

## دراسة لتفاعلات الأكسدة للسكريات في بعض المواد الغذائية

صبري محمد حسين  
علي كريم  
جامعة الانبار - كلية الطب

**الخلاصة:** تضمن البحث دراسة لتفاعلات الأكسدة للسكريات في بعض المواد الغذائية المتمثلة بالتمر الأزاهدي ، الدبس ، الموز ، الرقي ، نشا الذرة ، وشرش الحليب باستعمال عوامل مؤكسدة مختلفة وبوجود خامس اوكسيد الفناديوم كمعامل مساعد وعلى النحو الآتي . أ- حامض النتريك المركز ب - المحلول المائي لبرمنكنات البوتاسيوم في وسط حامضي وفي درجة حرارة الغرفة أظهرت نتائج الدراسة تكون حامض الاوكزاليك كنتاج رئيسي عند استعمال حامض النتريك المركز كمعامل مؤكسد بوجود خامس اوكسيد الفناديوم كمعامل مساعد إضافة إلى تكون رباعي اوكسيد ثنائي النايتروجين  $N_2O_4$  كنتاج ثانوي ، في حين تكون حامض الميوسيك كنتاج 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 .

**كلمات مفتاحية:** الأكسدة ، السكريات ، المواد الغذائية

أضيف 50 غرام من العامل المساعد خماسي اوكسيد الفناديوم  $V_2O_5$  إلى 40 مل 3 من حامض النتريك المركز 65% .  
أضيف إلى الخليط أعلاه ( 50 غرام ) من الدبس تركيز 82% بشكل تدريجي مع التحريك المستمر ، بعد مرور 15 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  $5^{\circ}C$  . تم الحصول على راسب بلوري ، رشح المحلول في اليوم التالي وأعيدت بلورة الراسب باستعمال الماء المقطر حيث تم الحصول على بلورات عديمة اللون أيرية الشكل ، درجة انصهارها 101 درجة مئوية ، نسبة المنتج 80 % 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 المكتف 9 مل 3 وتم تشخيصه كونه  $N_2O_4$  .

بالاعتماد على الطريقة أعلاه تم أكسدة التمر الأزاهدي ، شرش الحليب ، النشا ، الموز ، الرقي .  
الأكسدة بواسطة برمنكنات البوتاسيوم ( في وسط حامضي )  
أكسده شرش الحليب:

**المقدمة :** تعتبر تفاعلات الأكسدة من التفاعلات العضوية المهمة التي لاقت اهتماماً بالغاً لدى الباحثين كنتيجة للتطبيقات الواسعة في مجال الصناعات الكيميائية (2،1) ، البتروكيميائية (3-5) ، والصناعات الدوائية (6) ، حيث أجريت العديد من الدراسات والتطويرات والتحسينات لهذه التفاعلات وصولاً إلى الانتقائية ، الظروف المثلى والجوى الاقتصادية مما كان له الأثر البالغ في التخليق العضوي الحديث (7-9) .

تعد الكربوهيدرات من أوسع أصناف المواد العضوية الموجودة في الطبيعة وأكثرها أهمية (10) ، إضافة إلى ذلك فهي تعتبر من الناحية الصناعية مواد أولية في صناعة الورق والخشب والمنسوجات والبلاستيك إضافة إلى المواد الطبية والغذائية (11) ، تعرف الكربوهيدرات 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 (12، 13) .

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 500 مل) ذو ذراع جانبي متصل بأنبوب زجاجي على شكل حرف U حلزوني من الأسفل في نهايته مستقبل وفي درجة حرارة الغرفة  $25 \pm 5^{\circ}C$  ،

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 والرقفي .

### النتائج والمناقشة :

أ - الأكسده بواسطة حامض النتريك المركز .  
من المعروف إن حامض النتريك المخفف يؤكسد مجموعة  
الكاربونيل في السكريات إلى مجموعة كاربوكسيل وعند زيادة  
تركيزه إلى 50% فإن مجموعة الكحول الأولية تتأكسد أيضا إلى  
مجموعة كاربوكسيل أخرى مكونة حامض ثنائي الكاربوكسيل<sup>(12)</sup> .  
<sup>(14)</sup> ولكن عند زيادة التركيز إلى 65% ( 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 الناييتروجين الصفراء - بنية وباكتمال التفاعل  
تم الحصول على راسب بلوري عديم اللون ولدى تشخيص هذا  
الراسب بالطرق الطيفية للأشعة فوق البنفسجية - المرئية ( الجدول  
1 ) والأشعة تحت الحمراء ( جدول 2 ) تبين كونه حامض  
الأوكزاليك المائي  $C_2H_2O_4 . 2H_2O$

جدول ( 1 ) بيانات حزم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لحامض الأوكزاليك ( باستعمال الماء المقطر كمذيب في درجة حرارة الغرفة )

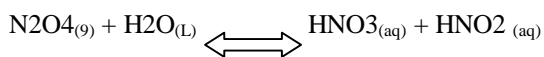
type of trans.	$\lambda$ max ( nm )	Log $\epsilon$
$\pi \rightarrow \pi^*$	205	3.397
$n \rightarrow \pi^*$	260	2.296

جدول ( 2 ) بيانات حزم الامتصاص لطيف الأشعة تحت الحمراء لحامض الأوكزاليك ( على شكل قرص بروميد البوتاسيوم )

تشخيص الحزم Cm			المجموعة
C-O	C=O	O-H	
1124	1693	3500 (b) 721	التردد. سم -1

يمثل فيها ثنائي الناييتروجين رباعي الأوكسيد النسبة الأكبر فقد تم  
تكثيفها باستخدام أنبوب زجاجي على شكل حرف U حلزوني من  
الأسفل مغمور في حمام ثلجي ومتصل بمستقبل مدرج تم الحصول  
على سائل اخضر اللون حين كان حجمه هو 22.5% 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 .



