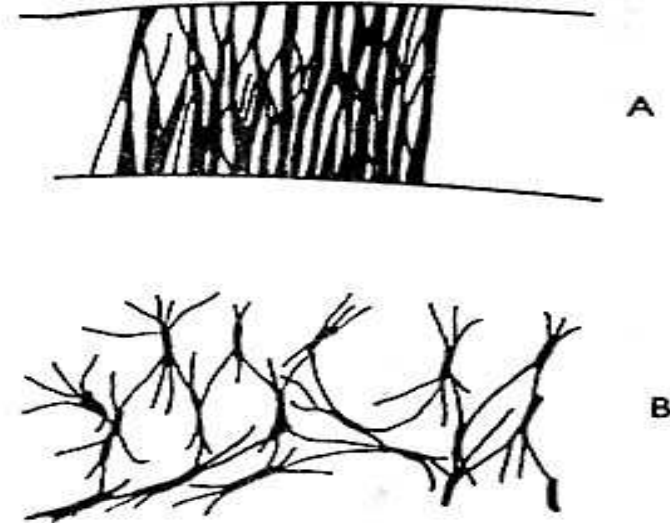
Mě se toto moc nezdá, protože tuky jsou TRIGLYCERIDY! Na tři řetězce je v šroubovici asi málo místa?

NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA škrobu



Obr. 4. Sférickrystalická struktura částice škrobu

Krystalické části jsou prostoupeny a propojeny částmi amorfními (nekrystalickými), stejně jako je tomu u syntetických SEMIKRYSTALICKÝCH polymerů

