

11. POJEM TĚISLOVIN
 ROZDĚLENÍ A ZDROJE TĚISLOVIN, VÝZNAM.
 ZÁKLADNÍ SLOŽEK.
 VÁZBA GLYCIDAGLYKOM.

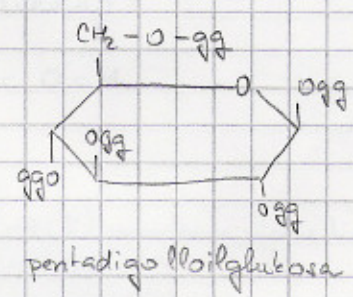
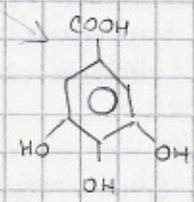
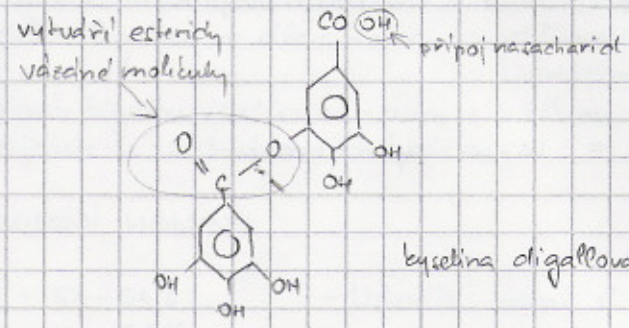
TĚISLOVINY (= taniny)

- polyfenolický charakter
- trpká chuť
- srdí bílkoviny
- ochrana proti býložravcům
- uplatnění: při vudiňování kůží

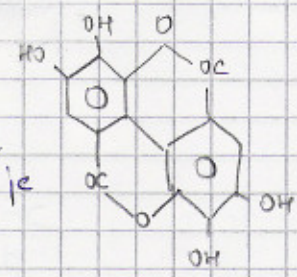
1) HYDROLYZOVATELNÉ TĚISLOVINY

-jsou štípitelné působením enzymů nebo minerálních kys. na sacharidickou sl.

- a) fenolkarboxylovou kyselinu
 - o hydrolyza gallataninů
 - vzniká kys. gallová

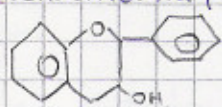


- o hydrolyza ellagotaninů
 - kys. ellagová
 - vzniká při štípání ellagotaninů, není jejíž trvalou součástí
 - nemá volnou skupinu COOH, nemůže se vázat na glukosu
 - základním sacharidem hydrolyzovatelných těislovin je D-glukosa
- o estery fenolkarboxylových kyselin

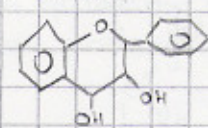


2) NEHYDROLYZOVATELNÉ TĚISLOV. - kondenzované, většinou se

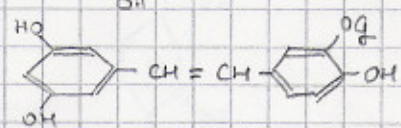
a) na bázi flavan-3-olů



b) na bázi flavan-3,4-diolů

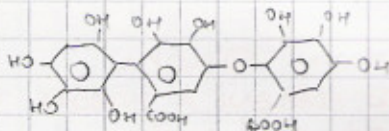


c) na bázi hydroxystilbenů



spojeny vazbou C-C (pennijil) nebo C-O-C

o kyselina valonová - z *Quercus valonea*



o lignany - extrahovatelní z dřeva horkou vodou
-antioxidační, antibakteriální, protinádorové účinky

VÝSKYT TRÍSLOVIN

- v rostlinní říši hojně zastoupeny (především ve vyšších rostlinách)
- hl. ve vakuolách
- hl. kůra, dřevo, ale i ostatní části
- obsah tríslovin - závisí na druhu stromu, stáří, výšce, münitě i v průběhu vegetačního období
 - období zralí plodů - münitě
- více - dřeviny z tropů, sbírána šváby, hmyzem
- pouze suchozemské rostliny! (stejně jako lignin a cutin)
- důležité při taxonomickém určování druhů
- ve vyšších koncentracích toxické!
- opad borovicového jehličí - taniny ovlivňují uvolňování dusíku a tím zhoršují rozklad

Vazba glycín - glykom = vazba cukr - necukr
= glykosid

LIGNIN

OBECEJŠÍ POZNATKY O LIGNINU, JEHO OBSAHU, ISOLAČNÍ METODY, STANOVENÍ LIGNINU (PRINCIPY)
FUNKČNÍ SKUPINY

LIGNIN

- majoritní složka dřeva
- aromatičtější → —
- vysokomolekulární látka
- po polysacharidech je to nejčastější organický polymer rostlinného světa
- charakter ligninu vyskytujícího se ve dřevě není přesně znám
- pronáská sacharidickými složkami - nelétko izolovatelný, v průběhu izolace se mění
- protolignin = skutečný lignin přítomný ve dřevě
- zpevňuje dřevo (tracheje, tracheidy, lisinifonní vlákna), je hydrofobický
 - zpevňuje bun. stěny, do buněk zabírá a zabraňuje pronikání vody do buněk, důležitá úloha při mírném transportu vody, metabolismu spojuje dřevní buňky a vytváří kompozitní materiál s ušlechtilými mech. vř.
- lignifikovaná pletiva - odolnější vůči mikroorganismům
- obsah ligninu ve dřevě - různý - v jehličnatých více než 24-34%
 - v listnatých 16-24%
- obsah ligninu ve dřevině - mění se s věkem, různý v různých částech rostliny
- objevuje se 2-3 týdny po vyklíčení

