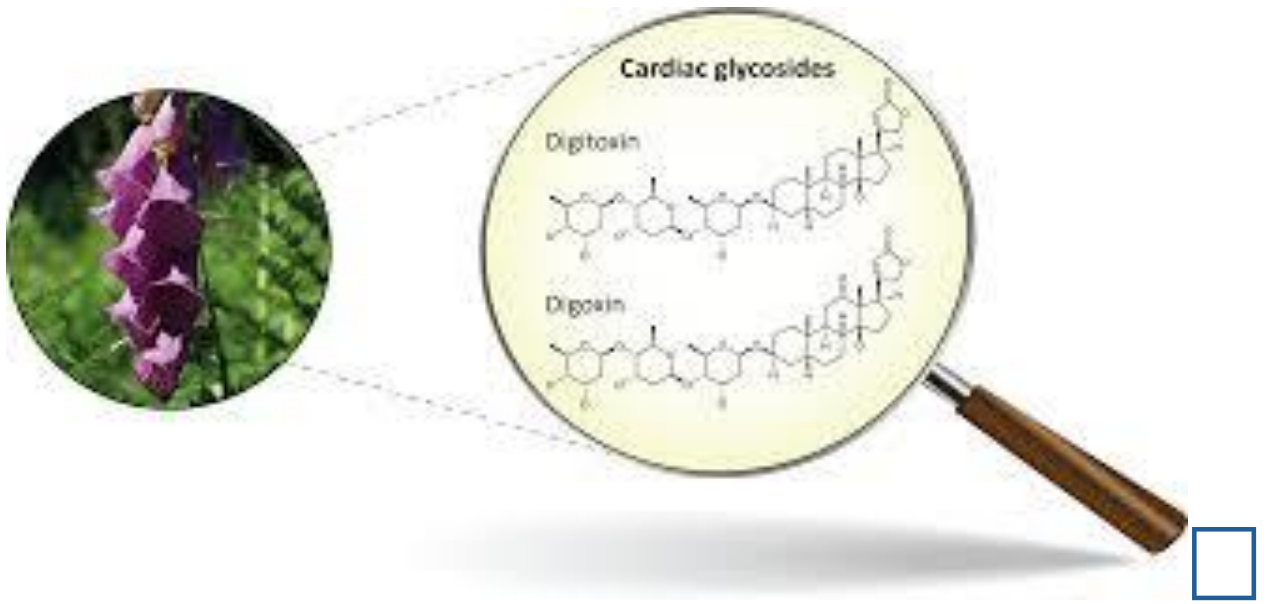


GLYCOSIDES

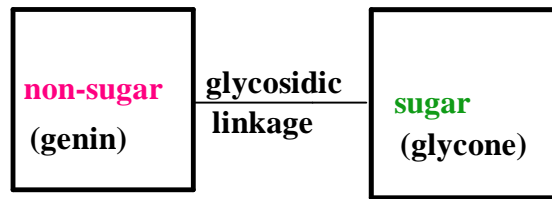


كلايكوسيدات

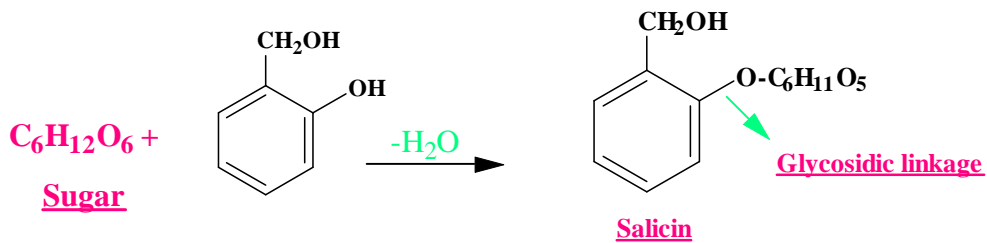
الأستاذة الدكتورة ضياء فالح الفكيكي

2024

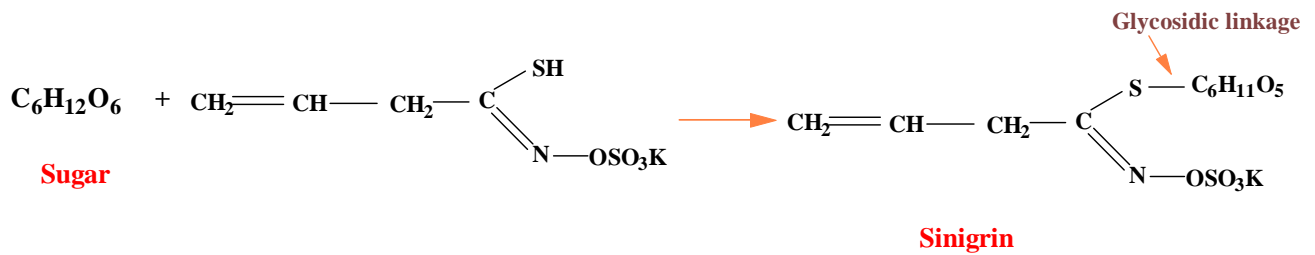
الجليكوسيدات هي (عادة) مركبات غير مختزلة، عند التحلل المائي بواسطة الكواشف أو الإنزيمات تنتج واحدا أو أكثر من السكريات المختزلة بين منتجات التحلل المائي.



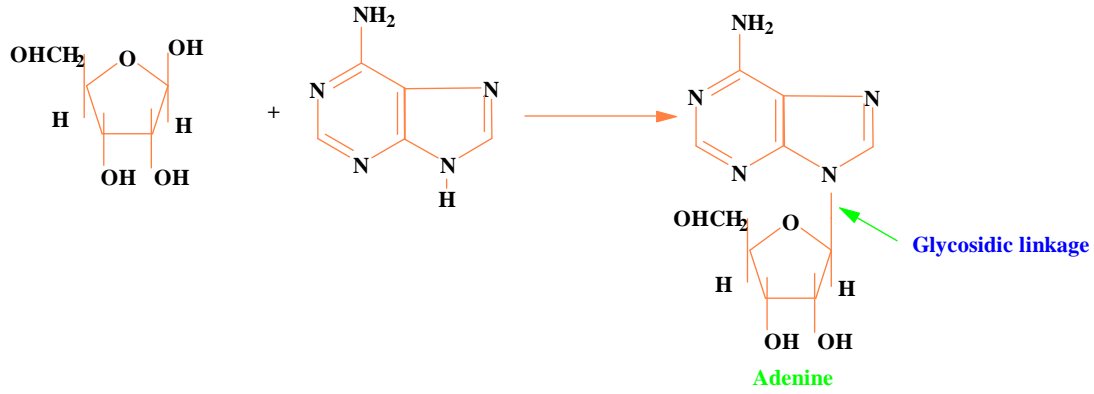
1- الكحولية أو الفينولية (aglycone): على سبيل المثال ، O-Glycoside



