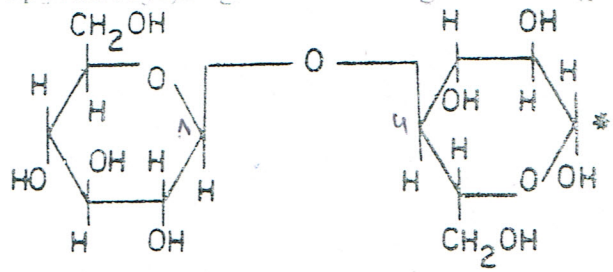
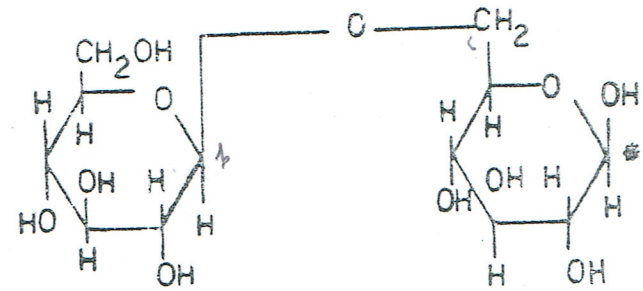
- الهكسوزات الثنائية C4 Dihexose مثل سكر سيلبيوز Sellobiose
و يتكون من ارتباط جزيئين من السكر الجلوكوز بالوضع (1-4)-B و يسمى
4-(B-D-glucopyranosyl)D-glucose or D-glucose-4-(β-D-glucopyranoside)



Glucose Cellobiose Glucose

- الهكسوزات الثنائية C6 Dihexose مثل سكر الجينتيوبيوز Gentiobiose
يتكون من جزيئين من الجلوكوز مرتبطين بالوضع (1-6)- β و يسمى
6-(β -D-glucopyranosyl)D-glucose or D-glucose-6-(β -D-glucopyranoside)



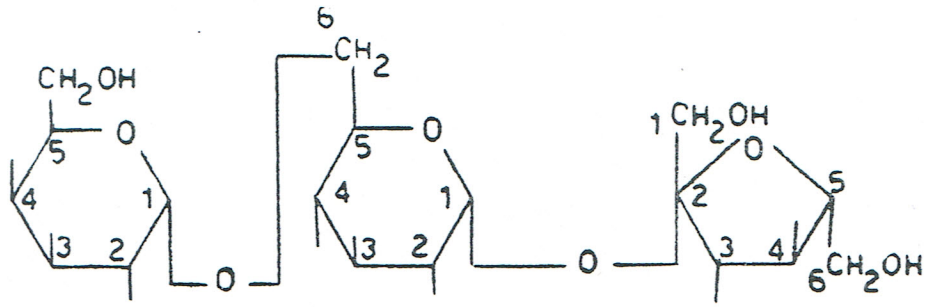
Glucose Glucose

Gentiobiose

Lactose = galactose+glucose β (1-4)
Maltose = glucose + glucose α(1-4)
Sucrose = glucose + Fructose α(1-2)

ب- السكريات الثلاثية Trisaccharides

تتكون من 3 وحدات من السكريات البسيطة و هي سكريات غير مختزلة و من امثلتها سكر الرافينوز Raffinose الذي يتكون من 3 وحدات من سكر بسيط
(جلاكتوز $^{1-6}$ جلوكوز $^{1-2}$ فركتوز)

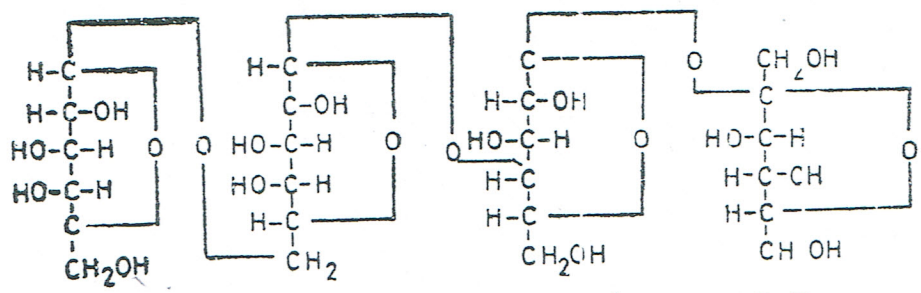


Galactose, 1-6 Glucose, 1-2 Fructose

Raffinose

ج- السكريات الرباعية Tetrasaccharides

تتكون من 4 وحدات من السكريات البسيطة و هي سكريات غير مختزلة و من امثلتها سكر ستاشيوز Stachyose الذي يتكون من وحدتين جلاكتوز ووحدة جلوكوز و وحدة فركتوز.