SLOŽENÍ LIGNINU

C - 58-64%

- listnaté méně C a více O a H

H - 6-6,5%

O - 30-35%

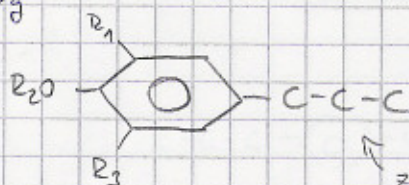
funkční skupiny

methoxylová	O-CH ₃	(12-25%)	mnohem více u listnatých
hydroxylová	OH	(1,2-14%)	

- stanovení O-CH₃ skupin - reakcí s kyselinou jednovodíkovou



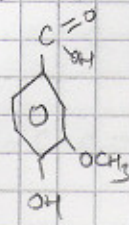
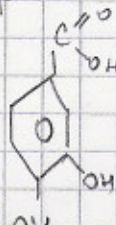
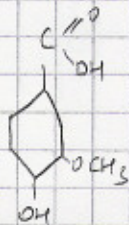
sumární vzorec: $C_9H_xO_y(OCH_3)_z$



- základní jednotky se spojují do makromolekul, jejichž podjednotka je tvořena 70-130 základními jednotkami

- podrobnosti stavby ligninu byly zjišťovány z jeho základních produktů

- nalizeny byly i kys. vanilová, kys. protokatechová, vanilin a j.



IZOLACE LIGNINU

- jednotlivé metody a takto získávaný ^{čís} lignin se nazývají podle autorní těchto metod (např. Björkmanův lignin, Klasonův lignin, Brownův l.)

Separční metody

- odstranění polysacharidických složek, aby se nepomíjel lignin
- rozpuštění ligninu, aby se nerozpustily polysacharidické složky
- velmi jemná působení na dřevní hmotu s minimalizací změn v probligninu

- a - stanovení množství ligninu ve dřevě

- b, c - získávání preparátů

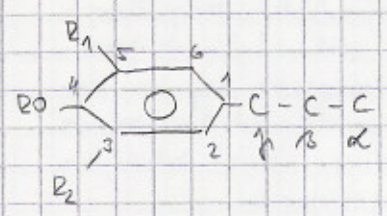
- ani jedna ze známých metod neizoluje problignin dokonale
- buď se izoluje lignin bez sacharidů, ale pozmiňený
 - nebo se izoluje lignin nepozmiňený, ale kontaminovaný sacharidy

13. VAZBY PROPOJUVÍCÍ JEDNOTKY LIGNINU - TYPY, MÍSTA, SPOJENÍ

STAVBA MAKROMOLEKUL LIGNINU

- 40-130 základních jednotek se spojuje v podjednotky; až 500 podjednotek tvoří makromolekulu Ligninu
- homogenní, amorfní makromolekula, tvoří pravidelné se opakující jednotky => nejsložitější přírodní polymer

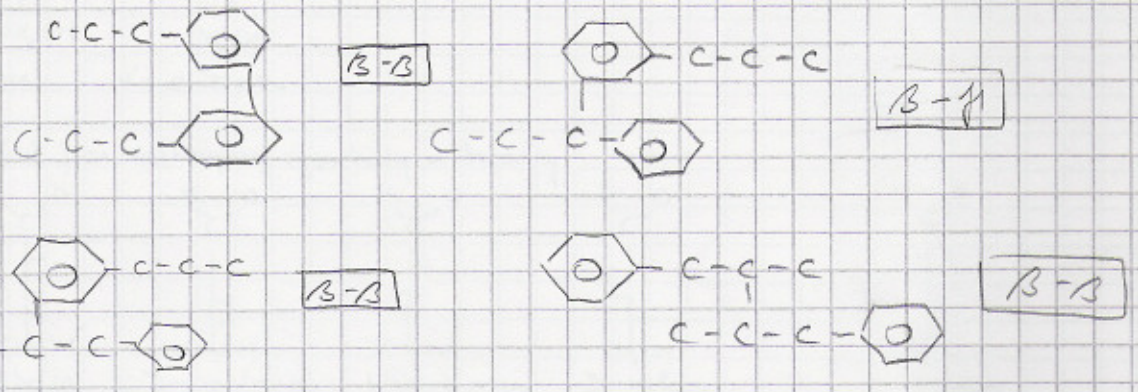
VAZBY V LIGNINU



vazby typu $-C-C-$ = nesnadno štípitelní => molekula uvrstvení
 $-C-O-C$ (etherická vazba)
 ↑ štípitelní => můžeme získávat celulózu