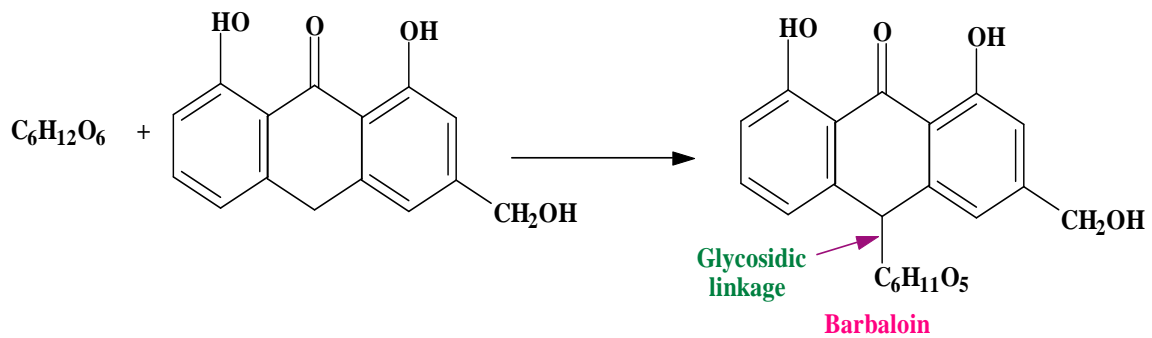
2- المركبات المحتوية على الكبريت: على سبيل المثال ، S-Glycoside



3- المركبات المحتوية على النيتروجين: على سبيل المثال ، N-Glycoside



4- C-Glycoside مركبات التي تحتوي على كاربون



α and β Glycosides

1. توجد السكريات في α الأيزومرية وأشكال β . كل من α و β جليكوسيدات ممكنة نظريا.
2. جميع الجليكوسيدات الطبيعية من النوع β .
3. يوجد بعض الارتباط α في السكروز والجليكوجين والنشا. أيضا جليكوسيد **K-strophanthoside** (ستروفانثيديدين لينك إلى ستروفانثوتريوز (سيماروز + β -جلوكوز + α -جلوكوز)).