D–Galactose 1–6 D–Galactose 1–4 D–Glucose 1–2 D–Fructose

Stachyose

ثالثا: السكريات العديدة Polysaccharides

و هي سكريات تتكون من عدد كبير من وحدات من السكريات البسيطة و هي سكريات معقدة غير مختزلة الا اذا تحللت إلى وحداتها البسيطة و تتمثل في النشاء و الانلين و السليلوز.

1-3-النشاء Amidon : يعتبر من سكريات التخزين في النبات، يمثل 70% في بذور القمح و هو يتكون من خليط من مركبين من الأميلوز Amylose و الأميلوبكتين Amylopectine
الأميلوز: يتكون من سلسلة طويلة مستقيمة من وحدات الجلوكوز تصل إلى 250-300 وحدة ترتبط مع بعضها برابطة $\alpha(1-4)$ و يمثل 10-50% من النشاء و يتحلل مائيا بواسطة إنزيم
α-Amylase

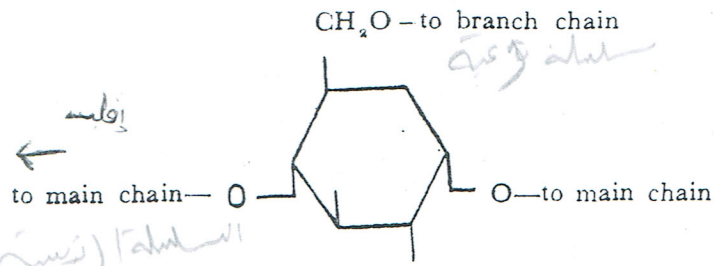
ثالثا: السكريات العديدة Polysaccharides

و هي سكريات تتكون من عدد كبير من وحدات من السكريات البسيطة و هي سكريات معقدة غير محترلة الا اذا تحللت الى وحداتها البسيطة و تتمثل في النشاء و الالين و السليلوز.

3-1-النشاء Amidon : يعتبر من سكريات التخزين في النبات، يمثل 70% في بذور القمح و هو يتكون من خليط من مركبين من الاميلوز Amylose و الاميلوبكتين Amylopectine

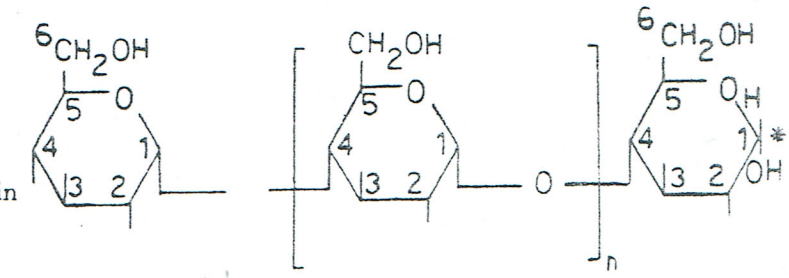
الاميلوز: يتكون من سلسلة طويلة مستقيمة من وحدات الجلوكوز تصل الى 250-300 وحدة ترتبط مع بعضها برابطة α(1-4) و يمثل 10-50% من النشاء و يتحلل مائيا بواسطة انزيم β-Amylase

الاميلوبكتين: يتكون من سلسلة طويلة من وحدات من الجلوكوز (1-4) يكون في سلسلة طويلة قد تصل الى 1000 وحدة جلوكوز و تتفرع السلسلة الى عدة فروع و ترتبط كل سلسلتين معا برابطة (1-6). و يتحلل الاميلوبكتين غالبا 60% منه مائيا بواسطة انزيم β Amylase .



Structure of Glucopyranose Residue of Amylopectin

Involved in Branching at Carbon Atom 6

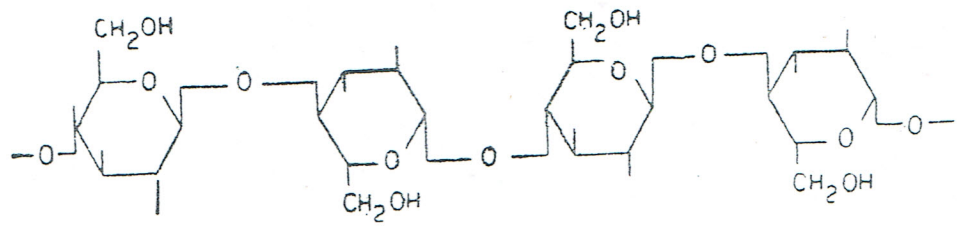


Linear Starch Chain (Amylose)

(Showing Linkage of α-D-Glucose Residues)