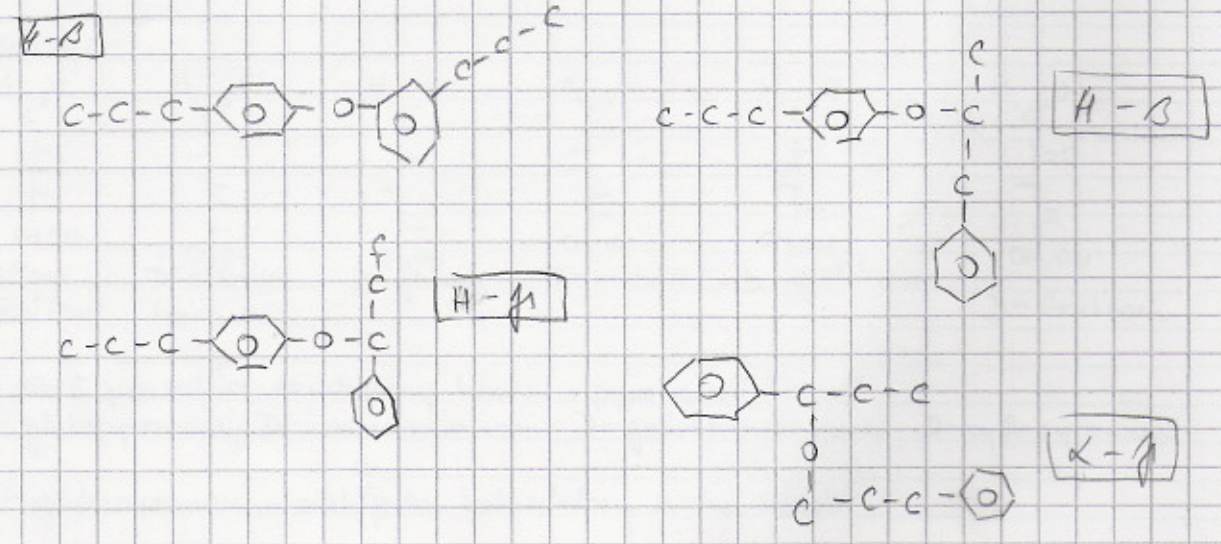
- vazby $C-C$ spojují: a) dvě jádra b) dva boční řetězce c) jádro a boční řetězec

nesnadno štípitelní vazby: typ $C-C$
 - lignin jich obsahuje asi 1/3



snadno štípitelní vazby

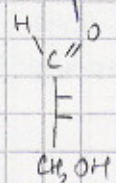
typ $C-O-C$



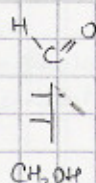
MONOSACHARIDY

- bezbarvé, krystalické, sladce chutnající sloučeniny
- dobře rozpustné v H₂O
- aldósy - obsahují aldehydickou skupinu
- ketósy - obsahují ketonickou skupinu
- podle počtu uhlíkových atomů se dělí na triósy, tetraósy, pentaósy, hexaósy, heptaósy...
- mají chirální uhlík - existují ve dvou izomerech D a L
- ve vodných roztocích - acyklické (pouze aldósy)
- v krystalickém stavu - cyklické (aldósy, ketósy)
- cyklická forma vzniká intramolekulární cyklizací
 - vznikají pyranósy (6) a furanósy (5)
 - vzniká nové centrum chiralitní → další 2 stereo - izomerní formy, které se liší prostorovou orientací poloacetalového hydroxyflu
 - anomery α a β

Tetraósy:

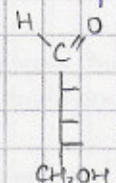


D-erytróza

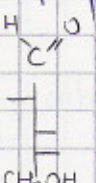
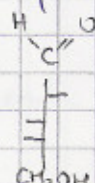


L-erytróza

ve dřevě jsou zastoupeny pentaósy a hexaósy



D-riboza

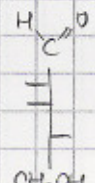
D-arabinoza
Nepřiroděl

L-arabinoza

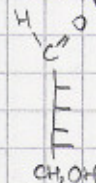
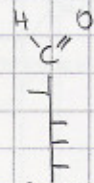
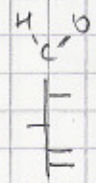


D-xyloza

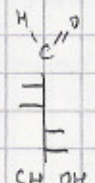
(v dřevě: "cukr"
až 20% ve dřevě)

D-lyxóza
(ve dřevě málo)

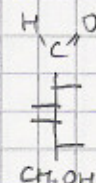
Hexaósy:

D-alloza
(mořská řasa)D-albinoza
(výjimečně)

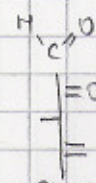
D-glukóza



D-manoza



D-galaktóza



D-fruktóza

- ve dřevě jsou nejvíce zastoupeny hexaósy v pyranosové formě
- D-glukopyranóza, D-manopyranóza, D-galaktopyranóza, D-xylopyranóza
- D-glukopyranóza - zdroj sacharózy a hemiacetalů