Classification and Nomenclature

والتسمية التصنيف

1. وفقا لنوع الارتباط الجليكوسيدي: α - جليكوسيد (سكر) و β جليكوسيدات (سكر).

2. وفقا للمجموعة الكيميائية من aglycone تشارك في اتحاد الأستال:

- O-glycoside (OH group)
- S-glycoside (SH group).
- N-glycoside (NH group).
- C-glycoside (C group).

3. وفقا لطبيعة مكون السكر البسيط للجليكوسيد:

- Glucosides (the glycone is glucose).
- Galacosides (the glycone is galactose).
- Mannosides (the glycone is mannose).
- Arabinosides (the glycone is arabinose).

4. وفقا لعدد السكريات الأحادية في مجموعة السكر:

- Monoside (one monosaccharide) e.g., salicin.
- Biosides (two monosaccharide) e.g., gentobioside.
- Triosides (three monosaccharide) e.g., strophanthotriose.

5-وفقا للنشاط الفسيولوجي أو الدوائي 'التصنيف العلاجي)

- Laxative glycosides.
- Cardiotonic glycosides.

6-وفقا للعلاقة مع جليكوسيد الطبيعية الأم:

- primary glycosides e.g., amygdalin, purpurea glycoside A,
- Secondary glycosides e.g., prunasin, digitoxin.

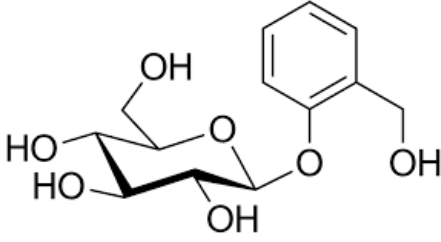
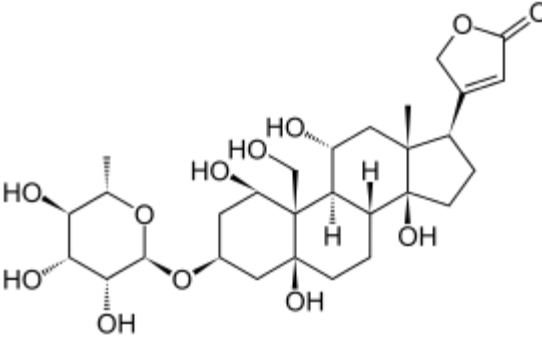

7-وفقا لعائلات النبات.

8-وفقا للطبيعة الكيميائية لل aglycone:

- p. **Alcoholic and phenolic glycosides** (aglycones are alcohols or phenols)
- q. **Aldehydic G** (aglycones are aldehydes).
- r. **Cyanogenic G** (aglycones are nitriles or derivatives of hydrocyanic acid).
- s. **Anthracene or anthraquinone G** (aglycones are anthracene der.).
- t. **Steroidal G** (aglycones are steroidal in nature, derived from cyclopentanoperhydrophenanthrene) .
- u. **Coumarin G** (aglycones are derivative of benzo α -pyrone).
- v. **Chromone glycosides** (aglycones are derivatives of benzo- δ -pyrone)
- w. **Flavonoidal G** (aglycones are 2-phenyl chromone structure).
- x. **Sulphur containing or thioglycosides** (aglycones are contain sulphur).
- y. **Alkaloidal glycosides** (aglycone is alkaloidal in nature) e.g., glucoalkaloids of solanum species.

