# Fixed Oils

[Fixed oil]: هو (Triglyceride)، زيت نباتي، يتم استخراجه من (seeds) أو (nuts) مثل اللوز و مكسرات
الزيتون و اتباع الشمس/ (sunflower).

(Triglyceride) هو (glycerol) و(3 fatty acid) (fatty acid) هو حمض كربوكسيلي يحتوي على (long aliphatic chain) ممكن تكون متبّدة أو لا.

(fixed oil) بـ (melting point) تزداد بزيادة [C] وبتقل بزيادة (=)

## Physicochemical properties of oil:

- Density.
- Viscosity.
- Boiling point.
- specific value
- saponification value (SV).
- Iodine value (IV).
- acid value (AV).
- Peroxid Value (PV).

## Acid Value

- يستخدم لحساب كمية (free fatty acid) الناتجة من عملية (hydrolysis) بـ (triglyceride) بسبب (moisture) أو (temp.).
- هي مقياس لـ (hydrolytic rancidity) التي يستخدم لتحديد (quality، age، edibility، suitability of oil for industrial use ~~Feasibility~~)

← الزيوت التي بنستخدمها في صناعة الأدوية مالازم تحتويه على أي (acid) ، بنستخدم [Refined oil] (يتكون (neutralized) أو (low acidity)).

- (raw and crude oils) بكون الرقم (high acid value)، وممكن تكون (overestimated) مبالغ فيها
اذا بتحتوي على مكونات عضية أخرى، مثل، (amino acid).

← [Acid Value] هي (number of mg of potassium hydroxide) اللازمة لمعادلة (free fatty acid) الموجودة في (1g) من (oil): بنحسبها من خلال (titration) الزيت مع (standard solution) الي هو (potassium hydroxide) بإضافة كاشف ← phenolphthalein

$$\text{Acid value} = \frac{M \times Mw \times V}{W}$$

V → حجم end point.

M → (potassium hydroxide) هون لـ

W → وزن sample

(nutty aroma)

## Peroxide Value

- عادةً (Fixed oil) بتكون عديمة الرائحة وممكن يكون الها رائحة مكسرات خفيفه.
- لما يتعرض (Fixed oil) للهواء بيتفاعل مع الأكسجين أو مع بخار الماء وبيعطينا:

- primary oxidation products [Peroxides, Dienes, Free Fatty acid]
- Secondary products [Carbonyls, Aldehyder, Trienes]
- Tertiary products

← عملية الأكسدة هادي تسمى [Rancidification]

← [Short chain acid] صغار بكونوا (Volatile) والهم رائحة وطعم (غير مرغوبين/unpleasant)

Factors affecting oxidation ~~process~~ process:

- Storage temp. - Light exposure. - Availability of oxygen.
- presence of moisture and metals.

← (oil) اللي بكون عنده روابط غير مشبعة (unsaturation) بكون قابل للتأكسد أكثر

← (Peroxide value) تستخدم لحساب (oxidation present)

لـ هاد بستخدم في:

① extent of oil spoilage. ② Rancidity that occured during storage.

← [Peroxide Value] هي كمية (peroxide oxygen) بكل كيلو غرام من (oil) أو (Fat): نحسبها من خلال كمية (iodine : $I_2$) الناتج من تفاعل:

$$ROOH + 2KI + H_2O \rightarrow ROH + 2KOH + I_2$$

(peroxid)

بروح نقص اللي بعمل (titration) أول شي (amylose + iodine) بكون لونه ازرق، بعدين بضل يتفاعل مع (sodium thiosulphate) ($Na_2S_2O_3$) لحتى يصير (colorless):

$$\underset{\text{purple}}{I_2} + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow \underset{\text{colorless}}{Na_2S_4O_6 + 2NaI}$$

$$POV = \frac{E.P * Normality_{Na_2S_2O_3} * 1000}{W}$$

E.P: حجم sodium thiosulphate

W: وزن العينة

(POV) للزيت الطازج بتكون أقل من (10 m Eq/kg)، ولما تكون (PV) بين (30-40 mEq/kg) بتكون (rancid tast) ← Noticeable