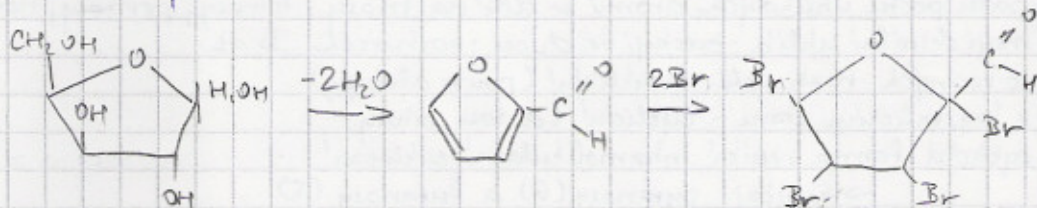
STANOVENÍ OBSAHU PENTOS

- moderní přístrojová metoda

- lokální hydrolyza sacharidického podílu dřevní hmoty
- chromatické analýzy (kapalinová nebo plynová chromatografie)
 - přístroj chromatograf

- bezpřístrojová stanovení pentos

- užitím kyseliny chlorovodíkové na deriváty furanu, reakce s bromem na tetrabromderivát,
přebytek bromu se přemění jodidem na jod a ten se stanoví jodometricky



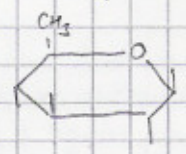
- výroba buničiny - sulfidový, sulfátový způsob

15. DERIVÁTY MONOSACHARIDŮ, TYPY, DĚLENÍ!
 CUKERNÉ Kyseliny, JEJICH VÝSKYT V DŘEVNÍ HMOTĚ

DERIVÁTY MONOSACHARIDŮ

- reakce probíhají na karbonylové skupině v hydroxy skupinách (nebo na obou současně)

Deoxysacharidy:

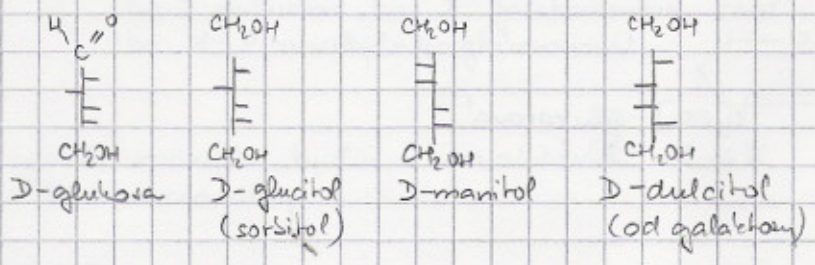


6-deoxy-β-D-glucopyranosa

Alditoly:

- produkty redukce - redukování cukry (alkoholickými cukry)
- viskózní krystalické alkoholy
- vznikají přidáním dvou vodíků (redukce v organice - oděsem kyslík v přidáním dvou vodíků)

⇒ nemají aldehydickou skupinu → nemůžou se uzavírat do kruhu!



Inositol:

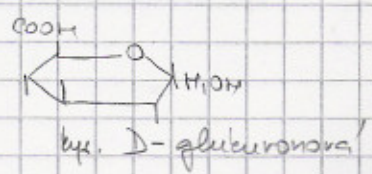
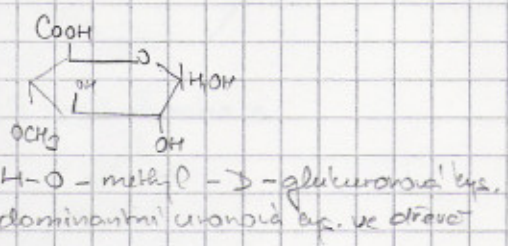
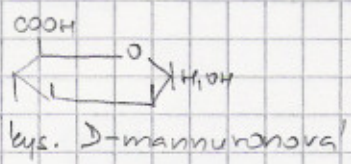
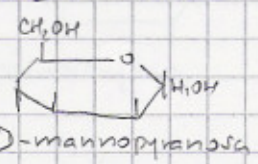
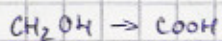
- cyklické!
- vitaminy B-komplexu

Cukerní kyseliny:

- oxidované formy cukrů za vzniku karboxylové (uých) skupin

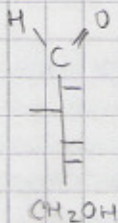
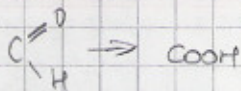
uranové kyseliny:

- cyklické formy

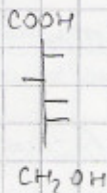


dulcitol
v dřevě

- o onové kys.
- méně běžné!
- acyklické!



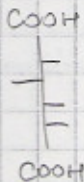
D-glukosa



D-glukonová kys.

- o arovi kys.

- oxidace na 1 i 6 uhlíku



kys. D-glukarova!

