



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικό και Καποδιστριακό  
Πανεπιστήμιο Αθηνών

— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

**ΤΜΗΜΑ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗΣ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΦΑΡΜΑΚΟΓΝΩΣΙΑΣ & ΧΗΜΕΙΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**



**NMR κατευθυνόμενη φυτοχημική μελέτη εκχυλίσματος (95% αιθανόλη) του φυτού**  
***Lysimachia atropurpurea* L. (Myrsinaceae)**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ:**  
**ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ, ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΠΑΡΑΓΩΓΗ & ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ**  
**ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

**ΡΑΛΛΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**2023**

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Δρ. Ελένη Σκαλτσά

## **Τριμελής Επιτροπή**

### **Ελένη Σκαλτσά (Επιβλέπουσα)**

Καθηγήτρια Τομέα Φαρμακογνωσίας και Χημείας Φυσικών Προϊόντων

Τμήμα Φαρμακευτικής,

Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιον Αθηνών

### **Όλγα Τζάκου**

Καθηγήτρια Τομέα Φαρμακογνωσίας και Χημείας Φυσικών Προϊόντων

Τμήμα Φαρμακευτικής,

Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιον Αθηνών

### **Αναστασία Καριώτη**

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τομέα Φαρμακογνωσίας-Φαρμακολογίας

Τμήμα Φαρμακευτικής,

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμώς την Καθηγήτρια κ. Ελένη Σκαλτσά για την επιλογή του θέματος και τη συνεχή επιμέλεια και καθοδήγηση που μου παρείχε ως επιβλέπουσα καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ την τριμελή εξεταστική επιτροπή, την Καθηγήτρια κ. Ελένη Σκαλτσά, την Καθηγήτρια κ. Όλγα Τζάκου και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Αναστασία Καριώτη.

Ευχαριστώ την μεταδιδάκτορα κ. Αικατερίνα-Μιχαέλα Τόμου για τη βοήθεια και τη στήριξή της.

Ευχαριστώ τον Καθ. κ. Νικόλαο Θωμαΐδη και την μεταδιδάκτορα κ. Σοφία Δρακοπούλου για τα φάσματα μάζης.

Ευχαριστώ τον Αν. Καθηγητή κ. Θεοφάνη Κωνσταντινίδη (Τομέας Οικολογίας & Ταξινομικής, Τμήμα Βιολογίας, ΕΚΠΑ) για τις ουσιαστικές υποδείξεις του ως προς την γεωγραφική - συστηματική ταξινόμηση του γένους *Lysimachia* L.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθ. κ. Α. Τζάκο (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων) για την παραχώρηση του φυτικού υλικού και την δυνατότητα συμμετοχής μου στο πρόγραμμα με κωδικό 82885.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά όλους τους συναδέλφους που εργάστηκαν μαζί μου στο εργαστήριο για το ευχάριστο και φιλικό περιβάλλον.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την στήριξή τους.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στη φυτοχημική μελέτη του πολικού εκχυλίσματος (95% αιθανόλη) *Lysimachia atropurpurea* L. (Myrsinaceae) το οποίο συλλέχθηκε στην περιοχή Ζαγόρι κοντά στα Ιωάννινα. Αρχικά, το εκχύλισμα μελετήθηκε μέσω φασμάτων 1D- & 2D-NMR (<sup>1</sup>H-NMR, COSY και HSQC). Καθ' όλη τη φυτοχημική ανάλυση, η τεχνική NMR κατεύθυνε τη πειραματική πορεία. Συνολικά απομονώθηκαν μέσω διαφόρων αναλυτικών τεχνικών και ταυτοποιήθηκαν 8 δευτερογενείς μεταβολίτες εκ των οποίων οι 3 αποτελούν νέα φυσικά προϊόντα. Αναλυτικότερα, απομονώθηκαν οι ακόλουθες ουσίες: στραλυσσαπωνίνη Α (**1**), στραλυσσαπωνίνη Β (**2**), στραλυσσαπωνίνη Γ (**3**), καιμπερόλη (**4**), τριφολίνη (**5**), μανγκασλίνη (**6**), ρουτίνη (**7**) και μυρσινοσίδης Β (**8**). Οι ουσίες **1-3** είναι νέα φυσικά προϊόντα και για την ακριβή ταυτοποίηση των νέων φυσικών προϊόντων χρησιμοποιήθηκαν φασματοσκοπικές τεχνικές. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση επικεντρώθηκε στη συλλογή διεθνών άρθρων για το γένος *Lysimachia* L. με σκοπό να συνοψίσει πληροφορίες που αφορούν την φυτοχημεία, τις φαρμακολογικές μελέτες και την λαϊκή θεραπευτική του γένους αυτού έως και σήμερα.

## Πίνακας περιεχομένων

<b>A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>1</b>
A.1. ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ / ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ _____	2
A.2. ΔΡΟΓΟΒΟΤΑΝΙΚΗ _____	6
A.3. ΔΡΟΓΟΪΣΤΟΡΙΑ-ΔΡΟΓΟΕΤΥΜΟΛΟΓΙΑ-ΛΑΪΚΗ ΘΕΡΑΠΕΥΤΙΚΗ _____	9
A.4. ΔΡΟΓΟΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑ _____	12
A.5. ΔΡΟΓΟΧΗΜΕΙΑ _____	19
A.5.1. Λιπαρά οξέα και παράγωγα _____	19
A.5.2. Τερπένια _____	20
A.5.3. Φυτοστερόλες _____	33
A.5.4. Φλαβονοειδή _____	34
A.5.5. Ταννίνες _____	44
A.5.6. Φαινολικά οξέα και φαινολικά παράγωγα _____	45
A.5.7. Βενζοκινόνες και παράγωγα _____	47
A.5.8. Άλλες χημικές κατηγορίες _____	48
<b>B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>52</b>
B.1. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ _____	53
<i>B.1.1. Χρωματογραφικές μέθοδοι _____</i>	<i>53</i>
<i>B.1.2. Φασματοσκοπικές μέθοδοι _____</i>	<i>54</i>
<i>B.1.3. Διαλύτες _____</i>	<i>55</i>
B.2. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΡΟΓΗΣ _____	56
B.3. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ _____	58
<i>B.3.1. Χρωματογραφικός διαχωρισμός του εκχυλίσματος LAEB _____</i>	<i>58</i>
<i>B.3.2. Χρωματογραφικός διαχωρισμός και φασματοσκοπική μελέτη του εκχυλίσματος LAEO _____</i>	<i>68</i>
<i>B.3.3. Διάγραμμα ροής για το φυτό <i>Lysimachia atropurpurea</i> L. _____</i>	<i>72</i>

