P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2009 ,(3), (3) :133-135

(JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

دراسة لتفاعلات الأكسدة للسكريات في بعض المواد الغذائية

صبري محمد حسين علي كريم عليوي

جامعة الانبار - كلية الطب

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: ٢٠٠٩/١٢/٠١
تاريخ القبول: ٢٠٠٩/١٢/٢٤
تاريخ النشر: ١٤/ ٠٦ / ٢٠١٢
DOI: **10.37652/juaps.2009.15614**

الكلمات المفتاحية:

الأكسدة ،
السكريات ،
المواد الغذائية.

الخلاصة:

تضمن البحث دراسة لتفاعلات الأكسدة للسكريات في بعض المواد الغذائية المتمثلة بالتمر ألزاهدي، الدبس، الموز، الرقي، نشا الذرة، وشرش الحليب باستعمال عوامل مؤكسدة مختلفة وبوجود خامس اوكسيد الفناديوم كعامل مساعد وعلى النحو الأتي. أ–حامض النتريك المركز ب–المحلول المائي لبرمنكنات البوتاسيوم في وسط حامضي وفي درجة حرارة الغرفة أظهرت نتائج الدراسة تكون حامض الاوكزاليك كناتج رئيسي عند استعمال حامض النتريك المركز كعامل مؤكسد بوجود خامس اوكسيد الفناديوم كعامل مساعد إضافة إلى تكون رباعي اوكسيد ثنائي النايتروجين N_2O_4 كناتج ثانوي، في حين تكون حامض الميوسيك كناتج رئيسي عند استعمال المحلول المائي لبرمنكنات البوتاسيوم في وسط حامضي. تم تشخيص النواتج بالطرق الطيفية للأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية – المرئية إضافة إلى الطرق التحليلية كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة T.L.C.

المقدمة:

تعتبر تفاعلات الأكسدة من التفاعلات العضوية المهمة التي لاقت اهتماماً بالغاً لدى الباحثين كنتيجة للتطبيقات الواسعة في مجال الصناعات الكيميائية [١، ٢]، البتروكيميائية [٣ – ٥]، والصناعات الدوائية [٦]، حيث أجريت العديد من الدراسات والتطويرات والتحسينات لهذه التفاعلات وصولاً إلى الانتقائية، الظروف المثلى والجدوى الاقتصادية مما كان له الأثر البالغ في التخليق العضوي الحديث [٧ – ٩].

تعد الكاربوهيدرات من أوسع أصناف المواد العضوية الموجودة في الطبيعة وأكثرها أهمية [١٠]، إضافة إلى ذلك فهي تعتبر من الناحية الصناعية مواد أولية في صناعة الورق والخشب والمنسوجات والبلاستك إضافة إلى المواد الطبية والغذائية [١١]، تعرف الكاربوهيدرات بأنها مشتقات لمركبات متعددة الهيدروكسيل واغلبها تمتلك مجموعة الدهايد أو كيتون حره أو كامنة (مقيدة) أو كونها مركبات تنتج عند التحليل المائي الدهايد كحولي أو كيتون كحولي متعدد الهيدروكسيل [١٢، ١٣].

يهدف البحث إلى دراسة تفاعلات الأكسدة للسكريات الموجودة في بعض المواد الغذائية المتوفرة وذات الكلفة الواطئة للاستفادة منها في مجال الصناعات الكيميائية والدوائية.

الجزء العملي:

أكسدة الدبس: في دورق مخروطي (سعة ٥٠٠ مل) ذو ذراع جانبي متصل بأنبوب زجاجي على شكل حرف U حلزوني من الأسفل في نهايته مستقبل وفي درجة حرارة الغرفة ٥±٢٥م، أضيف ٥٠ غرام من العامل المساعد خماسي اوكسيد الفناديوم V2O5 إلى ٤٠ مل٣ من حامض النتريك المركز ٦٥%.