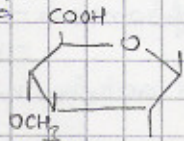
16. HEMICELULOZY DĚLENÍ
 XTLANÝ, ARABANTY
 SLOŽKY A TYPY VÁZEB

HEMICELULOZY

- majoritní složka dřeva
- amorfni nadmolekulová struktura - snadněji hydrolyzovatelná (zředěnými kyselinami) než celulóza (nativním)
- mají asi poloviční řetězec než celulóza a jsou méně stabilní
- celulóza, hemicelulózy a lignin jsou chemicky propojeni ⇒ nelze je izolovat v přírodním stavu
- především lineární struktura, boční řetězce nejsou dlouhé
- mladé dřevno má vyšší obsah hemicelulós než dřevno vyrostlé

STAVBA HEMICELULOZ

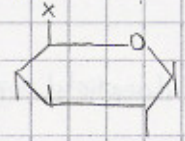
- složeny z nízkých monosacharidů
- D-glukosa, D-manosa, D-xyloza, D-galaktosa, α-arabinoza
- kys. D-glukuronová, kys. D-galakturonová
- kys. 4-O-methyl-D-glukuronová



- obsah uronových kyselin v hemicelulózech - 2-6%
- 1% deoxysacharidy

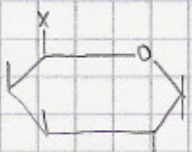
DĚLENÍ

1) D-glukosový typ (pyranosová forma)



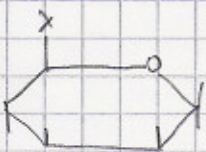
- X = CH₂OH glukosa
- X = H xyloza
- X = COOH glukuronová kys.

2) galaktosový typ



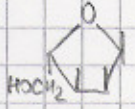
- X = CH₂OH galaktosa
- X = H L-arabinoza
- X = CH₃ D-fukosa

3) manosový typ

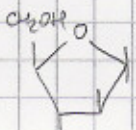


- X = CH₂OH manosa
- X = CH₃ D-thamanoza
- X = COOH D-manuronová kys.

4) L-arabofuranosa



D-fruktofuranosa



DĚLENÍ HEMICELULOS

- do skupin - název podle převládajících sacharidů

1) Xylany

- xylopyranosy - nalezen pouze v jednom trop. stromě
- H-O - methylglukuronoxylom
 - hl. u listnáců, podstatná složka hemicelulósy
 - β -D-xylopyranosa (často acetylována' OH skup. na 2. v. 3. uhlíku o-COCH₃) [1,4]
 - vedlejší řetězec - L-D-glukuronos' (v H-O - methylanalog) [1,2]
- H-O - methylglukuronosarabozylom
 - hl. jehličnany
 - hl. řetězec viz. výše
 - vedlejší - H-O - methylglukuronos' + L-L-arabinoxylansy [1,3]

2) manany

- manon - není sloučenina dřeva [1,4]
- glukomanon - lineární řetězec - β -D-mannosa + β -D-glukosa (2:1)
- galaktoglukomanon - hl. řetězec
 - vedlejší - L-D-galaktopyranosa
 - částečně acetylace některých OH skupin

3) galaktany

- galaktany - sloučeniny tvrdého dřeva, struktura nebyla přesně určena
- arabinogalaktan
 - ↳ jehličnany (10-20%)
 - hl. řetězec - β -D-galaktopyranosa [1,3]
 - vedlejší - L, β -D-galaktopyranosa, β -L-arabinoxylansy, β -D-galakturonos' [1,6]

VAZBY SACHARIDICKÝCH JEDNOTEK V HEMICELULOSÁCH

≙ glykosydicke vazby

vrchny druhy, α, β
1-4 | 1-2 | 1-3 | 1-6

18. NUKLEOSIDY A NUKLEOTIDY, VÁZBA V NUKLEOVÝCH KYSELINÁCH, VÝZNAMNÉ NUKLEOTIDY (ATP)

NUKLEOVÉ KYSELINY

- vysokomolekulární sloučeniny ovlivňující přenos genetických informací

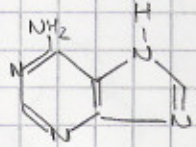


sacharid + báze = nukleosid
//
(glycerid + aglykol)

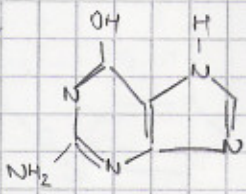
nukleosid + H₂PO₄ = nukleotid

- nukleová kys. - dvouřetězová žroutovica
- báze jsou propojeny vodíkovými můstky

- purinové báze - adenin

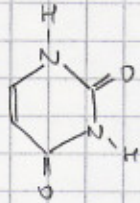


guanin

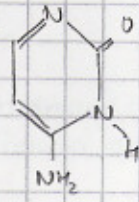


- pyrimidinové báze

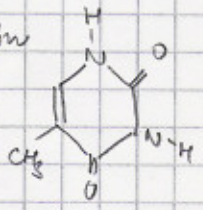
- pyrimidinové báze - uracil



cytosin



thymin



DNA - CT
RNA - CU

ATP

- adenin + ribosa + 3x H₂PO₄

významné nukleotidy:

nikotinamidová
flavinová

19. VÝZNAMNÉ DISACHARIDY
 GLYKOSIDICKÁ VÁZBA
 SKROB, GLYKOGEN, INULIN

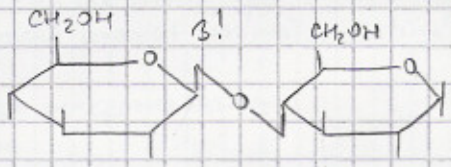
DISACHARIDY

- hydrolyzou zůstávají pouze 2. molekuly stejných nebo jiných jednotek
- spojení glykosidickou vazbou - ve dřevě nejčastěji β -D-1,4
 ↳ poloacetonový hydroxyl jedné molekuly a hydroxyl druhé molekuly