## Saponification Value (SV)

- عدد (potassium hydroxide/KOH (mg) اللازم لمعادلة (Free acid) و (saponify esters) في (1g) من المادة.
- هي مقياس لـ (average molecular weight of the triglycerides) في العينة.
- ← كلما كانت قيمة (SV) أصغر، كان (average molecular weight of triglyceride) أكبر
- ← (long chain fatty acid) يكون عندها [Low SV]، لدنة يكون عندها عدد مجموعات (carboxyl) قليل، و (high molecular weight)
- [Saponification] ← هي عملية تكسير (neutral fat) إلى (Fatty acid salt) و (glycerol) باستخدام قاعدة قوية

(Neutral fat + strong base → glycerol + Fatty acid salt)

## Iodine Value (IV)

- هي عدد غرامات (iodine) التي يمتصها امتصاص بواسطة (100g) من المادة
- هي مقياس (degree of unsaturation of a lipid)
- ← كلما زادت قيمة (IV)، يزيد ذائبية (lipid) في (oxidative rancidity).
- يمكن تحول (unsaturated fatty acid) ← (Hydrogenation) saturated fatty Acid
- بحسب (degree of unsaturation) ممكن (fatty acid) تتفاعل مع (oxygen and halogen) ← وبكونوا [saturated fatty Acid]

## Acid Value (AV)

- ← هاد لتحديد قيمة (acidic Value)
- لازم نذوب (oil) بخليط من (alcohol ، ether)
- الفينولفثالين هو كاشف، في الوسط القاعدي يكون لونه وردي

أمثلة على [Fixed oil]
- Caster oil
- Arachis oil
- Olive oil
- Corn oil
- Palm oil

## PV

هون نذوب (oil) بخليط من (glacial acetic acid) + (chloroform) (3:2)، بعدين بنضيف بر ($Na_2S_2O_3$) حتى يختفي اللون الأصفر • آخر شي بنضيف (starch) وبنكمل (titration) حتى يختفي اللون الأصفر

# Volatile Oils

[Essential oil]: يتكون من مواد عضوية متطايرة ، بنقدر نستخلصها من النباتات، بيكونوا الخوش مركزين في (Seeds) و (Flower) وممكن يكونوا بأعضاء تانية بالنبات. بعونها الخوش سمية بها والاسم لانها (represent the very essence of odor and flavor)

Chemical constituents of Volatile Oils

Terpene derivatives formed via acetate mevalonic acid pathway.

Aromatic Compounds formed via shikimic acid phenyl propanoid route.

| Volatile Oils | Fixed oils |
|---|---|
| - Distilled from their natural Sources, don't consist of glyceryl ester of fatty acid. | - Not volatile and evaporate rapidly even when under normal temperature or presure. |
| - Don't leave a permanet grease spot on paper and can't be saponified with alkalies. | - we use it as carrier oil and diluent for essential oil to be easily absorbed. |
| - Don't become rancid but it oxidize and resinify if we exposure it to light and air. | |

طرق استخلاص (essential oil) ممكن يكون ←
- Grinding, mechanical pressing
- Solvent extraction, maceration
- concentration, distillation

ببعض الحالات ممكن نعمل (mix) بين الطرق، والنبتة والناتج الزماني هو اللي بحدد الطريقة الازم نستخدمها. ←

معظم (essential oil) يتم استخلاصها بواسطة (steam distillation). ←

**Distillation** method of separating liquids in a solution by using the differences in their boiling point

- Steam Distillation [Heat sensitive Compound]

- المركبات العضوية (تتحلل / decompose) عند (درجات الحرارة العالية / high sustained temp.
لذلك بهاي الطريقة بنضف (water or steam) ← بقلل درجة غليان
حدول المركبات (يعني بتغلي عند درجة حرارة قليلة) وهيك بنحافظ على المادة وما بتخرب.

**Chromatographic Techniques** → saparation a biological compound from a mixture compounds.

- نوع (Chromatography) المستخدم يعتمد على المادة اللي بدنا نفصلها، ممكن نستخدم أكثر من طريقة لنفس المركب حتى نقل (purification) للمركب.

Partition Coefficient → used to describe the way in which a compound ~~dis~~ distributes itself between two immiscible phase.