أضيف إلى الخليط أعلاه (٥٠ غرام) من الدبس تركيز ٨٢% بشكل تدريجي مع التحريك المستمر، بعد مرور ١٥ دقيقة حصل تفاعل باعث للحرارة مصحوب بتحرر غازات صفراء – بنية (مسمره) من اكاسيد النايتروجين، تم تبريد خليط التفاعل باستعمال حمام ثلجي، ترك بعدها نصف ساعة لإكمال التفاعل.

رشح المحلول وترك الراشح إلى اليوم التالي في الثلاجة عند درجة ٥م. تم الحصول على راسب بلوري، رشح المحلول في اليوم التالي وأعيدت بلورة الراسب باستعمال الماء المقطر حيث تم الحصول على بلورات عديمة اللون أبرية الشكل، درجة انصهارها ١٠١ درجة مئوية، نسبة المنتوج ٨٠ % تم تشخيص الناتج بالطرق الطيفية للأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية والمرئية كما تم التحقق من نقاوة الناتج بالاعتماد على تقنية كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة T.L.C

أما الغازات المتحررة فقد جمعت من التفاعل المذكور بعد تبريدها بواسطة أنبوب على شكل حرف U مغمور في حمام ثلجي بواسطة المستقبل المثبت في نهاية الأنبوب بعد تكثيفها وكان حجم السائل المكثف ٩ مل٣ وثم تشخيصه كونه N2O4.

* Corresponding author at: Anbar University - College of Medicine, Iraq;
ORCID:
E-mail address:

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2009 ,(3), (3) :133-135

بالاعتماد على الطريقة أعلاه تم أكسدة التمر ألزاهدي، شرش الحليب، النشا، الموز، الرقي.

الاكسده بواسطة برمنكنات البوتاسيوم (في وسط حامضي)

أكسده شرش الحليب:

وضع في دورق التفاعل في درجة حرارة الغرفة ٥ ± ٢٥ درجة مئوية ٥,١ غرام من العامل المساعد خماسي اوكسيد الفناديوم في وسط حامضي PH = ٦,٥ ، أضيف إلى الخليط السابق ٢٥ غرام من شرش الحليب ، مع التحريك المستمر بواسطة محرك مغناطيسي . أضيف المحلول المائي لبرمنكنات البوتاسيوم ٥% بصورة تدريجية إلى دورق التفاعل، حصل تفاعل باعث للحرارة مع ملاحظة الاختفاء الفوري للون البنفسجي لبرمنكنات البوتاسيوم وتكون راسب بني مسمر إلى اسود من ثنائي اوكسيد المنغنيز Mno2، استمرت الإضافة لحين ثبات اللون البنفسجي للكاشف (حيث استهلك ٣٥٠سم٣) من برمنكنات البوتاسيوم خلال التفاعل المذكور. تم ترشيح المحلول المتكون وفصل الراشح ونبذ الراسب.

ركز الراشح المتكون إلى نسبة ٢٥% من الحجم الأصلي باستخدام المبخر الدوار تحت الضغط المخلخل. وضع الراشح المتبقي في الثلاجة في درجة ٥ درجة مئوية لليوم التالي وتم الحصول على راسب فصل بواسطة الترشيح وأعيدت بلورته باستخدام الماء المقطر وتم الحصول على بلورات أبرية (درجة انصهارها (dec. ٢٣١ م° كانت نسبة الناتج ٨١% شخصت بالطرق الطيفية للأشعة فوق البنفسجية المرئية، وطيف الأشعة تحت الحمراء فظهر كون الناتج هو حامض الميوسيك Mucic aci.

بإتباع الطريقة أعلاه تم أكسده الدبس، التمر ألزاهدي، الموز، النشا والرقي.

النتائج والمناقشة:

أ – الاكسده بواسطة حامض النتريك المركز.