VÝZNAMNÉ DISACHARIDY

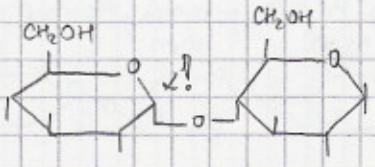
redukující disacharidy - mají volný poloacetonový hydroxyl \Rightarrow redukující účinky
 neredukující - nemají

cellobiosa



glu - glu

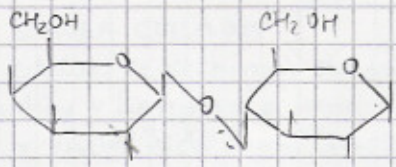
maltosa



glu - glu

- zůstává se hydrolyzou škrobu

laktosa

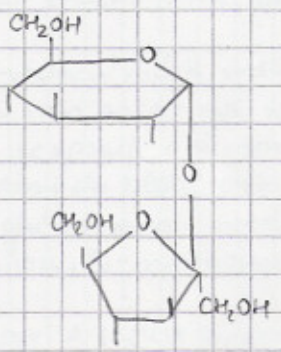


gala - glu

mléčný cukr

sacharosa

neredučující!



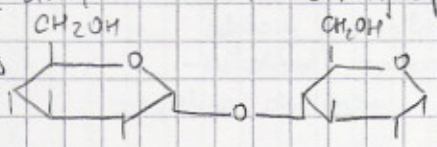
glu - fru

- řepný (trštinový) cukr
- nejrozšířenější cukr vůbec

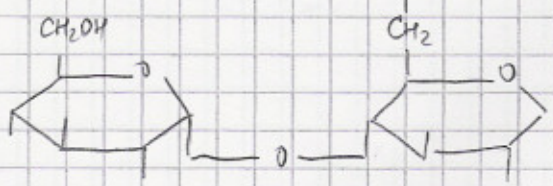
SKROB

- ve vyzdřelém dřevu malý obsah, v pletivech kde probíhají fotosyntetické děje
- u jehličnanů vzácné!
- prostorově uspořádaná struktura \rightarrow drablonitý charakter

amylosa + amylopektin



CH₂OH

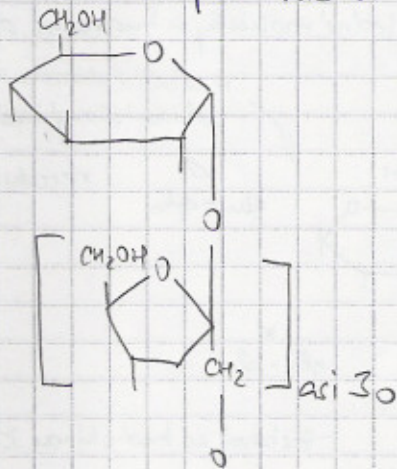


GLYKOGEN

- živočišný - jaterní škrob
- podobná stavba jako amylopektin (více rozvětvený)
- rezervní polysacharid savců, u při pohybu z něj vzniká D-glukóza

INULIN

- charakteristika podle toho co převládá!



glukan - glukosa
mannan - manosa
⋮

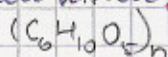
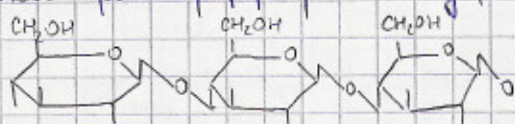
ZÁKLADNÍ SCHEMA STAUBY, NADMOLEKULOVÁ STRUKTURA METODY ISOLACE A STANOVENÍ CELLULOSY

CELLULOZA

- hl. stavební látka rostlinných buněčných stěn
- v přírodě nejrozšířenější polysacharid
- lineární polymer - vláknitá stavba
- v nejčistším stavu je obsažena v bavlníkových vláknech (95%)
- ve dřevě 40-45%, podpírá fee -hl. se buněčnými bun. stěny
- buněčina - technický produkt - mimo znečištění celulóza izolovaná ze dřeva

CHEMICKÁ STAUBA NADMOLEKULY

- vláknitá stavba
- glukopyranosové jednotky spojeny β -1,4 glykosidickou vazbou!