## Γ.1. ΤΡΙΤΕΡΠΕΝΙΚΕΣ ΣΑΠΩΝΙΝΕΣ \_\_\_\_\_ 74

Γ.1.1. Ουσία 1: Στραλυσάπωνίνη Α 3-Ο- $\{\alpha$ -L-ραμνοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-γλυκοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 4)- $[\beta$ -D-γλυκοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-αραβινοπυρανοσυλο $\}$ -13,28-εποξυ-16,22-διυδροξυ-ολεάνιο \_\_\_\_\_ 74

Γ.1.2. Ουσία 2: Στραλυσάπωνίνη Β 3-Ο- $\{\alpha$ -L-ραμνοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-γλυκοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 4)- $[\beta$ -D-γλυκοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-αραβινοπυρανοσυλο $\}$ -13,28-εποξυ-16,22,28-τριυδροξυ-ολεάνιο \_\_\_\_\_ 85

Γ.1.3. Ουσία 3: Στραλυσάπωνίνη Γ 3-Ο- $\{\alpha$ -L-ραμνοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-γλυκοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 4)- $[\beta$ -D-γλυκοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-αραβινοπυρανοσυλο $\}$ -22-ακετοξυ-13,28-εποξυ-16,28-διυδροξυ-ολεάνιο \_\_\_\_\_ 97

## Γ.2. ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ \_\_\_\_\_ 109

Γ.2.1. Ουσία 4: Καιμπφερόλη (3,5,7,4'-τετραϋδροξυφλαβόνη) \_\_\_\_\_ 109

Γ.2.2. Ουσία 5: Τριφολίνη (καιμπφερολο-3-Ο- $\beta$ -D-γαλακτοσίδης) \_\_\_\_\_ 112

Γ.2.3. Ουσία 6: Μανγκασλίνη [κερκετινο-3-Ο-(2'',6''-δι-Ο- $\alpha$ -L-ραμνοπυρανοσυλο)- $\beta$ -D-γλυκοπυρανοσίδης] \_\_\_\_\_ 116

Γ.2.4. Ουσία 7: Ρουτίνη (κερκετινο-3-Ο- $\beta$ -D-ρουτινοσίδης) \_\_\_\_\_ 122

## Γ.3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΟ ΠΑΡΑΓΩΓΟ \_\_\_\_\_ 126

Γ.3.1. Ουσία 8: Μυρσινοσίδης Β (2,4-διυδροξυ-6-μεθυλοφαινυλο- $\beta$ -D-γλυκοπυρανοσίδης) \_\_\_\_\_ 126

## Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

132

Δ.1. Γενικά συμπεράσματα \_\_\_\_\_ 133

Δ.2. Συμπεράσματα που αφορούν τις απομονωμένες ουσίες \_\_\_\_\_ 135

Δ.3. NMR κατευθυνόμενη απομόνωση φυσικών προϊόντων \_\_\_\_\_ 139

## Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

144

## **Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

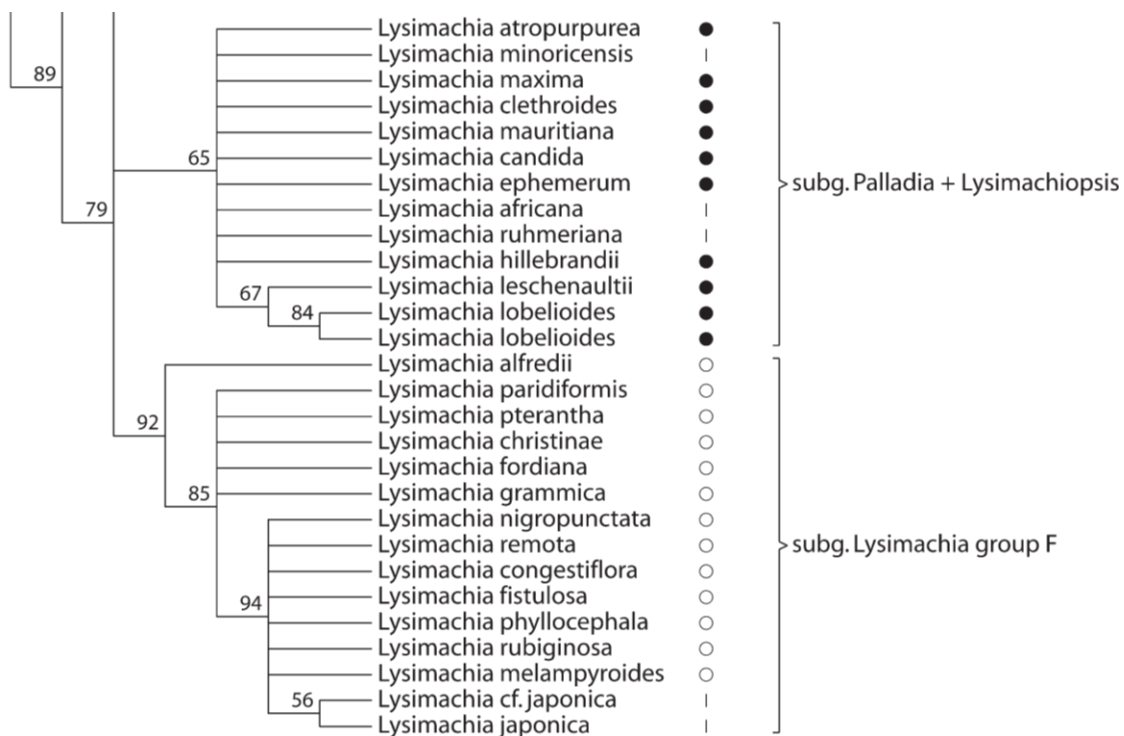
## A.1. ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ / ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Το γένος *Lysimachia* L. κατατάσσονταν στην οικογένεια Primulaceae (Cronquist, 1981), όμως πρόσφατες φυλογενετικές μελέτες έχουν εκ νέου οδηγήσει στην επαναξιολόγηση των υφιστάμενων ταξινομήσεων με συνέπεια την οριοθέτηση του γένους στην οικογένεια Myrsinaceae (Anderberg et al., 2007).