السكريات في جليكوسيدات: Sugars in glycosides:

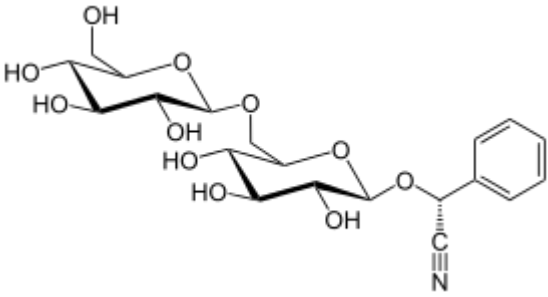
1- Monosaccharide

<p>glucose in salicin</p> 	<p>لساليسن (<i>Salicin</i>): هو β-غلوكوزيد كحولي. وهو عامل مضاد للالتهاب يستخرج من لحاء شجرة الصفصاف. ساليسن. الخواص. الصيغة الجزيئية, $C_{13}H_{18}O_7$..</p>
<p>rhamnose in ouabain</p>  <p>يمكن العثور على الوابين في جذور وسيقان وأوراق وبذور نبات ثييرة شمبري، في شرق إفريقيا .</p> 	<p>وابين (Ouabain): هي مادة سامة مشتقة من النبات كانت تُستخدم تقليدياً كسم سهام في الشرق أفريقيا للصيد والحرب. المادة عبارة عن غليكوسيد قلبي وبجرعات أقل يمكن استخدامه طبيًا لعلاج انخفاض ضغط الدم وبعض اضطرابات نظم القلب. يعمل عن طريق تثبيط مضخة الصوديوم والبوتاسيوم، المعروف أيضًا باسم مضخة أيونات الصوديوم والبوتاسيوم. ومع ذلك، فقد لوحظ تكيفات مع الوحدة الفرعية ألفا من مضخة الصوديوم والبوتاسيوم عن طريق بدائل الأحماض الأمينية، في بعض الأنواع، وبالتحديد بعض أنواع الحشرات العاشبة، والتي أدت إلى مقاومة السموم. تم تصنيفها على أنها مادة شديدة الخطورة في الولايات المتحدة على النحو المحدد في القسم 302 من قانون التخطيط للطوارئ وحق المجتمع في المعرفة بالولايات المتحدة، وتخضع لمتطلبات الإبلاغ الصارمة من قبل المرافق التي تنتج وتخزن، أو استخدامه بكميات كبيرة.</p>

2- Disaccharides

gentiobiose in amygdalin

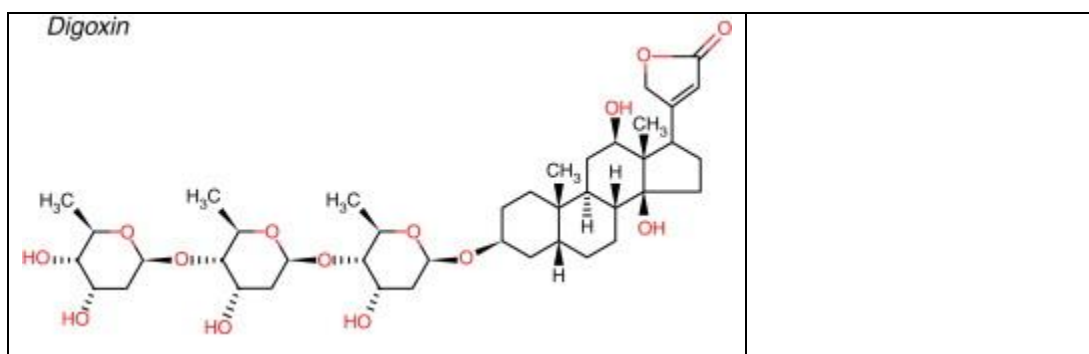
اميغدالين (amygdalin) من أميغدالي

	<p>) C₂₀H₂₇NO₁₁, وتعني اللوز، وهو غليكوسيد معزول مبدئياً من بذور شجرة <i>Prunus dulcis</i>، المعروف أيضاً باسم "اللوز المر"، واستخلص من قبل بيير جان روبيني وانطوان بوترون شارلار، في عام 1830. وحقق فيه لاحقاً يوستوس فون ليبينغ وفريدرش فولر في عام 1830. العديد من الأنواع الأخرى ذات الصلة في جنس الخوخ، بما في ذلك المشمش والكرز الأسود، تحتوي على الأميغدالين.</p>

3- Trisaccharides (strophanthotriose).

4-

5- Tetrasaccharides (purpurea glycosides)



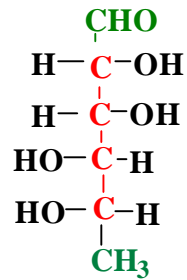
6- Rare sugars (deoxy sugars)

7- Sugar linked in one position to the aglycone rarely in 2 positions as sennosides.