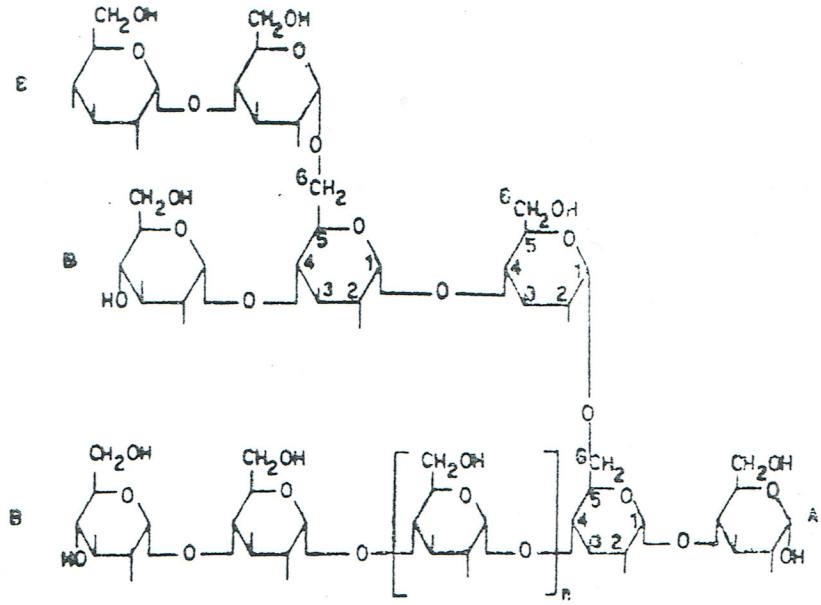
3-2-الالين Inulin : مادة كربوهيدراتية مخزنة يتكون من 32-35 وحدة فركتوز مرتبطة برابطة β(1-2) و يوجد في كثير من النباتات مثل نبات الخرشوف و في كثير من اجناس العائلة المركبة، و الالين لا يتحلل بواسطة انزيم الاميلاز و يتحلل الى وحدات الفركتوز بواسطة انزيم الالينلاز Anulase .

و يستعمل الالين في النباتات المعدية الخاصة بمعرفة التخمرات الناتجة عن بعض البكتيريا في الطرق العملية لتقدير عمل الكلية.



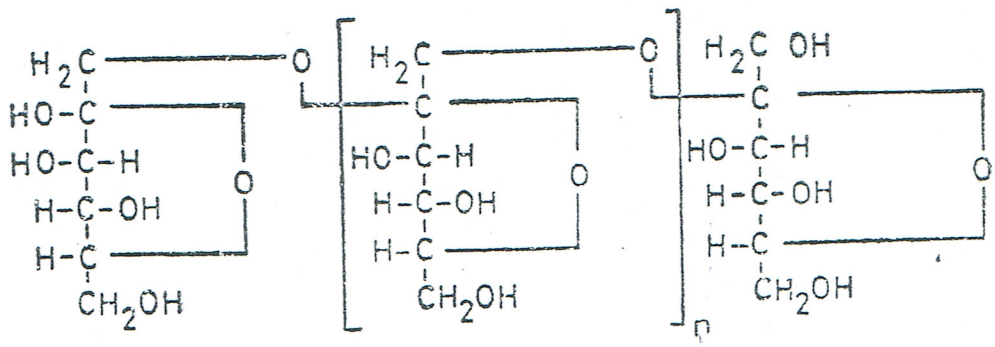
Cellulose

3-3-السليلوز Cellulose: جزيئة السليلوز لها نفس تركيب جزيئة النشاء لكن ارتباط وحدات الجلوكوز فيها من نوع β(1-4) ، و يتحلل نهائيا بواسطة الاحماض المعدنية على درجة حرارة منخفضة الى وحدات β-D-glucose.

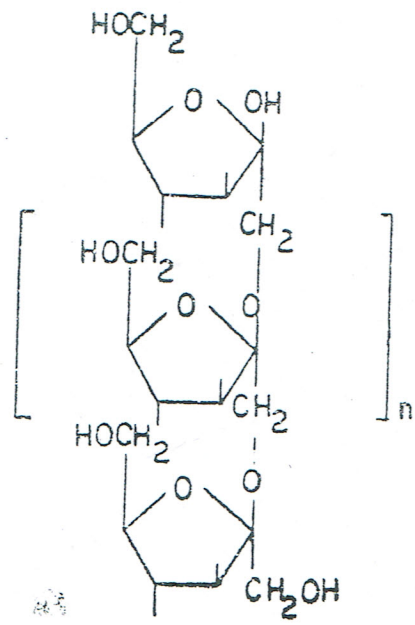


Chemical Structure of Amylopectin

(A, Reducing end ; B, Non-reducing end)