Το γένος *Lysimachia* περιλαμβάνει περίπου 200 είδη, αυτοφυή και καλλιεργημένα, που είναι εγγενή σε εύκρατες περιοχές της Ευρώπης, της Ασίας αλλά και της Αμερικής (Hao et al., 2004; Toth et al., 2014; Singh, 2019). Σύμφωνα με τον Hao et al. (2004) υπάρχουν 8 υπο-γένη των οποίων τα sections, η γεωγραφική ταξινόμηση και ο αριθμός των ειδών που περιλαμβάνει το καθένα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας A.1.1). Να σημειωθεί ότι η ταξινόμηση ακολουθεί κυρίως τους Chen και Hu (1979), εκτός από τα υπό-γένη *Seleucia* και *Theorxis* που ακολουθούν τον Ray (1956).

Με βάση φυλογενετική ανάλυση αλληλουχιών DNA από το γονίδιο πλαστιδίου ndhF (chloroplast NADH dehydrogenase F) (Εικόνα A.1.1) (Anderberg et al., 2007) και μορφολογική εξέταση των σπερμάτων διάφορων ειδών του γένους *Lysimachia* (Oh et al., 2008), το είδος *Lysimachia atropurpurea* L. ταξινομείται στο υπό-γένος *Palladia*. Να τονιστεί ότι υπάρχει στενή σχέση μεταξύ των ειδών του υπο-γένους *Palladia* και του υπογένους *Lysimachiopsis* (ενδημικά είδη Χαβάης) (Anderberg et al., 2007), καθώς διαφέρουν ελάχιστα σε μορφολογικά χαρακτηριστικά. Τα είδη του υπο-γένους *Palladia* έχουν λευκά ή μερικές φορές ρόδινα ή κόκκινα άνθη διατεταγμένα σε επάκριους βότρες, που τους δίνουν μια χαρακτηριστική όψη (Anderberg et al., 2007).

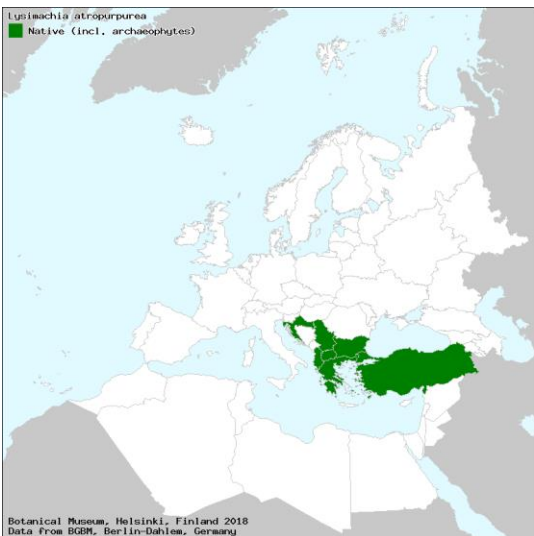
Πίνακας Α.1.1. Γεωγραφική και βοτανική ταξινόμηση των υπο-γενών του γένους <i>Lysimachia</i>			
Subgenus	Section	Distribution	No of species
<i>Heterostylandra</i>		Central China	1
<i>Idiophyton</i>	<i>Idiophyton</i>	S.W. China, N. Vietnam	1
	<i>Apodanthera</i>	S.E. Asia, Indo-China peninsula	32
	<i>Oppositifoliae</i>	S.W. China	3
<i>Lysimachia</i>	<i>Alternifoliae</i>	S.W. China, N. Burma, Indo-China	3
	<i>Lerouxia</i>	Europe	3
	<i>Lysimachia</i>	Eurasia	4
	<i>Nummularia</i>	Eurasia, mainly China	59
	<i>Rosulatae</i>	S. China	2
	<i>Verticillatae</i>	N. America	6
<i>Lysimachiopsis</i>		Hawaii	16
<i>Naumburgia</i>		Eurasia, N. America	1
<i>Palladia</i>	<i>Apochoris</i>	N. and Central China	1
	<i>Candidae</i>	E. Asia, N. Vietnam	4
	<i>Chenopodiopsis</i>	Mainly W. China, N.W. India, Mediterranean, S.E. Africa	7
	<i>Ephemerum</i>	Mediterranean	1
	<i>Lubinina</i>	Asian & American Pacific coast, Islands of Indian Ocean	1
	<i>Miltandrae</i>	Central and S.W. China	5
	<i>Palladia</i>	Mainly China, Europe, Africa	22
	<i>Pumilae</i>	S.W. China to N. India	2
	<i>Spicatae</i>	E. Asia	6
<i>Seleucia</i>		N. America	7
<i>Theopyxis</i>		Central to S. America	4



**Εικόνα Α.1.1:** Φυλογενετικό δέντρο, που έχει προκύψει από ανάλυση μέσω λογισμικού Xac των αλληλουχιών DNA από το γονίδιο πλαστιδίου ndhF (Anderberg et al., 2007).

Στην Ελλάδα φύονται 6 είδη: *Lysimachia atropurpurea* L., *L. dubia* Aiton, *L. nummularia* L., *L. punctata* L., *L. serpyllifolia* Schreb. και *L. vulgaris* L. Αξίζει να σημειωθεί ότι ορισμένα είδη του γένους *Lysimachia* κατατάσσονται πλέον στο γένος *Anagallis* L. ([portal.cybertaxonomy.org/flora-greece](http://portal.cybertaxonomy.org/flora-greece)).

Συγκεκριμένα, το είδος *L. atropurpurea* απαντάται στην Ελλάδα, στην Αλβανία, στην Βουλγαρία, στην Κροατία, στην Βόρεια Μακεδονία, στην Σερβία και στην Τουρκία (Εικόνα Α.1.2) ([www.emplantbase.org](http://www.emplantbase.org)). Στην Ελλάδα, το είδος *L. atropurpurea* κατανέμεται ευρέως στις παρακάτω περιοχές: Νησιά Ανατολικού Αιγαίου, Ανατολική Στερεά Ελλάδα, Νησιά Βορείου Αιγαίου, Βόρεια Στερεά Ελλάδα, Βόρεια Πίνδος, Βορειοανατολική Ελλάδα, Πελοπόννησος, Νότια Πίνδος και Στερεά Ελλάδα (Εικόνα Α.1.3) ([portal.cybertaxonomy.org/flora-greece](http://portal.cybertaxonomy.org/flora-greece)).