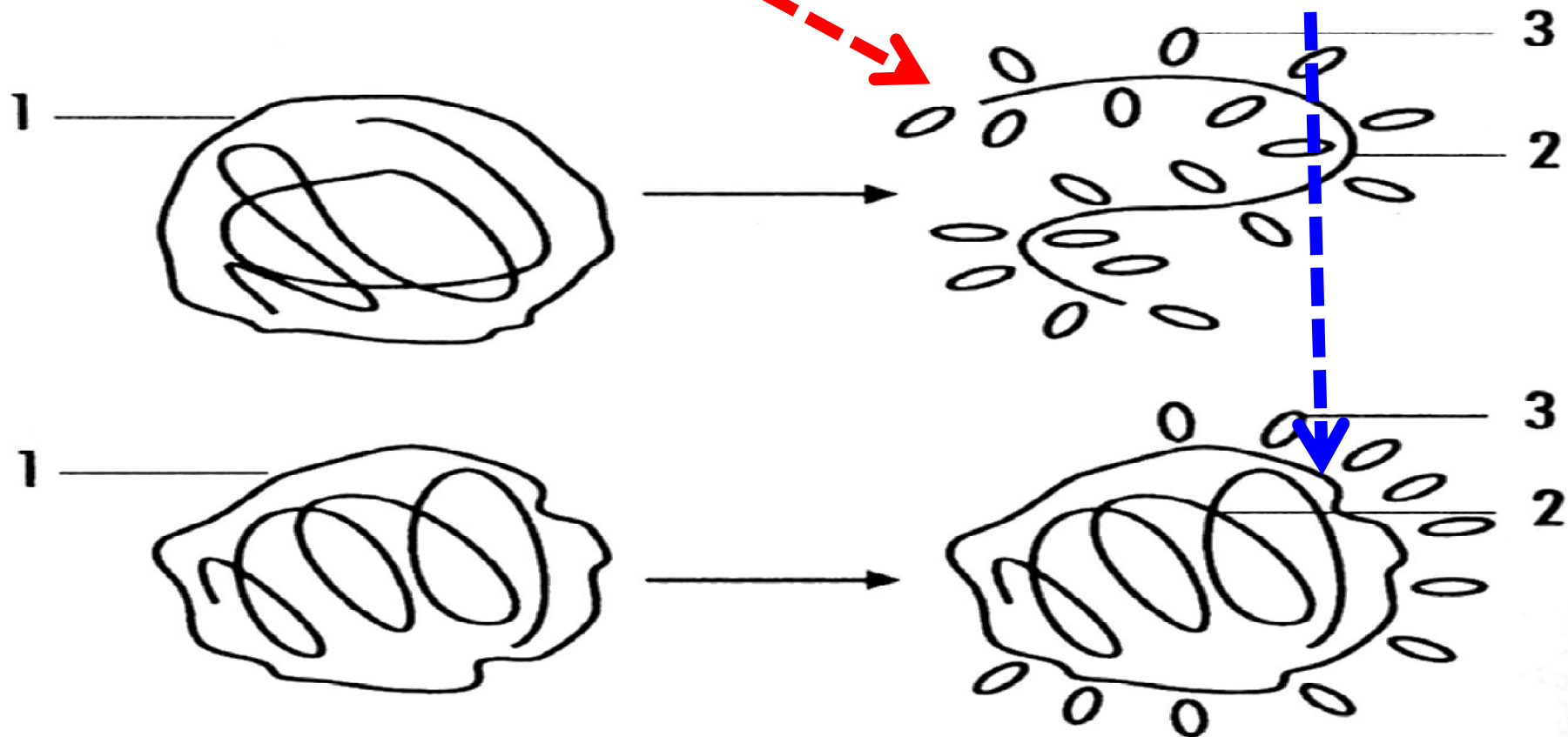


Obr. 3. Model submikroskopické struktury škrobu dle Meyera
a) struktura škrobu (vrstvy),
b) kostra rozvětvené složky po vymytí amylózy

Lineární AMYLOZA krystalizuje –
vodíkové můstky

Rozvětvený AMYLOPEKTIN –
mohou krystalizovat jen větve,
pokud jsou dost dlouhé. Základní
řetězec může procházet řadou
takových krystalických částí.

ROZPUSTNOST versus BOTNÁNÍ



1 – molekula biopolymeru

2 – řetězec polymeru

3 – molekuly vody **nebo jiného rozpouštědla
(solvatačního činidla)**

ROZPOUŠTĚNÍ ŠKROBU

- **NATIVNÍ ŠKROB** není ve **STUDENÉ VODĚ** rozpustný, má pouze vodu v kapilárách a ve vodíkových můstcích, cca. 14 – 16 % vody
- Při vložení **NATIVNÍHO ŠKROBU** do vody za laboratorní teploty se jen zaplňují další kapiláry vodou
- Při zvyšování teploty nad cca. 50 °C **BOTNÁ**, vodíkové můstky se rozrušují a vzniká **DISPERZE ZBOTNANÝCH (hydratovaných) ČÁSTIC VE VODĚ**
- Po přijetí další vody dojde k **PLNĚ** (maximální pro daný škrob) **HYDRATACI**, rozpadají se zrna škrobu a vzniká **GEL (AMYLOPEKTIN) A VYSOKOVISKÓZNÍ KOLOIDNÍ ROZTOK (AMYLÓZA)**
- **VÝSLEDNÝ STAV SE NAZÝVÁ**