Chromatographic System

Stationary phase [SP]
ممكن يكون (solid)/(liquid)
أو ممكن يكون خليط
[هادا اللي بكون ثابت]

Mobile phase [MP]
هاد ممكن يكون (Liquid)
أو (gaseous)
[هاد بتحرك على SP]

- TLC [Adsorption]:

- [SP] ← بكون (silica gel) أو (alumina)
- (Rf) هو الفرق بين المسافة اللي بيقطعها الجزيء على [SP] مقارنة بالمسافة [MP]

← [More Polar] هعمل بكون الهم (high affinity to silica) ، يعني بتكون سرعتهم بطيئة وبيقطعوا مسافة أقل من المركبات الأقل قطبية.

TLC
- Simple, quick and inexpensive.
- Sepration of substances from mixture.
- Identification of compound.
- checking the purity.

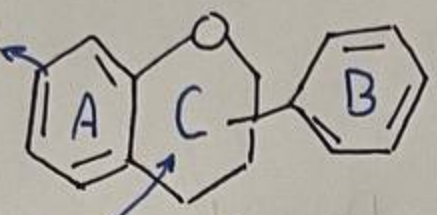
← اذا كانت البقع ملونة بس بنحددها بقلم رصاص، اذا كانت (colorless) بستخدم (UV lamp) بعد (Spraying) ← ممكن نرشهم بـ:- Vanillin - Sulfuric acid.

← اذا كانت العينة (كتير مركزة / concentrated / too) ← (spots will be streaked / run together)

Clove → Eugenol. Thyme → Thymol.

Anise → Anethole. Coriander → Linalol.

# Flavonoid




[Flavonoid] ← هم (secondary metabolites) وعندهم (polyphenolic structure)، توجد في جميع اعضاء النبتة لكن سهل نتعرف عليها لأنها (Flower Pigment) وعائلة (angiosperm)

← يتكون (Flavonoid) من (15C) ويحتوي على حلقتين الرئيسية: Chromane Ring
- aromatic (B) Ring

ممكن (ring B) يرتبط بمواقع مختلفة على حلقة (chromane ring = C):
- اذا ارتبطت بموقع 3 ← Isoflavones.
- " " " 4 ← Neoflavonoids.
- " " " 2 ← هون بنرجع نقسمها حسب خصائص (C ring):

Flavones, Flavonols, Flavanones.

وهيك قسمناهم حسب موقع الأرتباط، ممكن نقسمهم بناء على ← Degree of unsaturation and oxidation of the C ring.

← فوائد (Flavonoid) في النبات:
① مسؤولة عن اللون في النباتات (Yellow or red / blu pigmentation) ورائحة الازهار (aroma of flower) وفي الثمار ← to attract pollinator.
② تحمي النباتات من (biotic and abiotic stresses) ويحميها من (UV).
③ (antimicrobial defensive compound) + (detoxifying agent) + (signal molecules)

← فوائدها للإنسان:
① عندها خصائص مضادة للأكسدة ومضادة للإلتهابات ومضادة للطفرات الجينية (antimutagenic / ومضادة للسرطان.
② (capacity to modulate key cellular enzyme function).
③ (potent inhibitors) ← cyclo-oxygenase, xanthine oxidase, phosphoinostide 3-kinase, lipoxygenase.

← نباتات تحتوي على كميات كبيرة من (Flavonoid):
parsley → بقدونس
onions → بصل
berries → توت
green tee → شاي أخضر
All Citrus Fruit → وجميع الحمضيات

# Common Extraction Procedures :

① Maceration: (النقع)

وعاء محكم الإغلاق

هون بنحط النبتة كاملة أو مطحونة مع (solvent) في (Stoppered container) على الأقل لمدة (3) ايام مع (تحريك/agitation) مستمر حتى يذوبوا.

← تستخدم في (thermolabile drug).

② Infusion: is dilute solution of the readily soluble component of the Crude drugs.

بنحضر (Fresh infusion) من خلال نقع (macerating) المادة بماء بارد أو مغلي لمدة ساعة.