Inulin



Structure of inulin showing arrangement of fructofuranose residues in chains

GLUCOSIDES الجلوكوسيدات

تعريفها: عبارة عن مواد عضوية تمثل داخل النبات كنتيجة لعملية الأيض الثانوي، و هي مواد غير متجانسة تماما، كلها مواد صلبة متبلورة او غير متبلورة مرة الطعم.
يتركب الجلوكوسيد من شقين متحدين أو مرتبطين معا ارتباط الاسئال، شق سكري و يعرف باسم Glycone و شق غير سكري يسمى Aglycone او Genin $R\text{-}O\text{-}C_6H_{11}O_5$
Aglucone Glycone

يمكن فصل هذين الشقين عن بعضهما بعملية التحليل بالأحماض المخففة أو الانزيمات المتخصصة مثل انزيم Glycosidase.
يعزى الفعل الرئيسي الى الشق غير السكري على شرط ان يكون متصلا بالشق السكري، و اذا فصل ثقل فائدة الجلوكوسيد أو يصبح ضارا. و بناء على الشق غير السكري تقسم الجلوكوسيدات الى اقسامها العديدة.
تنتشر الجلوكوسيدات انتشارا واسعا في المملكة النباتية.

دور الجلوكوسيدات في حياة النبات

1- تقوم بدور تنظيمي في عمليات النمو
2- تعتبر مواد مخزنة يستعملها النبات في عمليات التمثيل اثناء الحاجة
3- تعمل على تنظيم درجة الحموضة داخل الخلايا النباتية (pH)
4- تعمل على تنظيم الضغط الاسموزي
5- تقوم بدور وقائي لحفظ حياة النبات ضد الآفات و الحشرات التي تصيبها نتيجة لطعمها المر و سميتها حيث تدخل في حلقة نمو المهاجم و تضعف من مقدرته على هضم النبات.

الصفات العامة للجلوكوسيدات

بالرغم من الاختلافات الكبيرة الموجودة في تركيب الجزء غير السكري في الجلوكوسيدات و التي بالتالي تؤدي الى اختلافات في كثير من صفات أفراد هذه التركيبات فان الجلوكوسيدات تجمعها بعض الصفات العامة و التي من اهمها ما يلي:
1- الجلوكوسيدات مركبات صلبة متبلورة أو غير متبلورة عديمة اللون
2- تذوب الجلوكوسيدات عموما في الماء و الكحول المخفف و لا تذوب في الاثر و ان كان بعضها يذوب في بعض المذيبات العضوية الاخرى مثل الاسيتون و الكلوروفورم و هي غير قابلة للتطاير.
3- لا تعتبر الجلوكوسيدات محلول فهلنج الا بعد تحللها و انفصال الشق السكري المختزل الذي يمكنه اختزال محلول فهلنج.
4- تتحلل الجلوكوسيدات في النبات بفعل الانزيمات الخاصة، و يوجد الانزيم و الجلوكوسيد الذي يؤثر عليه في نفس النبات، و لكن في خلايا منفصلة عن بعضها، و عندما يحدث النبات في وجود الماء يختلط الانزيم بالجلوكوسيد و ينتج عن تفاعلهما تحلل الجلوكوسيد.
5- توجد الجلوكوسيدات اما على شكل α او β و ذلك على اساس طريقة ارتباط الجزء السكري بالجزء غير السكري، و قد وجد ان جميع الجلوكوسيدات الطبيعية الموجودة في النبات توجد على شكل β فقط.

الذوبان : تذوب الجلوكسيدات في الماء و في الكحولات و تذوب في الأميتون و الكلوروفرم و لكنها شحيحة الذوبان أو عديمة الذوبان في المذيبات العضوية الأخرى بعكس الشق غير السكري فانه إذا فصل فانه يذوب في المذيبات العضوية و لا يذوب في الماء و الكحولات الا نادرا، و وجود السكر في الجلوكوسيد هو الذي يساعده على الذوبان. و محاليل الجلوكوسيدات في الماء مرة الطعم و يرجع ذلك إلى الشق غير السكري . و تتحل الجلوكوسيدات و بعد انحلالها ينفصل الشق السكري و في هذه الحالة يصبح مختزل لمحلول فهلنج أو نترات الفضة النشادرية أما الجلوكوسيد نفسه فهو غير مختزل.

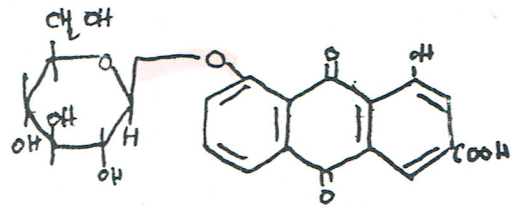
الروابط الجلوكوسيدية : توجد أربعة 04 أنواع من الروابط الجلوكوسيدية و هي:

1- الرابطة الأكسيجينية **O-glycoside** : و فيها يتم الارتباط بين مجموعة OH من السكر و مجموعة OH من الشق غير السكري و خروج جزيئة ماء H_2O

$$R\text{-}OH + OH\text{-}C_6H_{11}O_5 \xrightarrow{-H_2O} R\text{-}O\text{-}C_6H_{11}O_5$$

يوجد نوعين من هذه الرابطة هما α -O-glycoside و β- O-glycoside و تمثل الأخيرة حوالي 95% من الجلوكوسيدات الموجودة في النبات.