MAZOVATĚNÍ ŠKROBU

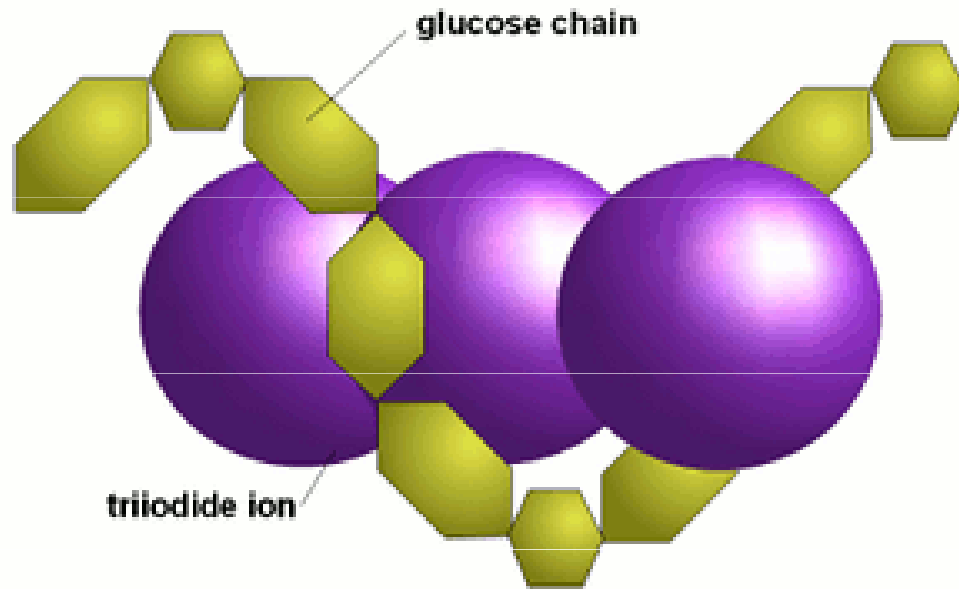
Chování škrobu ve vodě

- **Laboratorní teplota:** pouze vratné zaplnění kapilár v zrně škrobu
- **Zvyšování teploty:** postupná hydratace a rozpad vodíkových můstků, **rozpuštění AMYLÓZY, AMYLOPEKTIN pouze botná**
- **Zvyšující se teplota & míchání:** rozpad hydratovaných zrn a dosažení „**BODU MAZOVATĚNÍ ŠKROBU (peptizace)**“
- **BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU je charakteristický pro různé škroby**

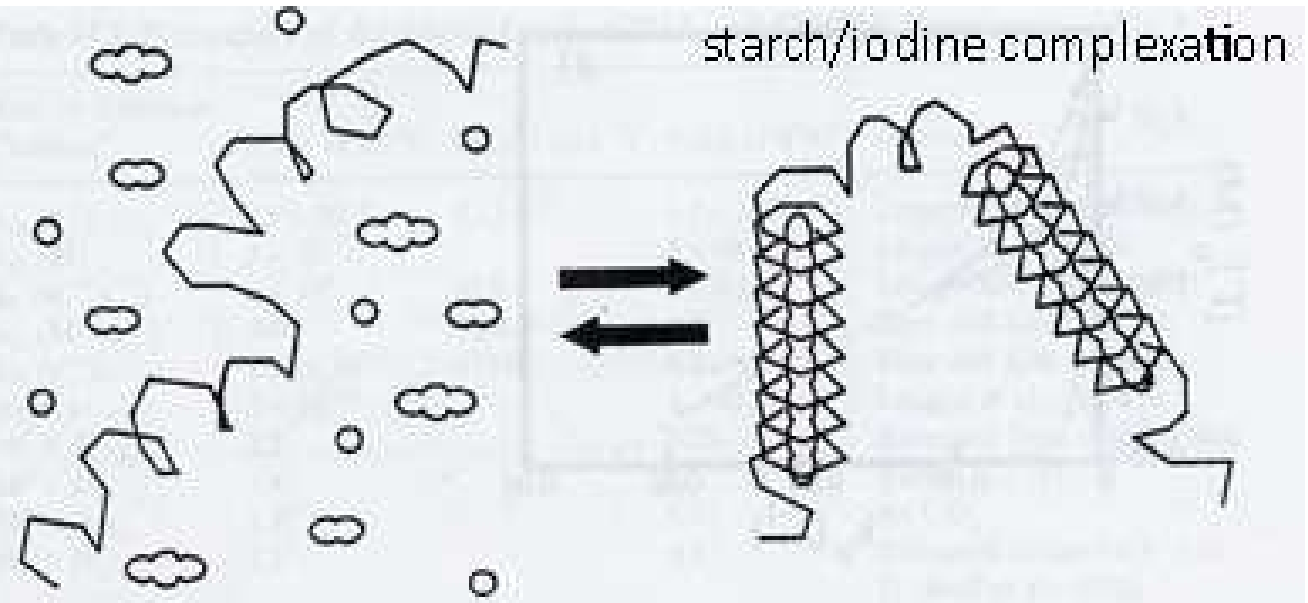
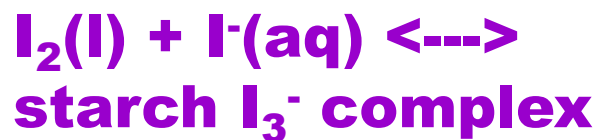
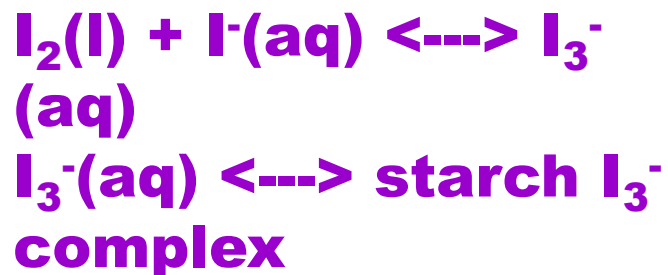
Princip barevné reakce roztoku škrobu s jódem