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

لغرض دراسة تفاعلات الأكسده لبعض المواد  
الغذائية باستعمال كاشف مؤكسد اضعف من حامض النتريك المركز  
تم استخدام تأثير برمنكنات البوتاسيوم في وسط حامضي وكما هو

وضع في دورق التفاعل في درجة حرارة الغرفة  $25 \pm 5$   
درجة مئوية 5.1 غرام من العامل المساعد خماسي اوكسيد الفناديوم  
في وسط حامضي  $PH = 6.5$  ، أضيف إلى الخليط السابق 25  
غرام من شرش الحليب ، مع التحريك المستمر بواسطة محرك  
مغناطيسي . أضيف المحلول المائي لبرمنكنات البوتاسيوم 5%  
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  
 $MnO_2$  ، استمرت الإضافة لحين ثبات اللون البنفسجي للكاشف ( )  
حيث استهلك 350سم<sup>3</sup> ) من برمنكنات البوتاسيوم خلال التفاعل  
المذكور . تم ترشيح المحلول المتكون وفصل الراشح ونبد الراسب .  
ركز الراشح المتكون إلى نسبة 25% من الحجم الأصلي  
باستخدام المبخر الدوار تحت الضغط المخلخل . وضع الراشح  
المتبقي في التلاجة في درجة 5 درجة مئوية لليوم التالي وتم  
الحصول على راسب فصل بواسطة الترشيح وأعيدت بلورته  
باستخدام الماء المقطر وتم الحصول على بلورات أبرية ( درجة  
انصهارها ( 231 dec. م ° كانت نسبة الناتج 81% شخصت

لأجل تفسير تكون حامض الأوكزاليك خلال تفاعلات  
الأكسده بفعل حامض النتريك بوجود خامس اوكسيد الفناديوم كعامل  
مساعدة يمكن اقتراح الآلية التالية :

الخطوة الأولى : إضافة الحامض إلى خامس اوكسيد الفناديوم عند  
بدء التفاعل يؤدي إلى تكوين  
 $VO_2^+$  ( وما يؤكد ذلك المعلومات المتوفرة في الأدبيات<sup>(14)</sup> ،  
وكذلك فإن مجموعة اللديهيد ومجموعة الكحول الطرفية في الوسط  
ألحامضي المركز تتأكسد إلى مجاميع كاربوكسيل بعد إضافة  
المحلول السكري<sup>(13)</sup> .

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

الخطوة الثالثة : تتضمن مهاجمة نيوكليوفيليه لأيون النترات  
لمجموعة الكيتون المتكونة في الخطوة الثانية  
ولغرض الاستفادة الكاملة من نواتج التفاعل فقد تم تكثيف الغازات  
الناتجة خلال التفاعل والمتمثلة باكاسيد الناييتروجين المسمرة والتي

4. Scott , S.I., 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.
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 ; 1st 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.

معروف فان برمنكنات البوتاسيوم هي عامل مؤكسد اضعف من العامل المؤكسد 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 3 ) وطيف الأشعة تحت الحمراء ( جدول 4 ) 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 الأزهدي / شرش الحليب / النشا / دبسو هذا يتطابق مع المحتوى السكري لتلك المواد .

#### المصادر

1. Considine , D.M ; Encyclopedia of Chemistry , 4<sup>th</sup> ed . Van no Strand Reinhold , New York , P.506-669,1984.
2. Tojo ., G ; Frnandez ; Oxidation of Al cohols 1st ed ., springer scienle , New York , USA. 2006 , 1.
3. sharpless K.B ; J . Am . chem . Soc . ; 97 , 5927 , 1975.

جدول (3) بيانات طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لحامض الميوسيك باستعمال الماء المقطر كمذيب في درجة حرارة  $25 \pm 5$  درجة مئوية

type of trans	$\lambda$ max ( nm )	Log $\epsilon$
$\pi \rightarrow \pi^*$	270	3.40
$n \rightarrow \pi^*$	300	3.50

جدول (4) بيانات طيف الأشعة تحت الحمراء لحامض الميوسيك (على شكل قرص بروميد البوتاسيوم)

C-H	C-O الكحولية	C-O الكاربوكسيلية	C=O	O-H الكحولية	O-H الكاربوكسيلية	المجموعة
2875 1443	1251	1124	1695	3430	3550	التردد سم

#### Abstract

This research concerned with the study of the oxidation 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 oxidation 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 )