**Εικόνα Α.1.2:** Γεωγραφική εξάπλωση του είδους *L. atropurpurea* (www.emplantbase.org).



**Εικόνα Α.1.3:** Γεωγραφική εξάπλωση του είδους *L. atropurpurea* στην Ελλάδα (portal.cybertaxonomy.org/flora-greece).

Το είδος *L. atropurpurea* ακολουθεί σήμερα την παρακάτω βοτανική κατάταξη (Πίνακας Α.1.2) (Ruggiero et al., 2015; Simpson, 2019):

<b>Πίνακας Α.1.2. Βοτανική κατάταξη</b>	
Βασίλειον	Plantae
Άθροισμα	Tracheophyta
Υπό-άθροισμα	Spermatophytina
Υπέρ-κλάση	Angiospermae
Κλάση	Magnoliopsida
Υπερ-τάξη	Asteranae
Τάξη	Ericales
Οικογένεια	Myrsinaceae
Γένος	<i>Lysimachia</i> L.
Υπό-γένος	<i>Palladia</i>
Είδος	<i>Lysimachia atropurpurea</i> L.

## A.2. ΔΡΟΓΟΒΟΤΑΝΙΚΗ

Το γένος *Lysimachia* L. αποτελείται από πολυετείς ή μονοετείς πόες και θάμνους, που συνήθως είναι υγρόφιλα φυτά (Καββάδας, 2015; Ulusoylu et al., 2003). Το σύνηθες ενδιαίτημα των φυτών του γένους αυτού περιλαμβάνει βραχώδεις πλαγιές, ξέφωτα δασών και άκρες δρόμων. Η αναλυτική βοτανική περιγραφή για τα είδη του γένους *Lysimachia* παρουσιάζεται στον Πίνακα A.2.1 (Simpson, 2019; Singh, 2019).

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην οικογένεια Myrsinaceae συνήθως τα είδη είναι πενταμερή, όμως το γένος *Lysimachia* αποτελεί μια εξαίρεση λόγω του αριθμού των σέπαλων, των πέταλων και των στημόνων (Singh, 2019).

<b>Πίνακας Α.2.1. Μορφολογικά χαρακτηριστικά του γένους <i>Lysimachia</i></b>	
Φύλλα (Leaves)	Αντίθετα, κατά σπονδύλους ή κατά εναλλαγή (Opposite, whorled or alternate) Συχνά φυόμενα στη βάση (Basal) Απλά (Simple) Νεύρωση δικτυωτή (Venation reticulate) Χωρίς παράφυλλα (Exstipulate)
Ταξιανθία (Inflorescence)	Φόβη (Διακλαδισμένος βότρυς) (Panicle)
Άνθη (Flowers)	Διγενή (Bisexual) Ακτινόμορφα (Actinomorphic) Υπόγυνα (Hypogynous)
Κάλυκας (Calyx)	6 Σέπαλα (Sepals) Συσσέπαλος (United)
Στεφάνη (Corolla)	6 Πέταλα (Petals) Συμπέταλη (United)
Ανδρείο (Androecium)	6 Στήμονες (Stamens) Ελεύθεροι (Free) Αντιπέταλοι (Opposite the petals) Επιπέταλοι (Eripetalous) Ανθήρες δίθηκοι (Anthers bithecous) Επιμήκης τύπος διάρρηξης (Dehiscence longitudinal)
Γυναικείο (Gynoecium)	5 Καρπόφυλλα (Carpels) Σύγκαρπο (United) Ωοθήκη επιφυής ή ημι-υποφυής (Superior or half-inferior) Ωοθήκη μονόχωρη (Unilocular)
Καρπός (Fruit)	Βαλβιδωτή, περιφερειακά διαρρηγνύομενη ή αδιάρρηκτη κάψα (Capsule)

Το είδος *L. atropurpurea* (Εικόνα Α.2.1) αναφέρεται ότι είναι πολυετείς ή μονοετείς πόες όρθιες ή που έρπουν με σύνηθες ενδιαίτημα τα υγρά περιβάλλοντα (Καββάδας, 2015). Τα φύλλα περιγράφονται ως αντίθετα ή κατά σπόνδυλους και σπάνια κατ' εναλλαγή συνήθως με μελανά στίγματα. Τα άνθη είναι είτε μονήρη είτε ανήκουν σε ταξιανθία η οποία είναι βότρυς ή στάχυς. Ο κάλυκας αποτελείται από 5 σέπαλα, ενώ η στεφάνη από 5 έως 7 πέταλα μακρύτερα από τα σέπαλα. Οι στήμονες είναι ίσοι σε αριθμό με τα πέταλα και είναι συνήθως ελεύθεροι. Η ωοθήκη είναι συνήθως επιφυής. Τέλος, ο καρπός είναι μια κάψα, μονόχωρη και σφαιρική η οποία διαρρηγνύεται στην κορυφή και περικλείει πολλά σπέρματα (Καββάδας, 2015).



**Εικόνα Α.2.1:** *L. atropurpurea* στην Ελλάδα ([portal.cybertaxonomy.org/flora-greece](http://portal.cybertaxonomy.org/flora-greece)).

### **Α.3. ΔΡΟΓΟΪΣΤΟΡΙΑ-ΔΡΟΓΟΕΤΥΜΟΛΟΓΙΑ-ΛΑΪΚΗ ΘΕΡΑΠΕΥΤΙΚΗ**

Το γένος *Lysimachia* έχει μια ιδιαίτερη ετυμολογία και μια πλούσια ιστορική παρουσία στην αρχαία Ελλάδα. Το φυτό που γνωρίζουμε σήμερα ως «Λυσιμαχία» αναφέρεται ως «Λυσιμάχιον» στο έργο του Διοσκουρίδη και πήρε το όνομά του από τον στρατηγό Λυσίμαχο, έναν από τους στρατηγούς του Μ. Αλεξάνδρου, ο οποίος χρησιμοποίησε αυτό το φυτό για πρώτη φορά για να σταματήσει την αιμορραγία από πληγές (Carnoy, 1959). Μια άλλη θεωρία αναφέρει ότι το όνομα προέρχεται από το όνομα του Ιατρού Λυσίμαχου της αρχαιότητας (Καββάδας, 2015). Η ετυμολογία του ονόματος προέρχεται από το ρήμα "λύω" και το ουσιαστικό "μάχη", που σημαίνει το τέλος της μάχης, και μπορεί να ερμηνευτεί ως "αυτό που σταματά τις επιπτώσεις της μάχης" βασισμένο στις αιμοστατικές του ιδιότητες (Carnoy, 1959). Ιστορική περιγραφή του φυτού αναφέρει ότι έχει επιμήκεις και ενίοτε μεγαλύτερους, ευαίσθητους, θαμνώδεις μίσχους, στους κόμβους των οποίων υπάρχουν βλαστοί λεπτών φύλλων που μοιάζουν με αυτά της ιτιάς. Το άνθος του φυτού είναι ιώδες ή σαν χρυσό και το φυτό αναπτύσσεται σε ελώδεις περιοχές και δίπλα στο νερό (Wellmann, 1958; Berendes, 1970). Επιπλέον αναφέρεται ότι, ο χυμός των φύλλων είναι κατάλληλος ως στυπτικό για την αιμορραγία και τη δυσεντερία, τόσο ως ρόφημα όσο και ως κλύσμα. Σταματά επίσης την υπερβολική έμμηνο ρύση όταν χρησιμοποιείται ως υπόθετο. Το βότανο είναι αποτελεσματικό για τη θεραπεία της ρινορραγίας και έχει επουλωτικές και αιμοστατικές ιδιότητες. Όταν καίγεται ως θυμίαμα, βγάζει έναν πολύ πικάντικο καπνό που απωθεί τα ερπετά και σκοτώνει τις μύγες (Wellmann, 1958; Berendes, 1970). Στα ελληνικά το είδος *L. atropurpurea* αναφέρεται ως Λυσιμαχία η μελανοπορφυρά (Καββάδας, 2015).