- **AMYLÓZA**
- **Helixová struktura částečně zachovaná v klubcích makromolekuly**
- **Interakce I_3^{-1} a/nebo I_5^{-1} s touto strukturou**
- **„Charge transfer complex“**
- **Změna barvy jódu na tmavě modrou**
- **Využití při jodometrických titracích**

Barevná reakce škrobu 1

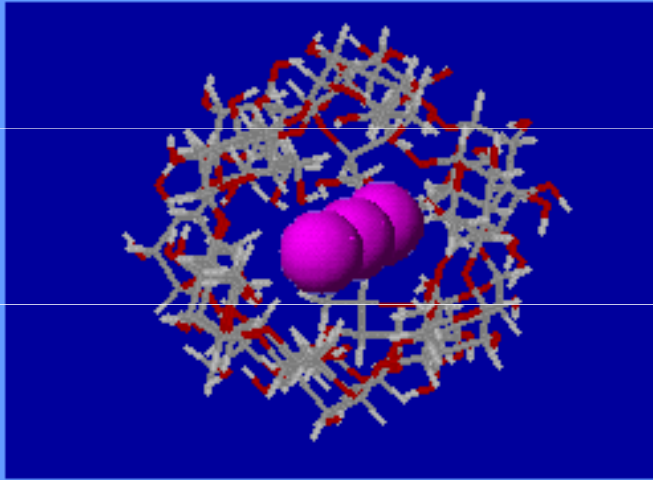
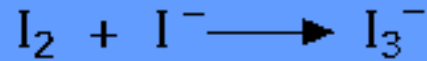


Nad 70 °C zbarvení mizí > škrobový maz je nutno ochladit (nejlépe na pokojovou teplotu), aby se reakce barevně projevila