مثال



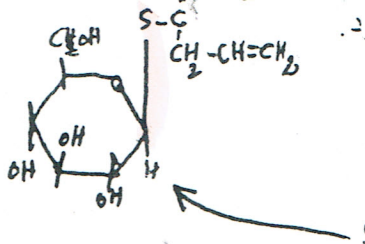
Rhein-8-glucoside
(an O-Glycoside

Rhein- β-glycoside (an-O-gycoside) الريين من نبات الراوند (ريزومات).

2- الرابطة الكبريتية **S-glycoside**: و فيها يتحد السكر مع مجموعة الثايول Thiol (-SH) للشق غير السكري

$$R\text{-}SH + HO\text{-}C_6H_{11}O_5 \xrightarrow{-H_2O} R\text{-}S\text{-}C_6H_{11}O_5$$

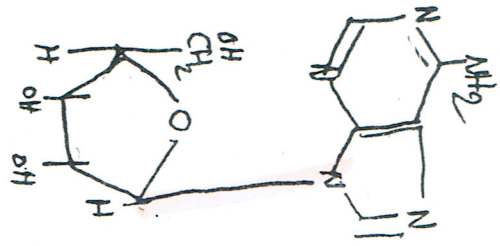
مثال على ذلك جلوكوسيد السينجرين Sinigrin الموجود في الخردل الأسود.



Sinigrin (an S-glycoside)

3- الرابطة النيتروجينية **N-glycoside** : و فيها يتحد OH السكر مع مجموعة الأمين للشق غير السكري

$$R{=}NH + HO\text{-}C_6H_{11}O_5 \xrightarrow{-H_2O} R{=}N\text{-}C_6H_{11}O_5$$

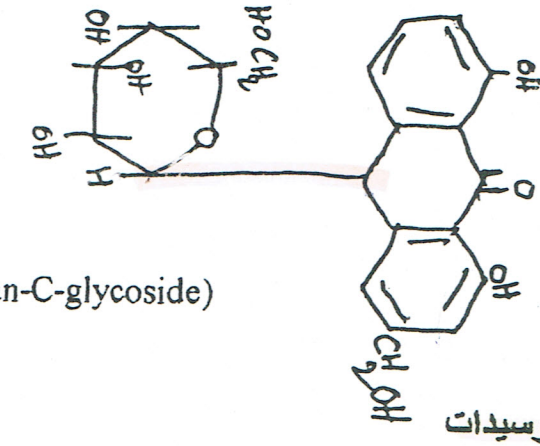


Adenosine (an N-glycoside) الأدينوزين

4- **الرابطة الكربونية C-glycoside**: و فيها يتحد كل من السكر و الشق غير السكري مع بعضهما عن طريق ذرتي كربون

$$R{=}C{-}H + HO{-}C_6H_{11}O_5 \longrightarrow R{=}C{-}C_6H_{11}O_5$$

مثال على ذلك جلوكوسيد الباربالوين Barbaloin



Barbaloin (an-C-glycoside)

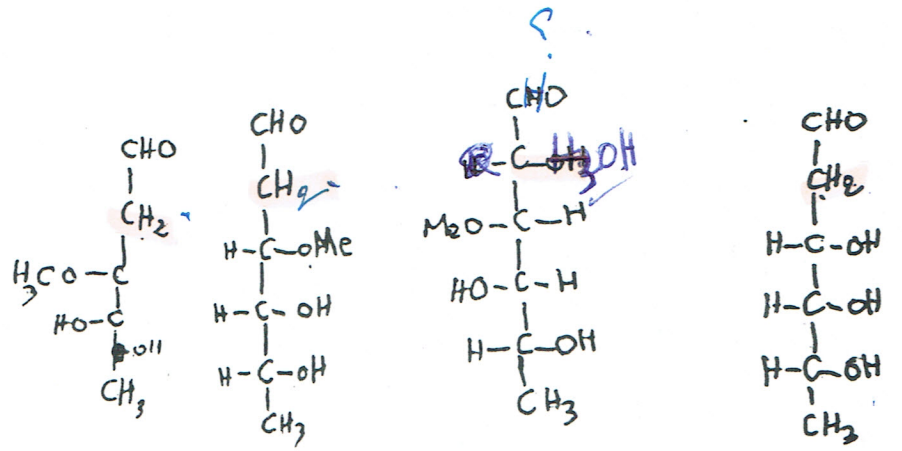
السكر في الجلوكوسيدات

يكون الجزء السكري في الجلوكوسيدات غالبا عن سكر أحادي هو الجلوكوز β-glucose كما في السالسين Salcin و الرامنوز Rhamnose كما في الأوبين Ouabin و في بعض الحالات يكون في الجلوكوسيد أكثر من سكر أحادي فقد يحتوي الجلوكوسيد على جزيئين من سكر أحادي أو جزيئة من سكر ثنائي Gentibiose أو سكر ثلاثي أو رباعي ...الخ و تتصل هذه السكريات ببعضها على شكل سلسلة، و يتصل أحد أطراف هذه السلسلة بالشق غير السكري و يبقى الطرف الآخر حر غير مقيد.