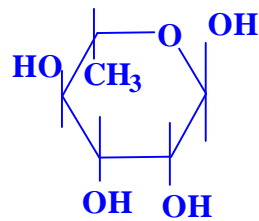
Deoxy Sugars

A- 6-deoxy sugars

e.g., 1- methylpentoses



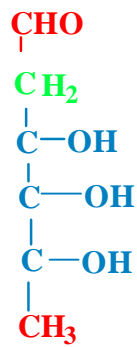
2- α -L-rhamnose.



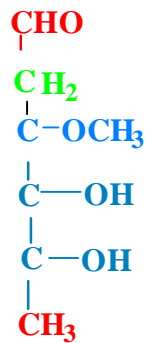
B- 2,6-deoxy sugars (called rare sugars)

e.g.,

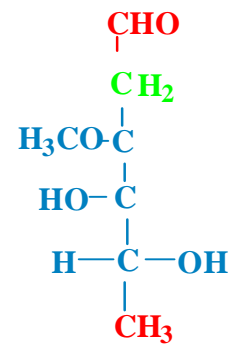
1- D.digitoxose



2- D.cymarose



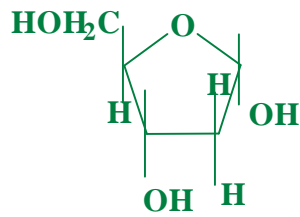
3- diginose



C- 2-deoxy sugars

e.g.,

2-deoxy-D-ribose



Characteristic of 2-deoxy sugars:

- 1- Give positive Schiff's test for aldehydes.
- 2- Positive Keller-Kelliani test.

Physical and chemical properties:

التنوع في الهيكل يجعل من الصعب العثور على الخصائص الفيزيائية والكيميائية العامة:

- 1- A- Most glycosides are **water soluble** and soluble in alcohols.
B- Either **insoluble** or **less soluble** in nonpolar organic solvents.
C- **More sugar units** in a glycoside lead **to more soluble** in polar solvents.

2- الجليكوسيدات لا تختزل محلول فهلنك ، ولكن عندما تكون عرضة للتحلل المائي تعطي السكريات المختزلة (C-glycosides هي استثناءات).

Stability and hydrolytic cleavage

1- Acid hydrolysis:

أ- ارتباط الأسيال بين الأجليكون والجليكون غير مستقر أكثر من ذلك بين اثنين من السكريات الفردية داخل الجزيء.

ب- جميع الجليكوسيدات قابلة للتحلل المائي بواسطة أحماض غير محددة (باستثناء C- glycosides).

ج- الجليكوسيدات التي تحتوي على 2-ديوكسي السكريات أكثر استقرارا تجاه التحلل المائي الحمضي حتى في درجة حرارة الغرفة.

د- جليكوسيدات C مستقرة جدا (تحتاج إلى التحلل المائي التأكسدي).

2- Alkali hydrolysis:

1- mild alkali

2- strong alkali

3- Enzyme hydrolysis:

1- التحلل الأنزيمي محدد لكل جليكوسيد يوجد إنزيم معين يمارس عليه تأثير مائي.

2- نفس الإنزيم قادر على تحلل جليكوسيدات مختلفة، لكن α و β أيزومرات ستيريومر من نفس الجليكوسيد لا تتحلل عادة بواسطة نفس الإنزيم.

3- وجد أن المستحلب يتحلل معظم الروابط β والجليكوسيد ، وتعتبر تلك الجليكوسيد التي يهاجمها المستحلب β جليكوسيدات.

4- المالتيز والإنفرتيز عبارة عن α جليكوزيداز ، قادرة على التحلل المائي α جليكوسيدات فقط.

Extraction and isolation of glycosides

- 1- Water mixed with different proportions of methanol or ethanol (most suitable extracting solvent).
- 2- Non-polar organic solvents are generally used for de-fating process.
- 3- Glycosides are not precipitate from aqueous solutions by lead acetate.

تشمل الطرق العامة للعزل:

1- Destruction of hydrolysing enzymes.