Το γένος *Lysimachia* αν και έχει μια ευρεία γεωγραφική κατανομή δεν βρίσκεται στην λαϊκή θεραπευτική πολλών χωρών. Παρόλα αυτά είναι ευρέως διαδεδομένο στην Κίνα και εμφανίζει μια πληθώρα εφαρμογών στην παραδοσιακή κινεζική θεραπευτική εδώ και αιώνες παρουσιάζοντας ένα ευρύ φάσμα από οφέλη για την υγεία. Επιπλέον υπάρχουν αναφορές για χρήσεις ορισμένων ειδών στην Ουγγαρία, Ιαπωνία και Τουρκία.

- Κίνα

Ένα κοινό φαρμακευτικό φυτό γνωστό ως “Jinqiancao”, είναι το είδος *L. christinae* Hance, που αναπτύσσεται στη νοτιοδυτική Κίνα. Ολόκληρο το φυτό χρησιμοποιείται για προβλήματα του ουροποιητικού, αλλά και για την αντιμετώπιση πέτρας στην χοληδόχο κύστη, στο ήπαρ ή στα νεφρά (Tian et al., 2008; Toth et al., 2012; Gao et al., 2013).

Το είδος *L. clethroides* Duby είναι ένα ακόμη συχνά απαντώμενο είδος σε διάφορες περιοχές της Κίνας που χρησιμοποιείται στην παραδοσιακή κινεζική λαϊκή θεραπευτική (Liang et al., 2012). Αυτό το είδος έχει χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση του πονόλαιμου, οιδημάτων, ίκτερου, δυσεντερίας, ρευματικών πυρετών, αμηνόρροιας, καταγμάτων ακόμα και για την αντιμετώπιση δήγματος φιδιού (Liang et al., 2012; Wei et al., 2017). Επιπλέον, οι βλαστοί και τα φύλλα του φυτού αποτελούν δημοφιλές λαχανικό σε μερικές περιοχές της Κίνας (Wei et al., 2017).

Το είδος *L. foenum-graecum* Hance είναι ένα συνηθισμένο είδος βοτάνου, που φύεται στις περιοχές Guangxi και Yunnan της Κίνας. Θεωρείται κυρίως ως μπαχαρικό, εντομοκτόνο και φαρμακευτικό φυτό του οποίου τα αποξηραμένα υπέργεια τμήματα χρησιμοποιούνται παραδοσιακά για τη θεραπεία των ρευματικών πόνων, του πονοκεφάλου, του πονόδοντου και των ασθενειών του πεπτικού συστήματος (Li et al., 2009a). Αυτό το είδος χρησιμοποιείται επίσης για την αντιμετώπιση πέτρας στην χοληδόχο κύστη ή στην ουρήθρα, δερματικών εξανθημάτων, κακοσμίας, αλλά και του κρυολογήματος. Πέρα από τις φαρμακευτικές χρήσεις του, βρίσκει εφαρμογή ως εντομοαπωθητικό κατά την αποθήκευση βιβλίων ή ρούχων, ενώ τα αποξηραμένα φύλλα του έχουν ιδιαίτερο άρωμα και χρησιμοποιούνται στην αρωματοποιία ή την βιομηχανία καπνού (Li et al., 2009b; Shu & Shen, 2009).

Ένα είδος που αναπτύσσεται κυρίως κοντά στον ποταμό Yangtze της Κίνας και χρησιμοποιείται ως παραδοσιακό φάρμακο είναι το *L. fortunei* Maxim (Zhang et al., 2018). Τα υπέργεια τμήματά του έχουν χρησιμοποιηθεί για τη θεραπεία του κρυολογήματος, των ρευματισμών, της αμηνόρροιας, αλλά και οιδημάτων (Zhang et al., 2018; Yasukawa et al., 1989).

Το είδος *L. patungensis* Hand.-Mazz χρησιμοποιείται ως παραδοσιακό φάρμακο στην αντιμετώπιση συμπτωμάτων διάφορων ασθενειών με μακρά ιστορία όπως η ηπατίτιδα, η χολοκυστίτιδα κ.α. (Gao et al., 2016).

- Ουγγαρία

Τα φύλλα του φυτού *L. nummularia* L. χρησιμοποιούνται παραδοσιακά για την αντιμετώπιση ασθενειών της στοματικής κοιλότητας ή ρευματικών πόνων λόγω της αντιφλεγμονώδους δράσης τους. Επιπροσθέτως, το αφέψημα της δρόγης βοηθάει σε πεπτικά προβλήματα (Toth et al., 2012).

- Ιαπωνία

Το είδος *L. japonica* THUNB. χρησιμοποιείται παραδοσιακά για εγκαύματα, οιδήματα ή δερματικά εξανθήματα (Arisawa et al., 1989).

- Τουρκία

Το γένος *Lysimachia* απαντάται με το όνομα “Kargaotu” και είναι παραδοσιακό φάρμακο για την αντιμετώπιση συμπτωμάτων του κρυολογήματος όπως ο πυρετός ή η ρινική συμφόρηση (Ulusoylu et al., 2003).

Συμπερασματικά, το γένος *Lysimachia* βρίσκει σε μεγάλο ποσοστό χρήση στην παραδοσιακή κινεζική θεραπευτική. Τα διάφορα είδη *Lysimachia* χρησιμοποιούνται παραδοσιακά κυρίως για δερματικές παθήσεις, προβλήματα του ουροποιητικού και του πεπτικού συστήματος, για την αμηνόρροια, αλλά και την απομάκρυνση πέτρας από ζωτικά όργανα.

## A.4. ΔΡΟΓΟΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑ

Αρκετές φαρμακολογικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σε πολλαπλά είδη του γένους, καθώς όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιούνται στην λαϊκή θεραπευτική σε χώρες όπως η Κίνα (Liang et al., 2012), η Τουρκία (Ulusoylu et al., 2003), αλλά και γενικά στην Ευρώπη (Toth et al., 2012). Ωστόσο, ενώ οι μελέτες είναι πολυάριθμες, εστιάζουν κυρίως σε δύο φαρμακολογικές δράσεις, την κυτταροτοξική και την αντιοξειδωτική δράση (Πίνακας Α.4.1). Γενικά, τα φυτά του γένους είναι πλούσια κυρίως σε δύο χημικές κατηγορίες δευτερογενών μεταβολιτών, τις τριτερπενικές σαπωνίνες και τα φλαβονοειδή. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει εμφανής συσχέτιση των φαρμακολογικών δράσεων με την χημική σύσταση των φυτών αυτών, καθώς είναι γνωστό ότι τα φλαβονοειδή παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση (Panche et al., 2016), ενώ οι τριτερπενικές σαπωνίνες έχουν μελετηθεί ευρέως για τις κυτταροτοξικές τους δράσεις (Xu et al., 2016).

Η μελέτη μιας ποικιλίας φαρμακολογικών στόχων πιο εξειδικευμένων και βασισμένων στις παραδοσιακές χρήσεις των ειδών αυτών μπορεί να αποτελέσει θέμα για μελλοντικές ερευνητικές μελέτες. Επιπλέον, κλινικές μελέτες θα πρέπει να διεξαχθούν, καθώς μέχρι σήμερα δεν έχει πραγματοποιηθεί καμία στην Αμερική, στην Ευρώπη ή στην Ιαπωνία σύμφωνα με τα δεδομένα των αντίστοιχων ιστοσελίδων ([rctportal.niph.go.jp/en](http://rctportal.niph.go.jp/en), [www.clinicaltrialsregister.eu/clinicaltrials.gov/](http://www.clinicaltrialsregister.eu/clinicaltrials.gov/)).

**Πίνακας Α.4.1. Φαρμακολογικές δράσεις των ειδών του γένους *Lysimachia*.**

<i>Lysimachia</i> spp.	Pharmacological activity	Biological assay/model	Extracts /fractions	Values	Positive control	References
<i>L. atropurpurea</i> L.	Cytotoxic	Brine shrimp lethality bioassay	EtOH	-	Umbelliferone	Ulusoylu et al., 2003
<i>L. baviensis</i> C.M.Hu	Anti-inflammatory	Inhibition of NO production assay	1.MeOH 2.EtOAc	IC <sub>50</sub> (μg/mL): 1. 16.5±1.74 2. 12.7±1.42	Cardamonin IC <sub>50</sub> (μg/mL): 2.24±0.26μg/mL	Hung et al., 2021
	Cytotoxic	MTT	1.MeOH 2.EtOAc	IC <sub>50</sub> (μg/mL): 1. >50 2. >50	Cardamonin IC <sub>50</sub> (μg/mL): >50	
<i>L. christinae</i> Hance	Antioxidant	DPPH, ABTS	MeOH	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (μg/mL): 17.29±0.81 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (μg/mL): 8.34±0.44	-	Tóth et al., 2016
<i>L. ciliata</i> L.	Cytotoxic	Anti-proliferative assay	*	*	*	Koczurkiewicz et al., 2013
	Cytotoxic	Cytotoxic Assay	*	*	*	Podolak et al., 2013a
	Antioxidant	DPPH ABTS	MeOH	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (μg/mL): 59.59±2.79 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (μg/mL): 21.82±1.14	-	Tóth et al., 2016
<i>L. clethroides</i> Duby	Cytotoxic	MTT	*	*	*	Liang et al., 2012
	Aldose reductase activity	Aldose reductase assay	*	*	*	Liang et al., 2013a

	Cytotoxic	Cytotoxic Assay	*	*	*	Podolak et al., 2013a
	Aldose reductase activity	Aldose reductase assay	*	*	*	Liang et al., 2015a
	Antioxidant	DPPH, ABTS	MeOH	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 21.75±1.02 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 9.22±0.48	-	Tóth et al., 2016
	Antioxidant	DPPH, ABTS, FRAP	1. Leaf MeOH 2. Leaf Ionic Liquid 3. Flower MeOH 4. Flower Ionic Liquid	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 1. 1403±80 2. 638±60 3. 1004±12 4. 460±36 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 1. 144±5 2. 50±2 3. 151±1 4. 51±2 <u>FRAP</u> TEAC(µmol/g): 1. 38.58±0.72 2. 105.79±7.02 3. 50.69±1.10 4. 105.83±1.25	BHA <u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 15±1.46 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 2.06±0.08 <u>FRAP</u> TEAC (µmol/g): 5919.11±14.10 BHT <u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 12±0.48 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 6.56±0.10 <u>FRAP</u> TEAC (µmol/g): 589.20±59.20 PG <u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 4.01±0.08	Wei et al., 2017

					<u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 0.69±0.05 <u>FRAP</u> TEAC (µmol/g): 9441.33±69.27	
<i>L. ephemerum</i> L.	Cytotoxic	Cytotoxic Assay	*	*	*	Podolak et al., 2013a
<i>L. foenum-graecum</i> Hance	Cytotoxic	MTT	*	*	*	Shen et al., 2005
	Arachidonic acid metabolizing enzyme inhibitory activity	Enzyme inhibitory activity assay	*	*	*	
	Antioxidant	Total antioxidant capacity, DPPH, Superoxide anion radical (SAR) scavenging assay, Hydroxyl radical (HR) scavenging assay	1.H <sub>2</sub> O 2.MeOH 3.EtOAc fraction 4.BuOH fraction	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (mg/mL): 1. 2.72 2. 2.25 3. 1.32 4. 1.60 <u>SAR</u> IC <sub>50</sub> (mg/mL): 1. 0.065 2. 0.049 3. 0.018 4. 0.029 <u>HR</u> IC <sub>50</sub> (mg/mL): 1. 0.113 2. 0.101 3. 0.014 4. 0.018 BHT <u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (mg/mL): 0.98 BHA <u>SAR</u> IC <sub>50</sub> (mg/mL): 0.007 Ascorbic acid <u>HR</u> IC <sub>50</sub> (mg/mL): 0.013	Li et al., 2009a	
Cytotoxic	Cytotoxic Assay	*	*	*	Dai et al., 2017	
<i>L. fordiana</i> Oliv.	Cytotoxic	Cytotoxic Assay	*	*	*	Huang et al., 2008