فمثلا في جلوكوسيد K-strophanthoside يحتوي على 3 وحدات من السكر هي سكر cymarose و وحدتين من سكر glucose أما جلوكوسيد الرتين Rutin فانه يحتوي على سكر Rhamnose و سكر glucose.

و أغلب السكريات أو الوحدات السكرية تتصل في موضع واحد من الجزء غير السكري عند ذرة الكربون رقم 3 و نادرا ما يتحد السكر في أكثر من جلوكوسيد السينوزيد Senoside حيث يتصل بالجزء غير السكري في موضعين.

و أهم السكريات في الجلوكوسيدات هي سكر الجلوكوزو سكر الرامنوز، و يوجد كذلك سكريات أخرى ناقصة الأكسجين (منزوعة الأكسجين) مثل سكر:



D-Diginose D-Cymarose D- Digitalose D- Digitoxose

وأمثال هذه السكريات تجعل الجلوكوسيد أكثر ذوبانا في الماء و الكحولات المخففة، و قد يحل محل السكر في بعض الجلوكوسيدات و في حالات قليلة جدا وحدة أو أكثر من مشتقات حمضية سكرية مثل حمض Galactouronique, Glucouronique كما في جلوكوسيد جلسيرهزين Glycyrhizin.

الشق غير السكري في الجلوكوسيدات

الشق غير السكري في الجلوكوسيدات و يسمى Genin ou Aglycone يختلف اختلافا بينا في تركيبه الكيميائي من نبات إلى آخر و من جلوكوسيد إلى آخر، و هو مركب عضوي يحتوي على مجموعة أو أكثر من مجموعات من الهيدروكسيل (OH) كحولية إذا كانت في سلسلة مفتوحة أو فينولية إذا كانت متصلة بالحلقة البنزينية مباشرة.و لقد تبين أن الوظيفة الألدهيدية تتوقف أثناء تكوين الجلوكوسيد، و عند أخذ الطبيعة الكيميائية للأجليكون بعين الاعتبار في الجزيء كقاعدة للتصنيف يمكن تقسيم الجلوكوسيدات الى المجموعات الآتية:

1- الجلوكوسيدات الفينولية	مثل الأربيتين	Arbutin
2-	= الكحولية	مثل ساليسين	Salicin
3-	= اللاكتونية	مثل دافنين	Daphnin
4-	= الفلافونويدية	مثل الروتين	Rutin
5-	= الأنثراكينونية	مثل الألوايمودين	Aloe emodin
6-	= الألدهيدية	مثل فانيلين	Vanillin
7-	= الكبريتية	مثل سينجرين	Sinigrin
8-	= السيانيدية	مثل اميجدالين	Amygdalin
9-	= الستيرويدية(القلبية)	مثل ديجيتوكسين	Digitoxin
10	= الصابونية	مثل ديجيتونين	Digitonin

تحليل الجلوكوسيدات

تتحلل الجلوكوسيدات غالبا بالإنزيمات المتخصصة أو بالأحماض و القلويات المخففة

1- التحليل بالإنزيمات

تستطيع الإنزيمات حل أو فك الروابط الجلوكوسيدية، و توجد هذه الإنزيمات مصاحبة للجلوكوسيدات في الأنسجة النباتية، و لكن تكون كل منها في خلايا متخصصة و لا تختلط ببعضها إلا بعد سحق النبات و إضافة الماء إليه. فمثلا إنزيم الاملسين يوجد في أفراد العائلة الوردية و خاصة في أفراد تحت العائلة المشمشية و يتكون من أربعة إنزيمات أهمها amygdalase الذي يحلل جلوكوسيد الاميجدالين و يعطي البنز الدهيد و حمض السيانيد و جزيئان من الجلوكوز $C_{20}H_{24}NO_{12} \xrightarrow{H_2O} C_7HO + HCN + 2(C_6H_{12}O_6)$

و انزيم الاملسين له القدرة على تحليل الرابطة الجلوكوسيدية β و لا يستطيع تحليل الرابطة الجلوكوسيدية α.