- a. Drying for 15-30 min. at 100 C°.
 - b. Place plant in boiling water or alcohol 10-20 min.
 - c. Boiling with acetone.
 - d. Cold acid pH treatment.
 - e. Extract at very low temperature.
- 2- De-fating or purification of the plant material (**in case of seeds**).
 - 3- Extraction of the glycosidal constituents by **alcohol, water or dilute alcohols**. Some times ether saturated with water for dry material.
 - 4- Concentrate the alcoholic extract (to get rid of the organic solvent).
Add water (or hot water)→ filter any precipitate.
 - 5- Purify aqueous extract:
 - a- Extract non glycosidal impurities by org solvent.
 - b- Water soluble impurities precipitate by lead acetate.
 - 6- Precipitate excess lead salts.
 - 7- Isolation of the glycosides from the purified aqueous solution, by crystallization.

الاختبار النوعي للجليكوسيدات:

They do not themselves reduce Fehling's. but reducing sugars upon hydrolysis.

To test for the presence of glycosides

Estimate reducing sugars before and after hydrolysis. (by acids or enzymes)

اختبارات تعتمد على الطبيعة الكيميائية:

1- Steroidal or cardiac glycosides:

Give positive **Liebermann's test** (steroidal structure).

2- Anthraquinone glycosides and/or aglycone:

Give positive **Borntrager's test**, characteristic reddish coloration with alkalies.

3- Flavonoidal glycosides and/or aglycones:

Characteristic color with, **NH₄OH, AlCl₃, FeCl₃**.

4- **Cyanogenetic glycosides** give upon hydrolysis hydrocyanic acid can be easily tested by change **Na bikrate** paper (yellow) to red color.

5- **Sulphur containing glycosides** give black precipitate of **silver sulphate** upon treatment with **AgNO₃** solution.

6-

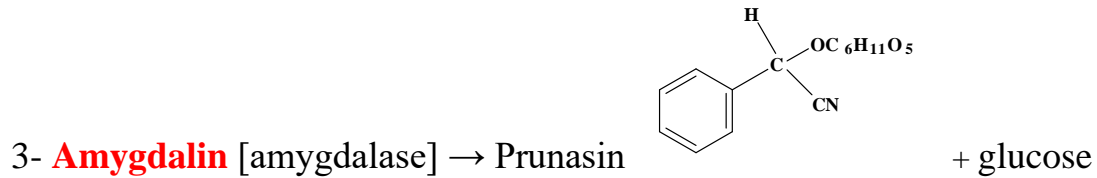
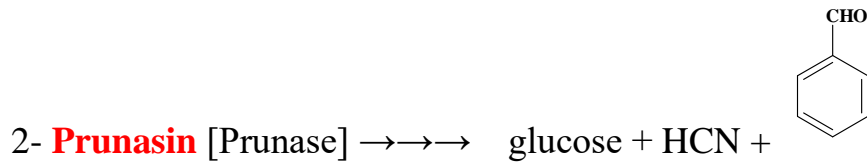
Tests depending on the ugar part:

1- Keller Killiani's test for 2-deoxy sugars:

Specificity of action of the hydrolyzing enzymes is often applied for the identification of the sugar moieties of glycosides or even the glycoside as alcohol.

1- **Scillarid A** [acid hydrolysis] →→→ Scillaridine A + Scillabiose

Scillabiose [Scillabiase] →→→ Rhamnose + glucose.



4- **Myrosin enzyme** is specific for thio D- glucosides e.g., **Sinigrin** and **sinalbin**.

اختبارات خاصة تعتمد على التركيب الكيميائي للجليكوسيد.

Special tests based on the chemical structure of the glycoside

Determination of the glycosidic linkages:

- 1- By the use of α and β glycosidases.
- 2- **By acid hydrolysis** of glycosides, immediate optical activity measurement of the resulting solution.

Color reactions based on the sugar moiety [2-deoxy sugars]:

1- Keller Killiani:

glacialacetic acid containing + FeCl_3 + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ brown ring free from red (acetic acid a quire blue).