<i>L. japonica</i> Thunb.	Cytotoxic	Cytotoxic Assay	*	*	*	Arisawa et al., 1989
<i>L. nummularia</i> L.	Antioxidant	DPPH, ABTS	MeOH	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 16.3±0.2 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 3.57±0.2	Gallic acid <u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 2.7±0.1 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 0.95±0.1	Toth et al., 2012
	Cytotoxic	Cytotoxic Assay	*	*	*	Podolak et al., 2013a
	Antioxidant	DPPH, ABTS	MeOH	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 52.4±3.5 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 24.8±0.7	-	Toth et al., 2014
<i>L. patungensis</i> Hand.-Mazz.	Antioxidant	MTT	*	*	*	Gao et al., 2016
	Cytotoxic	Cytotoxic Assay	*	*	*	Podolak et al., 2005
<i>L. punctata</i> L.	Antioxidant	DPPH, ABTS	MeOH	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 22.8±0.3 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 6.84±0.2	Gallic acid <u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 2.7±0.1 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 0.95±0.1	Toth et al., 2012
	Cytotoxic	Cytotoxic Assay	*	*	*	Podolak et al., 2013a

	Antioxidant	DPPH, ABTS	MeOH	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 43.3±2.2 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 21.3±0.6	-	Toth et al., 2014
	Antioxidant	DPPH, ABTS	MeOH	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 31.47±1.94 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 14.51±0.76	-	Tóth et al., 2016
<i>L. sikokiana</i> Miq.	Molluscicidal	Bioassay of Molluscicida l activity	*	*	*	Kohda et al., 1989
<i>L. thyriflora</i> L.	Cytotoxic	Cytotoxic Assay	*	*	*	Podolak et al., 2007
	Antimicrobial	Disc diffusion assay	*	*	*	
	Cytotoxic	Cytotoxic Assay	*	*	*	Podolak et al., 2013a
	Cytotoxic	Cytotoxic Assay, Anti- proliferative assay	*	*	*	Podolak et al., 2013b
<i>L. vulgaris</i> L.	Antioxidant	DPPH, ABTS	MeOH	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 35.3±0.3 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 11.2±0.3	Gallic acid <u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 2.7±0.1 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 0.95±0.1	Toth et al., 2012

	Antioxidant	DPPH, ABTS	MeOH	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 78.6±3.7 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 35.7±1.0	-	Toth et al., 2014
	Antioxidant	DPPH, ABTS	MeOH	<u>DPPH</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 8.27±0.39 <u>ABTS</u> IC <sub>50</sub> (µg/mL): 7.61±0.40	-	Tóth et al., 2016
	Antibacterial	Disc diffusion assay	**	**	**	Yildirim et al., 2017
	Antitumor	Potato disc tumor induction assay	**	**	**	
	Antioxidant	DPPH	**	**	**	

\* Pharmacological assays were performed only is isolated compounds, \*\* variety of pharmacological results

## A.5. ΔΡΟΓΟΧΗΜΕΙΑ

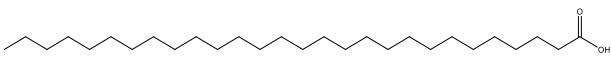
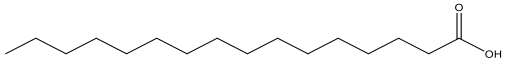
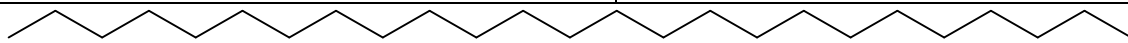
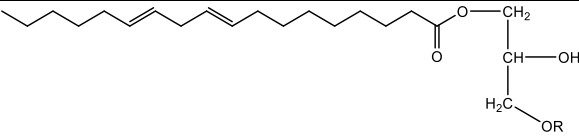
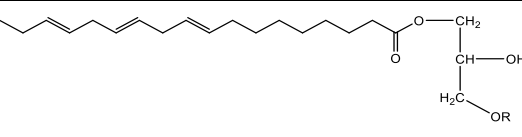
Σύμφωνα με φυτοχημικές μελέτες, τα φυτά του γένους *Lysimachia* περιέχουν ουσίες, που ανήκουν κυρίως στις εξής κατηγορίες: λιπαρά οξέα και παράγωγα, τριτερπένια, φυτοστερόλες, φλαβονοειδή, ταννίνες, κουμαρίνες, στιλβένια, φαινολικά οξέα και παράγωγα, βενζοκινόνες και παράγωγα, και αλκαλοειδή. Οι δυο κύριες χημικές κατηγορίες που απαντώνται σε πληθώρα ειδών είναι οι τριτερπενικές σαπωνίνες και οι φλαβονόλες. Παρακάτω ακολουθούν αναλυτικά όλες οι χημικές κατηγορίες και χημικές δομές των ουσιών, καθώς επίσης αναφέρονται πληροφορίες σχετικά με το είδος, τμήμα και εκχύλισμα φυτού από το οποίο απομονώθηκαν ή ταυτοποιήθηκαν (Πίνακες A.5.1α-A.5.1ε).

### A.5.1. Λιπαρά οξέα και παράγωγα

Λιπαρά οξέα και ένα γλυκερολίπιδιο έχουν απομονωθεί από εκχυλίσματα υπέργειων τμημάτων αλλά και ολόκληρου φυτού από 3 είδη (Πίνακας A.5.1α). Οι χημικές δομές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα A.5.1β.

Πίνακας A.5.1α. Λιπαρά οξέα και παράγωγα			
Species	Plant Material/Extract	Substances	References
<i>L. clethroides</i> Duby	A.p./70%EtOH	<b>Fatty acid derivatives (glycerolipids):</b> 1-O-(9Z,12Z-octadecadienoyl)-3-O-[β-D-galactopyranosyl-(1→6)-O-β-D-galactopyranosyl-(1→6)-α-D-galactopyranosyl] glycerol ( <b>4</b> ), 1-O-(9Z,12Z,15Z-octadecatrienoyl)-3-O-[β-D-galactopyranosyl-(1→6)-O-β-D-galactopyranosyl-(1→6)-α-D-galactopyranosyl] glycerol ( <b>5</b> )	Liang et al., 2012
<i>L. fordiana</i> Oliv.	W.p./95%EtOH	<b>Fatty acids:</b> pentacosane ( <b>3</b> ), palmitic acid ( <b>2</b> )	Huang & Yang, 2004
<i>L. patungensis</i> Hand.- Mazz.	W.p./95%EtOH	<b>Fatty acids:</b> octacosanoic acid ( <b>1</b> ), palmitic acid ( <b>2</b> )	Huang et al., 2007