و إنزيم الميروزين Myrosine الذي يوجد في الخردل الأسود Black Mustard فانه يحلل عدد كبير من الجلوكوسيدات ذات الرابطة α و β و على الخصوص ذات الرابط الكبريتية فيحلل جلوكوسيد السنيجرين الى زيت الخردل Allyl isothiocynate و جزيئة جلوكوز و جزيئه حمض الكبريتيك البوتاسي $C_{10}H_{16}O_9NS_2K \xrightarrow{H_2O} C_3H_5CNS+C_6H_{12}O_6+KHSO_4$

و هناك بعض الجلوكوسيدات التي تحتوي على سكر الرامنوز فانه يصعب فصله بالانزيمات و يحتاج إلى إنزيم متخصص مثل إنزيم الرمناز Rhamnase.

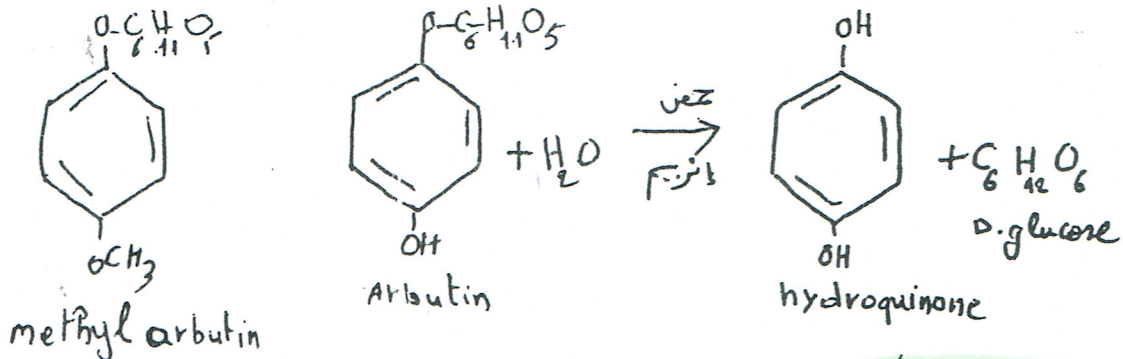
2- **التحليل بالأحماض:** للأحماض المخففة تأثير على فك الروابط الجلوكوسيدية و لكنها تختلف في درجة تحللها طبقا لنوع الجلوكوسيد و نوع السكر الموجود به.
فمثلا في الجلوكوسيدات القلبية توجد سلسلة من الوحدات السكرية الناقصة الأكسجين مثل Cymarose, Digitalose, Digitoscoe و هذه السكريات يسهل تحللها بأضعف الأحماض لأن هذه السكريات أكثر ذوبانا في الماء و الكحولات المخففة حتى في الجو الرطب مع وجود CO2 تتحلل هذه السكريات ، و لذلك يصعب تخزين و حفظ هذه الجلوكوسيدات القلبية، و يجب أثناء تخزينها و حفظها أن تكون في أواني محكمة القفل بعيدة عن الرطوبة و إلا فسدت فاعليتها.

3- **التحليل بالقلويات:** ليس للقلويات تأثير على أغلب الجلوكوسيدات الا في حالات نادرة، فالقلويات المركزة قادرة على كسر و فك الحلقة اللاكتونية في الجلوكوسيدات القلبية و الستيرويدية و هذا يؤدي إلى فساد الجلوكوسيد أو فقدان فاعليته الدوائية.
و أما الجلوكوسيدات التي تحتوي على مجموعات خلية Acetyl group كما في جلوكوسيدات Lanatosides.A. B. C. D. et E. فان القلويات الضعيفة يكون لها تأثير على فك هذه المجموعة.

× الجلوكوسيدات الفينولية Phenolic glycosides

حلقة بنزينية تحتوي على OH

الجلوكوسيدات الفينولية أنواع مختلفة واسعة الانتشار في الطبيعة، توجد أحيانا في النباتات الراقية مخزنة في البذور و الثمار أو الأنسجة الجافة الميتة.
و الشق غير السكري يتكون من مجموعة الفينول و من أمثلتها:
الأربتين Arbutin: هو عبارة عن جلوكوسيد هيدروكينولي
تواجده: يوجد في نبات عنب الذيب Arctostaphylos uv-ursi L. من العائلة Ericaceae
خصائصه: الأربتين مادة صلبة بلورية ابرية بيضاء اللون مرة الطعم يذوب بسهولة في الماء و الكحول.
تحلله: عند تحلله بالأحماض أو إنزيم الاميلسين يعطي جلوكوز + هيدروكينون
قد يكون عادة في النبات بصورة Methyl arbutin و الذي يكون فصله بصعوبة.