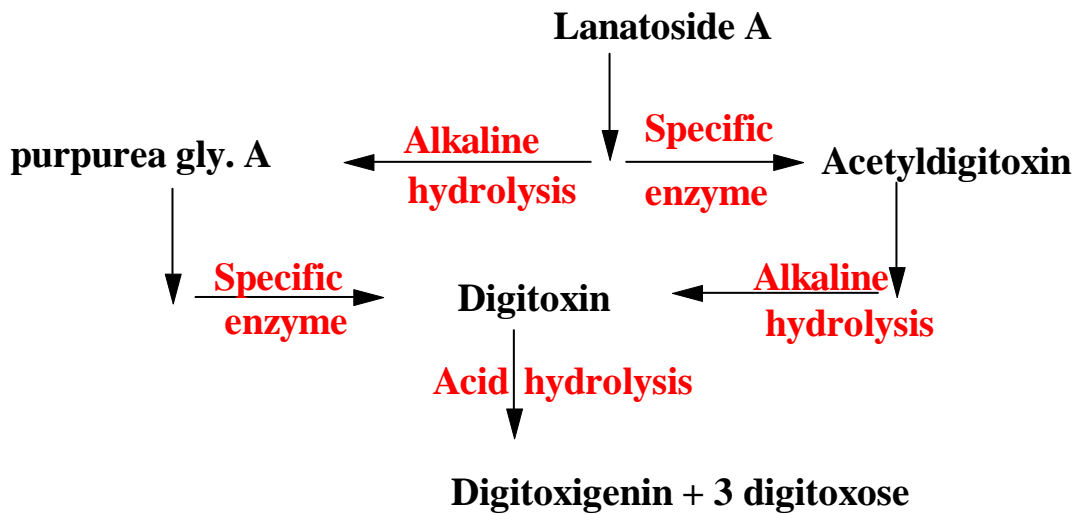
2- Xanthydrol:

xanthhydrol in glacial acetic containing 1% HCl + glycoside [heat]→
red color.

N.B. Stability indicating after extraction. U.S.P.

الأهمية الطبية للجليكوسيدات:

1. **أدوية القلب:** جليكوسيدات القلب على سبيل المثال ، جليكوسيدات الديجيتال ، ستروفانثوس ، سكوبيل.
2. **المسهلات على سبيل المثال ،** جليكوسيدات أنثراكينون من السنا ، الصبار ، الراوند ، الكاسكارا ، فرانجولا.
3. **المهيجات المضادة** مثل الثيوغليكوزيدات ومنتجاتها المائية "ألييسوثيوسيانات"
4. **المسكنات ه.ز. ،** ميثيل ساليسيلات 'منتج مائي من الغولثرين.
5. **مضاد للروماتيزم** مثل الساليسين.
6. **يزعم أن بعض الجليكوسيدات تقلل من هشاشة الشعيرات الدموية ،** على سبيل المثال ، جليكوسيدات الفلافونويد ، الروتين ، الهسبيريدين.
7. **مضاد للالتهابات:** على سبيل المثال ، جليكوسيد جليسيريريزين له تأثير متقلب ، مقشع ومضاد للتشنج.
8. **في الآونة الأخيرة كعامل مضاد للسرطان** على سبيل المثال ، أميغدالين المعروف في الولايات المتحدة باسم Laetrile.