من المعروف إن حامض النتريك المخفف يؤكسد مجموعة الكاربونيل في السكريات إلى مجموعة كاربوكسيل وعند زيادة تركيزه إلى ٥٠% فان مجموعة الكحول الأولية تتأكسد أيضا إلى مجموعة كاربوكسيل أخرى مكونة حامض ثنائي الكاربوكسيل[١٢، ١٤] ولكن عند زيادة التركيز إلى ٦٥% (كما هو مستخدم في البحث) ظهر تأثير كبير على مجاميع الكحول الثانوية والذي ظهر من خلال حصول تفاعل باعث للحرارة إضافة إلى تحرير كميات كبيرة من غازات اكاسيد النايتروجين الصفراء – بنية وباكتمال التفاعل تم الحصول على راسب بلوري عديم اللون ولدى تشخيص هذا الراسب بالطرق الطيفية للأشعة فوق البنفسجية – المرئية (الجدول ١) والأشعة تحت الحمراء (جدول ٢) تبين كونه حامض الاوكزاليك المائي $C_2H_2O_4 . 2H_2O$

جدول (١) بيانات حزم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لحامض الاوكزاليك (باستعمال الماء المقطر كمذيب في درجة حرارة الغرفة)

type of trans.	λ max (nm)	Log ε
$\pi \rightarrow \pi^*$	205	3.397
$n \rightarrow \pi^*$	260	2.296

جدول (٢) بيانات حزم الامتصاص لطيف الأشعة تحت الحمراء لحامض الاوكزاليك (على شكل قرص بروميد البوتاسيوم)

المجموعة	تشخيص الحزم Cm		
	O-H	C= O	C-O
التردد. سم ١-	3500 (b) 721	1693	1124

لأجل تفسير تكون حامض الاوكزاليك خلال تفاعلات الاكسده بفعل حامض النتريك بوجود خامس اوكسيد الفناديوم كعامل مساعد يمكن اقتراح الالية التالية:

الخطوة الأولى: إضافة الحامض إلى خامس اوكسيد الفناديوم عند بدء التفاعل يودي إلى تكوين

$(VO_2)^{+1}$ وما يوكد ذلك المعلومات المتوفرة في الأدبيات [١٤]، وكذلك فان مجموعة الالديهايد ومجموعة الكحول الطرفية في الوسط ألحامضي المركز تتأكسد إلى مجاميع كاربوكسيل بعد إضافة المحلول السكري[١٣].

الخطوة الثانية: تتضمن تكوين مركب حلقي وسطي بين المعقد المتكون في الخطوة الأولى ومجموعة الكاربوكسيل ومجموعة الكحول الثانوية للسكر.

الخطوة الثالثة: تتضمن مهاجمة نيوكليوفيليه لايون النترات لمجموعة الكيتون المتكونة في الخطوة الثانية

ولغرض الاستفادة الكاملة من نواتج التفاعل فقد تم تكثيف الغازات الناتجة خلال التفاعل والمتمثلة باكاسيد النايتروجين المسمرة والتي يمثل فيها ثنائي النايتروجين رباعي الاوكسيد النسبة الأكبر فقد تم تكثيفها باستخدام أنبوب زجاجي على شكل حرف Uحلزوني من الأسفل مغمور في حمام ثلجي ومتصل بمستقبل مدرج تم الحصول على سائل اخضر اللون حين كان حجمه هو ٢٢,٥% من حجم حامض النتريك المستعمل أصلاً في التفاعل.

كما تم استقبال هذه الغازات مرة أخرى بواسطة مستقبل مغمور في الماء حيث تكون مزيج لحامضي النتريك والنتروز وتم الاستدلال على ذلك من خلال التغيير الحاصل في قيم الدالة الحامضية PH .

$$N_2O_4(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons HNO_3(aq) + HNO_2(aq)$$

ب – أكسدة شرش الحليب بواسطة برمنكنات البوتاسيوم في وسط حامضي:

لغرض دراسة تفاعلات الاكسده لبعض المواد الغذائية باستعمال كاشف مؤكسد اضعف من حامض النتريك المركز تم استخدام تأثير برمنكنات البوتاسيوم في وسط حامضي وكما هو معروف فان برمنكنات البوتاسيوم هي عامل مؤكسد اضعف من العامل المؤكسد

8. Deflora; S. Carcinogenesis, 21, 533, 2009.
9. Rangarajan, R, Eisenbraun ; J . Org. clem. , 40, 1664, 1975.
10. Horton, D., Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, Vol 58, 199, 2003, USA.
11. Boons, G.J; Hale, K.J.; Organic Synthesis Carbohydrates; first ed. Sheffiel Academic press. England 2008.
12. Malhotra, V. K.; Biochemistry for Students; 11th ed., New Delhi, 3003.
13. Hart, H.; Schuetz, R.D; Organic Chemistry, 4th ed . Academic press, New York, 422, 1987.
14. Stich, R.V; Carbohydrates the Sweet Molecules of life; Academic press, S, 2001.