③ Decoction:

تستخدم لاستخلاص (water soluble) و (heat stable constituent) من خلال غلي المادة في الماء لمدة (15min) بعدين بنبردها و(تصفيتها / straining) وآخر شي بنضيف ماء بارد حتى نوصل للحجم المطلوب

## Soxhlet Extraction ( hot continuous extraction):

متى بنستخدمه؟!

لما تكون المادة الي (limited solubility) في (solvent) و لكان الشوائب ما بتذوب في (solvent)

← اذا كانت المادة الها ذائبية عالية في (solvent)، فقط نستخدم (Simple) filtration حتى نفصل (insoluble substance).

Advantage ؟!

Insted of many portion of warm solvent being passed through the sample, just one batch of solvent is recycled

← لا تستخدم في (thermolabile compound).

العوامل التي تؤثر على جودة extract:

- Plant part used as starting material.
- Solvent used to extraction.
- Extraction procedure.

العوامل الي بيعتمد عليها اختلاف طرق extraction:

- Length of the extraction period.
- Temperature.
- particle size of the plant tissue.
- Solvent used.
- pH of solvent.
- The solvent-to-sample ratio.

Detection → TLC للكشف عن المركبات في

① UV 365

② Spraying agent: $FeCl_3$

Chemical Tests → Flavonoid للكشف عن

① Shinoda test (بتحول اللون الي الاحمر اذا كان في فلافونويد)

extract + Mg + HCl → red

② Hesperidin Test:

Alcoholic solution of hesperidin + $ALCl_3$ → different intensity of yellow color.

# Exp: 9

[Trimyristin]: هو (triester) يتكون من (glycerol) مرتبط بثلاثة (long chains) وبكونوا (carboxylic acid) (identical).

- تتضمن عملية استخلاص (trimyristin) من (nutmeg)، إزالة (solid aspect) د تحويل إلى (liquid) الي ع يكون (solvent).
- لعدين نعمل (recrystallize) حتى نتأكد من (purity of compound) عن طريق (crystallize/يتبلور) اذا كان (adulterated product) بـ (heated solvent) بعدين نتركه يبرد وبنعمله (test) بواسطة (melting Point Apparatus).
- (hydrolysis of Esters) = (acid and base catalyzed hydrolysis) وينتج عنا (anion of carboxylic acid and alcohol) الي بتم عن طريق إضافه (strong base) إلى (fatty bond) وينتج منه (fatty acid crystal) نتيجة تحلل رابطة (triglyceride ester).
- في ← (trimyristin) بصير بواسطة (alkaline hydrolysis) وبنتج (sodium salt) من (myristic acid)

## Melting Point

→ provides information of whethe the compound is mixed ⇒ impure

→ mixed melting point: وفي بتنصهر عند درجات حرارة متقاربة من بعض
العينة النقية بتنصهر عند درجة حرارة أعلى وأوسع / broade من العينة الفرنقية

→ Even equal mixture of two compound that has same melting point → ~~الي~~ رح تكون (melting point) لهاد الخليط أقل؟ لانه بحتوي على (adulterated mixture)

$$\text{Trimyristin} \xrightarrow[HOH]{NaOH} \xrightarrow{H_3\overset{+}{O}} \text{glycerol} + \text{myristic acid}$$

(Elimination Reaction) ← بنقدر نتجنبه من خلال المحافظة على درجة حرارة منخفضة ومن دون ما نعمل (overheating) اثناء عملية (distillation).

عملية (Saponification) ← يتحطما خليط من (triglyceride) لـ (Fatty acid)

(Fatty acid) المستخلصة من النباتات ← غنية بـ (Unsaturated Fatty acid) و
أغنى من الموجودة في الحيوانات

(triglyceride) ← المستخلص من (nutmeg) يحتوي على (one Fatty acid) وهو (saturated)

- يكون صلب، لذلك يتقدر نميزه باستخدام (melting range measurments)

- (Saturated Fatty acid) ← غير صحية، الملح الناتج من (Saponification) يستخدم في صناعة الطابون الى اليوم.

Myristic Acid:

① surfactant, opacifying agent, texture enhancer, emollient, cleasing agent. ) خواصه
emulsifier in cosmatics and other personal products.

في (TLC) نجعل (Visualize) للعينة باستخدام UV