Barevná reakce škrobu 2

Starch - Iodine Complex

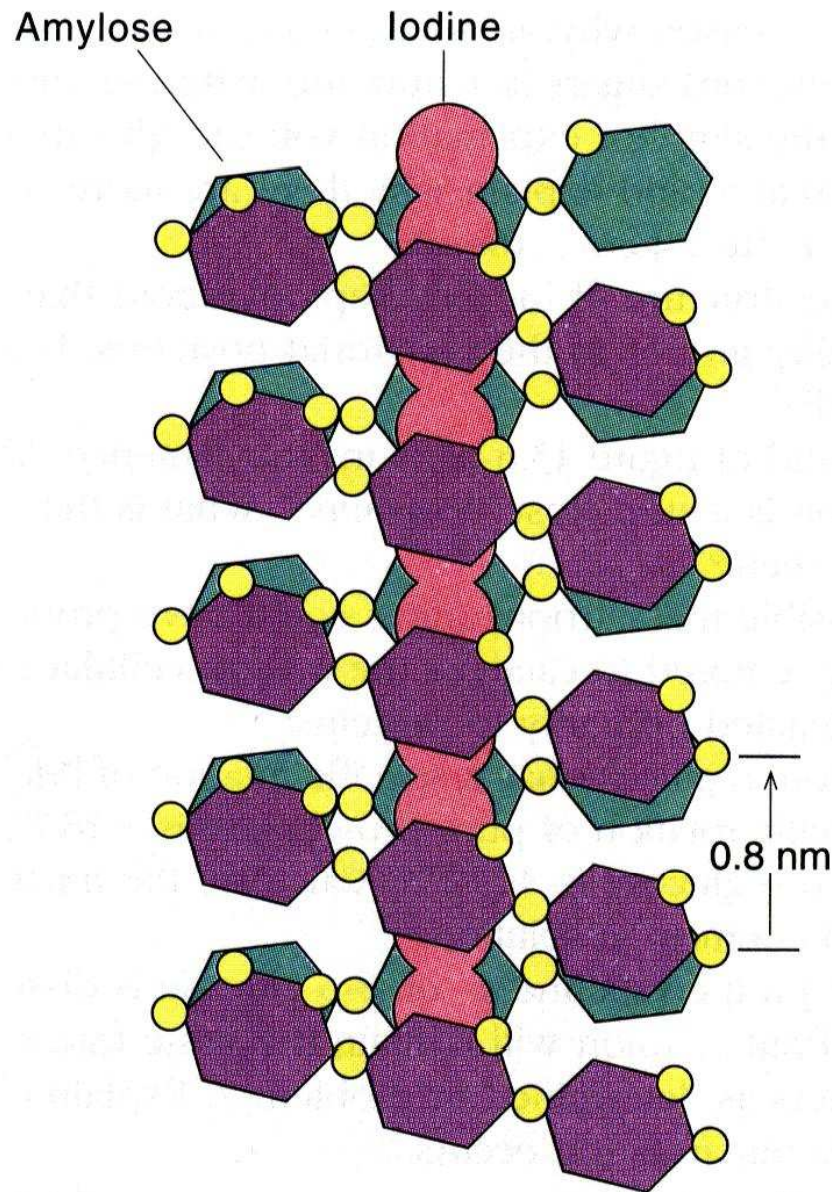


Iodine slides into starch coil
to give a blue-black color

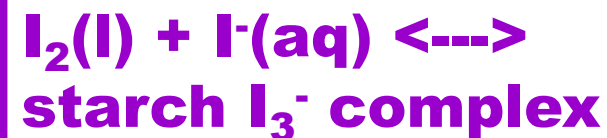
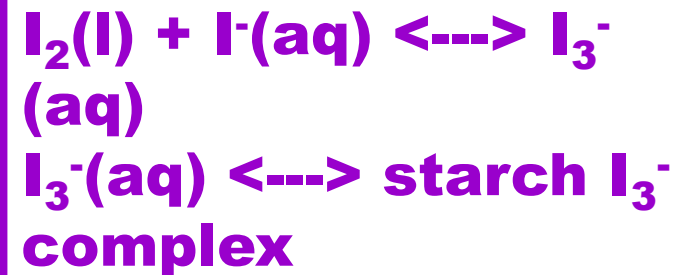
C. Ophardt, c. 2003

Amylose in starch is responsible for the formation of a DEEP BLUE COLOR in the presence of iodine. The iodine molecule slips inside of the amylose coil. Iodine - **KI Reagent:** iodine is not very soluble in water, therefore the iodine reagent is made by dissolving iodine in water in the presence of **potassium iodide**. This makes a linear triiodide ion complex with is soluble that slips into the coil of the starch causing an intense blue-black color.