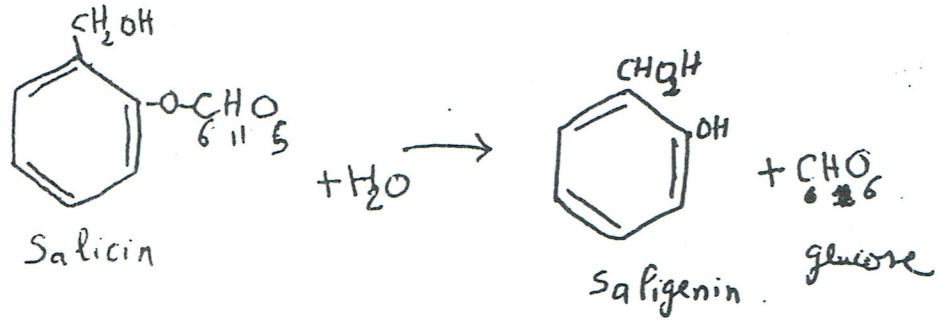


الكشف عن الأربتين:
1- يمكن الكشف عنه بإضافة قطرة من محلول كلوريد الحديديك $FeCl_3$ إلى المحلول المائي فيظهر لون بنفسجي.
2- يعطي لون أزرق مع حمض الكبريتيك الذي يحتوي على 1% فانلين.
3- إذا غلي الأربتين أو مسحوق نبات عنب الذيب في 1% HCl يتحلل الأربتين و يتسامى الهيدروكينول الذي يمكن استقباله على شريحة زجاجية ثم فحصه تحت المجهر تظهر بلورات ابرية نقية مميزة لمركب الهيدروكنول.

تحضير بلورات الهيدروكينول:
يؤخذ ما يعادل 1 غ من مسحوق أوراق عنب الديب في أنبوبة اختبار و يضاف إليه 3 مل HCl مخفف و يسخن على لهب هادئ لكي يساعد على تحلل الأربتين و ينطلق الكينول المتطاير أو المتسامي، و يمكن استقباله على شريحة زجاجية تغطي فوهة الأنبوبة حيث يتسامى على شكل بلورات ابرية بيضاء أو عديمة اللون يمكن فحصها تحت المجهر. و يمكن تحويل الهيدروكينول بأكسدته بوجود NH_3 فيتحول إلى الهيدروكينون الذي يكون له لونا داكنا. أما المحلول الباقي في الأنبوبة عبارة عن السكر الذي يختزل محلول فهلنغ.
استعماله: يستعمل الأربتين كمطهر للكلى و المسالك البولية.

الجلوكوسيدات الكحولية Alcoholic glycosides

هي جلوكوسيدات فينولية تحتوي على مجموعة الكحول و من أمثلتها:
السالسين Salicin: و هو عبارة عن O.hydroxybenzol glycoside
تواجده: يوجد في قشور أفرع نبات الصفصاف من نوع (القرمزي) Salix fragilis (الأرجواني) Salix purpurea (الأبيض) Salix alba من العائلة الصفصافية Salicaceae و يوجد في أوراق و أزهار نبات Spiraea ulmaria من العائلة الوردية Rosaceae. Reine-des-près
خصائصه: السالسين شحيح الذوبان في الماء البارد، شديد الذوبان في الماء الساخن و يذوب في الكحول و لا يذوب في الإثر، و هو مادة بيضاء أو عديمة اللون بلورة بشكل صفائح أو موشور مرة الطعم، درجة انصهاره 201°م.
تحلله: يتحلل السالسين الى جلوكوز و سالجنين Saligenin بواسطة انزيم الاميلسين.



تحضير السالسين:
يؤخذ حوالي 50 غ من مسحوق أوراق أو قشور نبات الصفصاف و يضع عليها 200مل من الماء المقطر، يغلى لمدة بضع ساعات(2-3) ساعات على نار خفيفة، ثم يبرد المحلول و يرشح، و الراشح يضاف إليه محلول خلات الرصاص مع التقليب حتى يتم ترسيب التنينات، ثم يرشح المحلول و يمرر به غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S و ذلك لترسيب الرصاص الزائد.
ثم يغلى المحلول لطرد الكمية الزائدة من H_2S و يرشح المحلول من خلات الرصاص الزائدة و المترسبة، يغلى مرة أخرى حتى يصير خاليا من H_2S ثم يعادل بإضافة النشادر و يركز المحلول تحت ضغط منخفض إلى النصف تقريبا.
يوضع في ثلاجة خلال الليل فتترسب بلورات السالسين التي يمكن فصلها و الكشف عليها.

الكشف عن السالسين:
- يعطي لون أحمر لامع مع حمض الكبريتيك المركز الذي يزول بإضافة الماء.
- يعطي لون بنفسجي مع كاشف فرويد Froehd's reagent.
- = = أحمر لامع مع كاشف اردمان Erdmann's reagent