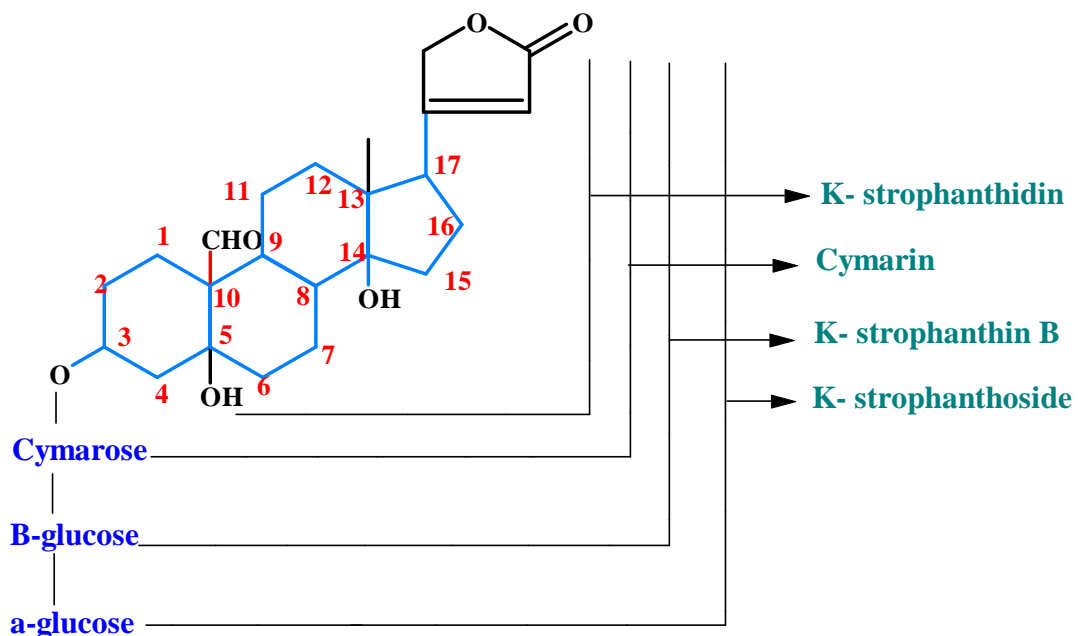


B-The strophanthus group

1- The glycoside **K-strophanthoside** (a **trioside**), **K-strophanthin B** (**bioside**) and **cymarine** (a **monoside**) were isolated from different *strophanthus* species.

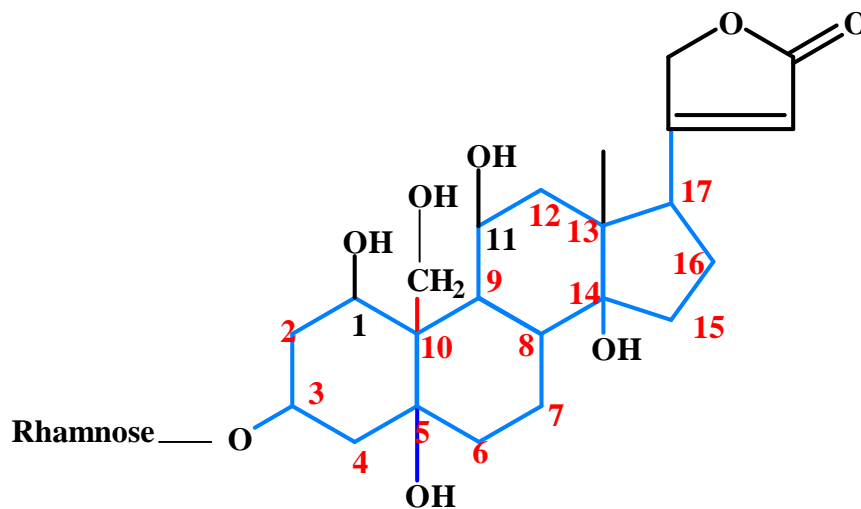
2- The 1^{ry} glycoside **K-strophanthoside** gives by hydrolysis one molecule of **glucose** and the 2^{ry} glycoside **K-strophanthoside B** or **K-strophanthin B**.

3- The later gives by hydrolysis one molecule of **glucose** and the **tertiary glycoside cymarine**, which on turn hydrolyze into the genin **K-strophanthidin** and the deoxysugar **cymarose**.



The seeds of *Strophanthus gratus* contains another glycoside named **Ouabain** or (**G-strophanthin**), which yield on hydrolysis **rhamnose** and the **aglycone ouabagenin**.

Ouabagenin differs from K-strophanthidin in having 2 additional (OH) groups at **C-1** and **C-11** and having a 1^{ry} alcoholic group at **C-10** instead of the **aldehydic** group.





- **PROF. DHIA FALIH AL-FEKAIKI**

- B.S and M.Sc. Degrees in Food sciences from university of Basrah, Ph.D. Enzymes (2007), from **university of Basra**. Food Sciences department in Agriculture College.
- B.S **Translation**, College of Arts 2011
- Head of Food Sciences department in Agriculture College 2014-2016.
- Became full professor (2019) of **Biochemistry- Enzymes** from university of Basra.
- Head of the Food Research and Consumer Protection Unit –
- **Techniques experienced** in are on-column GC injection, capillary and packed column GC/MS, SPME, SPE, dynamic and static headspace, mass-directed fraction collections, atomic absorption, AKTA pure 25 FPLC, HPLC. interesting in Immobilized Enzymes, GC MS analysis, Essential Oil, Biochemical Analysis, Bioactive Compounds, Amino Acid Analysis, fatty acid. Biochemical Analysis