Barevná reakce škrobu 3



Nad 70 °C zbarvení mizí > škrobový maz je nutno ochladit (nejlépe na pokojovou teplotu), aby se reakce barevně projevila



Barevná reakce škrobu v analytické chemii

- Důkaz škrobu v potravinách a rostlinném materiálu
- ***Důkaz jodu***

Jodometrická titrace

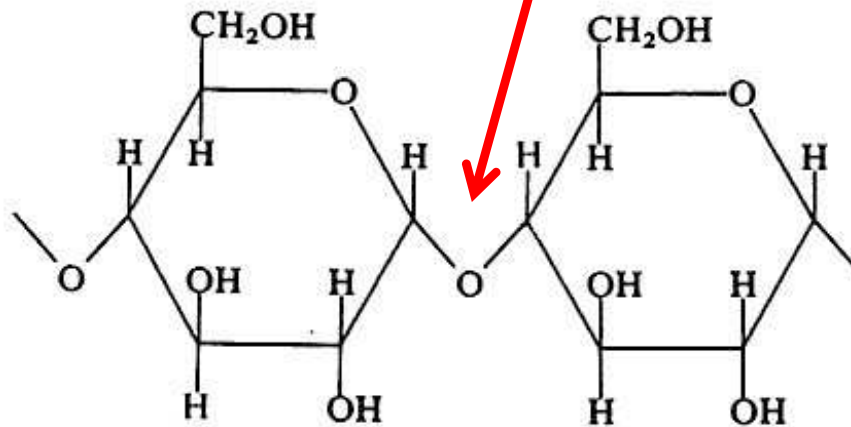
1. The **triiodide** ion solution is then titrated against standard **thiosulfate** solution to give iodide again using **starch** indicator:
2. $\underline{\underline{I_3^- + 2 e^- \rightleftharpoons 3 I^-}}$ ($E^\circ = + 0.5355 \text{ V}$) Together with reduction potential of thiosulfate:^[1]
3. $\underline{\underline{S_4O_6^{2-} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 S_2O_3^{2-}}}$ ($E^\circ = + 0.08 \text{ V}$)

The overall reaction is thus:

- $\underline{\underline{I_3^- + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3 I^-}}$ ($E^\circ = + 0.4555 \text{ V}$) For simplicity, the equations will usually be written in terms of aqueous molecular iodine rather than the triiodide ion, as the iodide ion did not participate in the reaction in terms of mole ratio analysis.

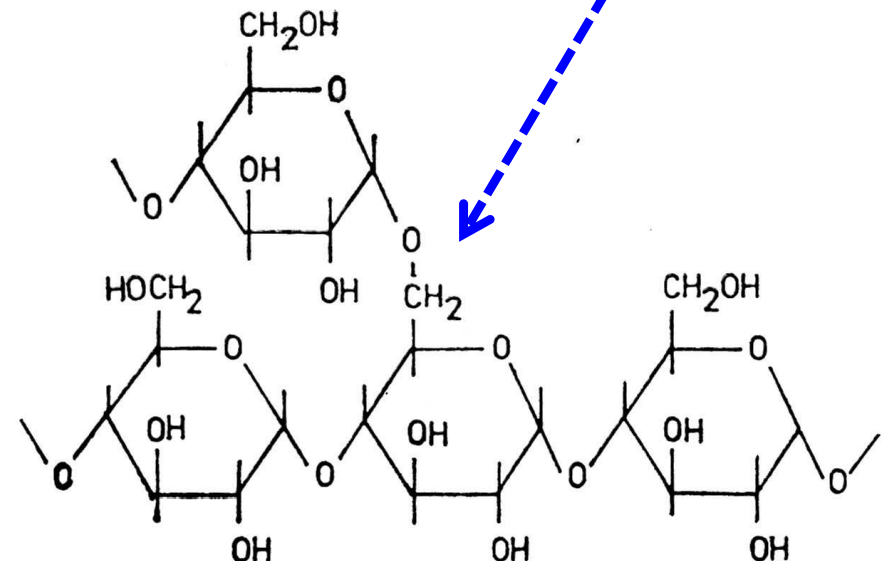
AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN

HLAVNÍ ŘETĚZEC



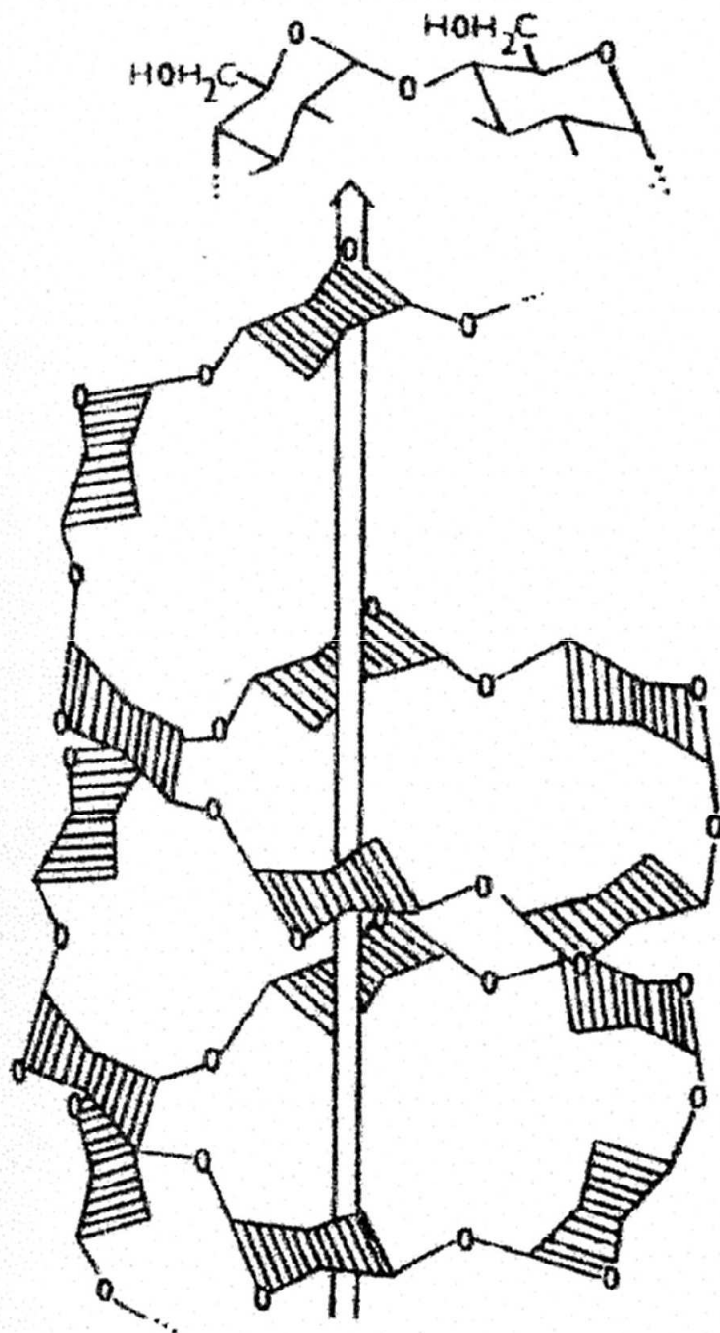
**KDE JSOU
POTENCIÁLNÍ
REAKČNÍ CENTRA V
TĚCHTO
MAKROMOLEKULÁCH**

VĚTVENÍ



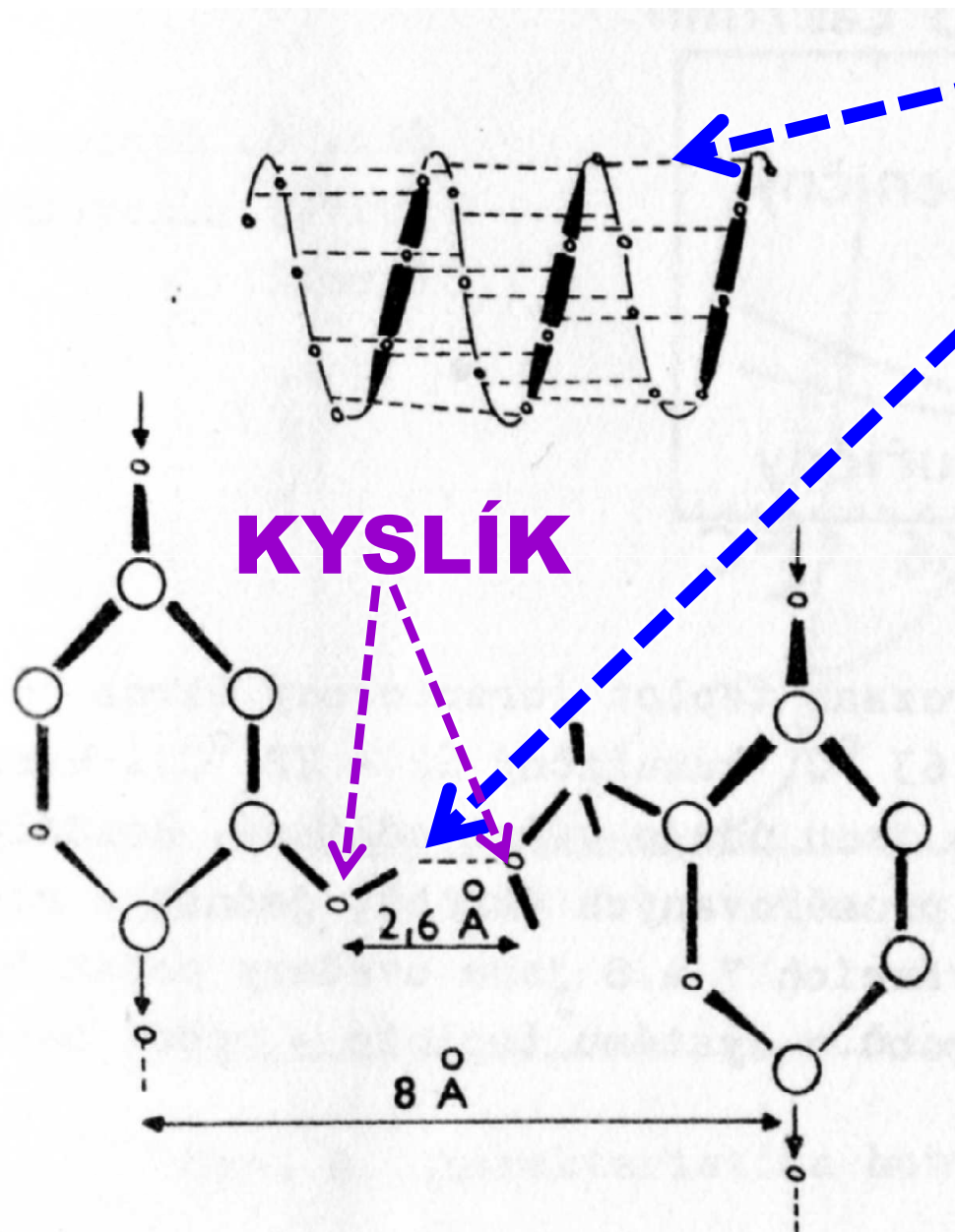
AMYLOSA

- Vytváří ŠROUBOVICI neboli HELIX
- Šest jednotek GLUKOSY na jednu otočku (závit)
- Vazba 1 → 4 přes -OH
- 300 – 1000 jednotek v makromolekule



AMYLOSA

INTRAMOLEKULÁRNÍ VODÍKOVÉ MŮSTKY



Tyto MŮSTKY jdou přes – OH skupiny, ne přes molekuly vody. **Voda** dělá můstky MŮSTKY hlavně mezi makromolekulami amylózy, **ale nejen tam** (zapojí se i **AMYLOPEKTIN**).