$$n = 10\,000 \text{ (asi)}$$

NADMOLEKULOVÁ STAUBA CELLULOSY

- makromolekuly celulózy se seskupují do svazků celulosových vláken, ty dále v myčky \rightarrow fibrily
- fibrily jsou umístěny v ligninové a hemicelulosové matici, která tvoří buněčné stěny
- 70% celulózy je v krystalinické formě (vyšší pevnost v tahu), 30% v amorfní formě
- krystalinická část - značně pevná, propojení vodíkovými můstky \Rightarrow obtížně se rozpouštějí!
částečně reagují
- amorfní forma - vodíkové můstky málo, snadně rozpouštění, reaktivita
-v kyselých nebo zásaditých roztocích dobře
- glukosová vlákna se spojují v elementární fibrily \rightarrow mikro fibrily \rightarrow fibrily
(ty jsou uspořádány do složek ohraničených hemicelulosami a ligninem)
- celulóza pouze z glukopyranosy nexistuje - vyskytují se zde další monosacharidy -
D-galaktopyranosa, D-mannopyranosa, D-xylopyranosa

nerozpust.
v H₂O a G₂
org. rozpouštědla

STANOVENÍ CELLULOSY A JEJÍCH VLASTNOSTÍ

- izolace a stanovení celulózy je jednou ze základních prací při analýzách dřevní hmoty
- přímýsově - při zpracování dřeva na buněčinu
- laboratorní - chlorací
 - několik gramů rozdrcené dřevní hmoty
 - působí se na to plynným chlorem \rightarrow rozkládá se lignin a hemicelulózy, celulóza jen málo
 - několikrát opakovat, zvážít
- kyselinou dusičnou

21. CHEMICKÉ PŘEMĚNY CELULOSY - ESTERY CELULOSY, TYPY, METODY PŘÍPRAVY, VÝZNAM A POUŽITÍ

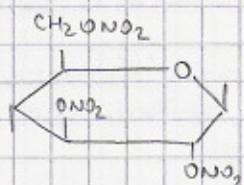
ESTERY CELULOSY

- Chlorany - alkalická rozpouštědla - rozpouští celulosu
- s organickými i anorganickými kyselinami tvoří celulosové estery
- užití - plasty!
- reakce:

s kyselinou dusičnou + kyselina sírová + voda

nitrační směs

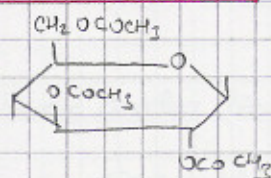
- ⇒ nitrát celulosy - nitrocelulosa - střelná bavlna
- hlavní složka náboje
 - nejvíce esterifikované hydroxyly jsou v polohách 6, 2 a zejména 3



- hydrofobní, rozměrově stálý
- přístupní substituce 2, 6, 3 vybuchuje už při nitraci

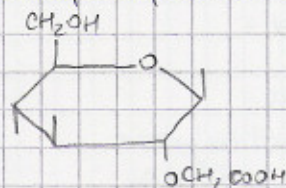
- celulozid = tuhý o nitrátu celulosy v kotnu
- celulozidové fólie
- umoplastičnost, hmotný
- fotografické filmy (dřív)

ACETÁT CELULOSY



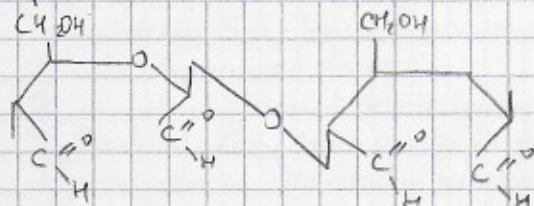
- esterifikuje se kyselinou mravenčí
- H₂SO₄ - katalyzátor

karboxymethylcelulosa



- přidává se do pevnosti - biupravost

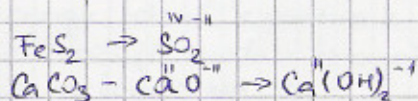
člápčí celulosu - do zmrzlín a sláček



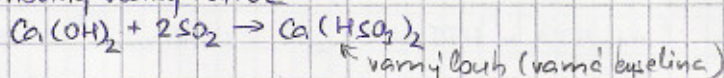
VÝROBA BUNICINY

1) SULFITOVÝ ZPŮSOB

v kyselém prostředí

- vychází suroviny: síra (pyrit) a vápence (levné)
palciem!

- vhodný vodný roztok



- nádoba (váreč) se naplní dřevnými štěpky, zalije se vanným louchem, zahřívání

- změny: 1) nasáklou dřevo (jde to dost špatně)

2) podvrouhodinách začíná rozpad Ligninu (hrud' Gln) - reaguje s SO_2H (hydrogen- sulfonující -> rozpouští tvrdé

-> lignosulfonové kys. = hnědý, pachnoucí, obtížně zpracovatelný papír (60-70% odpadů)

hemicelulózy se štěpí na cukry

3) rozpouští více než 60% hmoty dřeva, př. vypuštěním vanní kys. z váreček = buničina

4) buničina se zbarvuje zbytkem vanní kyseliny - pění se, bělí

- z 1 dřeva se získá asi 250 kg buničiny - zbytek odpad => značné ekologické zatížení

Sušení destilace dřeva - zahřívání bez přístupu vzduchu -> dřevní uhlí, dřevní ocet, dřevní &H dehtové frakce

dřevní uhlí - 85-90% - C, zbytek - O, N + 2% popeliny, P_2S_5 - škůdci?