جدول (٣) بيانات طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لحامض الميوسيك باستعمال الماء المقطر كمذيب في درجة حرارة ٢٥±٥ درجة مئوية

type of trans	λ max (nm)	Logε
$\pi \rightarrow \pi^*$	2/0	3.40
$n \rightarrow \pi^*$	300	3.50

جدول (٤) بيانات طيف الأشعة تحت الحمراء لحامض الميوسيك (على شكل قرص بروميد البوتاسيوم)

المجموعة	O-H الكاربوكسيلية	O-H الكحولية	C=O	C-O الكاربوكسيلية	C-O الكحولية	C-H
التردد سم	٣٥٥٠	٣٤٣٠	١٦٩٥	١١٢٤	١٢٥١	٢٨٧٥ ١٤٤٣

حامض النتريك المركز ولمعرفة مدى تأثير برمنكنات البوتاسيوم على مجاميع الكحول الثانوية فقد تم الحصول على تفاعل باعث للحرارة مصحوب باختفاء سريع للون البنفسجي لبرمنكنات البوتاسيوم مع ملاحظة تكون راسب بني من ثاني اوكسيد المنغنيز وباكتمال التفاعل تم الحصول على راسب بلوري عديم اللون لدى تشخيصه بالطرق الطيفية للأشعة فوق البنفسجية – المرئية (جدول ٣) وطيف الأشعة تحت الحمراء (جدول ٤) إضافة إلى مقارنته مع نماذج قياسية باعتماد طريقة كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة T.L.C . تبين كون الناتج هو حامض الميوسيك Mucic Acid. لقد كانت نسبة حامض الميوسيك المتكون نتيجة لأكسده المواد الغذائية ألمحتويه على السكريات الرقي / الموز / التمر ألزاهدي / شرش الحليب / النشا / الدبسوهذا يتطابق مع المحتوى السكري لتلك المواد.

المصادر

1. Considine, D.M; Encyclopedia of Chemistry, 4th ed. Van no Strand Reinhold, New York, P.506-669, 1984.
2. Tojo ., G ; Frnandez ; Oxidiation of Al cohols 1st ed ., springer scienle , New York , USA. 2006, 1.
3. Sharpless K.B; J. Am. chem. Sock. ; 97, 5927, 1975.
4. Scott, S.l., Bakac, J.H.; J. Am. chem. Soc., 114, 4605, 1992.
5. Harding, K.E.; May, L.M; J. Org. chem; 40, 1664, 1975.
6. Schinzer, D.; Bo, Y; Angew. chem.; 103, 727, 1991.
7. Bagchi, D.; Stons, S.J. Down; Toxicology, 5, 180, 2008.

STUDY OF CARBOHYDRATES OXIDATION IN SOME NUTRIENTS

SABRI M. HUSAIN ALI K. OLAYWI

ABSTRACT:

This research concerned with the study of the oxidiation reactris of some natural products as : whey, Dates Al – Zahidi , Treacle , starch of corn , Banana and water melon , with some oxidizing agent like: conc . nitric acid , in the presence of V_2O_5 as catalyst (at room temperature) and permanganate ion in acidic medium .The results obtained indicate clearly , that oxalic acid is the major product during oxidiation of natural products with conc . nitric acid in the presence of V_2O_5 as catalyst , liquid N_2O_4 also obtained as a side product . while mucic acid is obtained as a major product when we used permanganate ion as oxidizing agent . The products were identified by spectroscopic methods and thin layer chromatography (T.L.C)