- do 120°C - sušení

- 190°C - štěpení uranových kyselin - dekarboxylace CO_2

- destrukce molekul (hl. lignin)

- 280-310°C - spontánní rozklad dřevní hmoty, samovolná produkce

- velký vnitřní povrch (1g až několik set m^2), velká a variabilní toxická látka

grafitace dřevního uhlí - 900°C -> snížení vnitřního povrchu

2) SULFÁTOVÝ ZPŮSOB v zásaditím (alkalickém) prostředí

- vanní @: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ (může být i čistý NaOH , ale je to drahé)

- venice buničina - téměř nepoužívaná odulosa

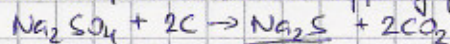
1) nasáklou dřevo do dřeva

2) štěpením ligninu s hemicelulózou

3) ↑ teplota a tlak, lignin se štěpí víc jak u 1. zp., přidáním OH sk. - ↑ rozpustnost ve vodě

4) zprac. odpadů - pro odchloučení buničiny se většinou kap. produkty odpaří a spálí -> tepelná energie

- k páření se přidává síran sodný, reaguje s uhlíkem



- nežádoucí látky reagují



=> není žádný odpad - pouze vápence a sádra

- nová metoda - pachnoucí sloučeniny síry

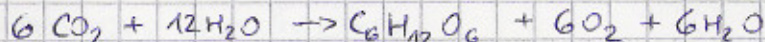
- bělení - chlorem (plynný v vodný @)

- u sulfátového zp. náročnější

- cíl: odstranění zbytků ligninu (hl. způsob vysrážení)

23. FOTOSYNTÉZA

SVĚTELNÁ A TEMNOSTNÍ FÁZE FOTOSYNTÉZY SACHARIDŮ



SVĚTELNÁ FÁZE

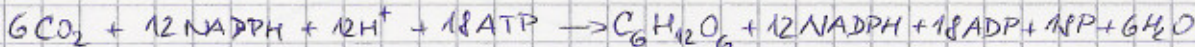
- zachycená energie fotonů je použita k tvorbě ATP a fotolýze vody (rozkladu na H_2O)
- kyslík se jako vedlejší produkt fotosyntézy uvolňuje do okolí
- vodík se váže ve formě NADPH

NADPH = nikotinamidadenin dinukleotid fosfát



TEMNOSTNÍ FÁZE

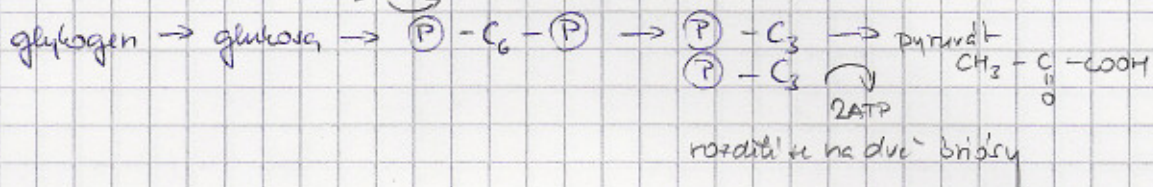
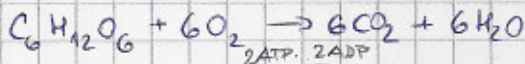
- ATP a NADPH (= produkty světelné fáze) jsou využity k regulaci oxidu uhličitého na glukózu



24. ANAEROBNÍ A AEROBNÍ GLYKOLYSA
25. KREBSŮV CYKLUS

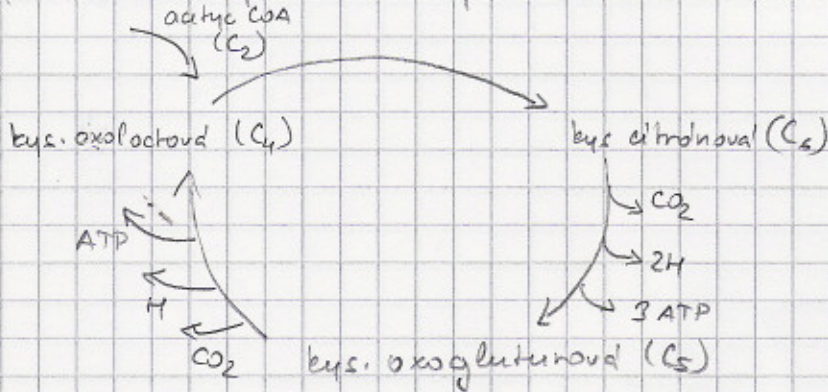
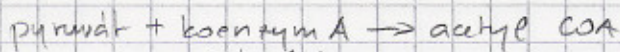
GLYKOLYSA, KREBSŮV CYKLUS

- odbourávání glukózy

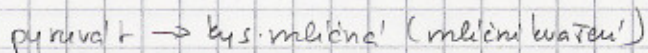


1) AEROBNÍ ODBOURÁVÁNÍ

- za přítomnosti acetyl CoA - cyklus kyseliny citrónové - Krebsův cyklus



2) ANAEROBNÍ ODBOURÁVÁNÍ



alkoholické kvašení