\*A.p.: Aerial parts, W.p.: Whole plant

Πίνακας Α.5.1β. Χημικές δομές λιπαρών οξέων και παραγώγων	
	
(1)	(2)
	
(3)	
	
R=β-D-galactopyranosyl-(1→6)-β-D-galactopyranosyl-(1→6)-α-D-galactopyranoside (4)	R=β-D-galactopyranosyl-(1→6)-β-D-galactopyranosyl-(1→6)-α-D-galactopyranoside (5)

### A.5.2. Τερπένια

Σχετικά με τα τερπένια, ο κύριος εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής είναι οι τριτερπενικές σαπωνίνες, ένα από τα κύρια συστατικά του γένους. Συγκεκριμένα, έχουν απομονωθεί από εκχυλίσματα υπέργειων, αλλά και υπόγειων τμημάτων διάφορων ειδών και ανήκουν σε σκελετό ολεανικού τύπου (Πίνακας Α.5.2α). Οι χημικές δομές των τερπενίων παρουσιάζονται στους Πίνακες:

- Α.5.2β (απλά τριτερπένια),
- Α.5.2γ (τριτερπενικές σαπωνίνες τύπου ολεανίου)
- Α.5.2δ (τριτερπενικές σαπωνίνες τύπου ολεανίου με εποξειδικό δακτύλιο)
- Α.5.2ε (άλλες τριτερπενικές σαπωνίνες τύπου ολεανίου)
- Α.5.2στ (μεγαστιγμάνια).

Πίνακας Α.5.2α. Τερπένια

Species	Plant Material/Extract	Substances	References
<i>L. christinae</i> Hance	W.p./80%EtOH	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> lysichriside A (43), lysichriside B (14), primulanin (46), lysikokianoside 1 (44), anagallisin C (22), ardisiacrispin A (24), ardisicrenoside B (27)	Tian et al., 2008
<i>L. ciliata</i> L.	U.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> desglucoanagalloside B (22), anagallosaponin IV (23)	Koczurkiewicz et al., 2013
	U.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> desglucoanagalloside B (22), anagallosaponin IV (23)	Podolak et al., 2013a
<i>L. clethroides</i> Duby	U.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-[α-L- rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D- glucopyranosyl-(1→4)-]-α-L- arabinopyranosyl-protoprimulagenin A (45), lysikokianoside 1 (44)	Podolak et al., 2013a
	*/EtOH	<b>Megastigmane:</b> (3S,5R,6R,7E,9S)-megastigman-7-ene- 3,5,6,9-tetrol 3-O-β-D-glucopyranoside (50)	Liang et al., 2015b
<i>L. ephemerum</i> L.	U.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> anagallisin C (22), anagallosaponin IV (23)	Podolak et al., 2013a
<i>L. foenum- graecum</i> Hance	A.p./70%Me <sub>2</sub> CO	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> foenumoside A (7), foenumoside B (8), foenumoside C (9), foenumoside D (10), foenumoside E (11)	Shen et al., 2005

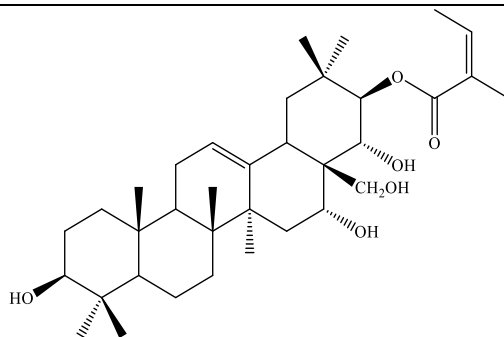
	A.p./70%EtOH	<b>Triterpene (Oleane type):</b> 21-O-angeloylbarringtonenol C (1) <b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> lysimachiagenoside A (15)	Li et al., 2009b
	A.p./70%EtOH	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> lysimachiagenoside C (16), lysimachiagenoside D (17)	Li et al., 2009c
	A.p./70%EtOH	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> lysimachiagenoside E (18), lysimachiagenoside F (19)	Li et al., 2010
	A.p./95%EtOH	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> foegraecumoside A (34), foegraecumoside B (35), foegraecumoside C (36), foegraecumoside D (37), foegraecumoside E (38), foegraecumoside F (4), foegraecumoside G (5), foegraecumoside H (6), foegraecumoside I (47), foegraecumoside J (48), foegraecumoside K (49), lysichriside A (43), ardisiacrispin B (25), ardisiacrispin A (24), cyclaminorin (32), 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ - D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -L- arabinopyranosyl-cyclamiretin A (33), ardisimamilloside A (28), ardisimamilloside B (29), ardisimamilloside H (31)	Dai et al., 2017
<i>L. fortunei</i> Maxim	A.p./95%EtOH	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> fortunoside A (39), fortunoside B (40), fortunoside C (41), fortunoside D (42), fortunoside E (12), fortunoside F (13), 3 $\beta$ - { $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-	Zhang et al., 2018

		glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranosyloxy}-13β,28-epoxy-16α-hydroxyoleanane ( <b>45</b> ), lysikokianoside 1 ( <b>44</b> ), ardisianoside C ( <b>26</b> ), ardisimamiloside E ( <b>30</b> ), 3β- {α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranosyloxy}-16α,28-dihydroxyolean-12-ene ( <b>20</b> ), candidoside ( <b>2</b> )	
<i>L. nummularia</i> L.	U.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> ardisiacrispin A ( <b>24</b> )	Podolak et al., 2013a
<i>L. patungensis</i> Hand.- Mazz.	W.p./95%EtOH	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> ardisiacrispin A ( <b>24</b> )	Huang et al., 2007
<i>L. punctata</i> L.	U.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> ardisiacrispin A ( <b>24</b> )	Podolak et al., 2013a
<i>L. sikokiana</i> Miq.	A.p./MeOH	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> lysikokianoside 1 ( <b>44</b> )	Kohda et al., 1989
<i>L. thyriflora</i> L.	U.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> ardisiacrispin A ( <b>24</b> )	Podolak et al., 2007
	U.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> ardisicrenoside B ( <b>27</b> ), cyclaminorin ( <b>32</b> )	Podolak et al., 2013a
	U.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>Triterpene Saponins (Oleane type):</b> thyriloside A ( <b>21</b> ), davuricoside L ( <b>3</b> )	Podolak et al., 2013b

\*Chinese language, A.p.: Aerial parts, U.p.: Underground parts, W.p.: Whole plant

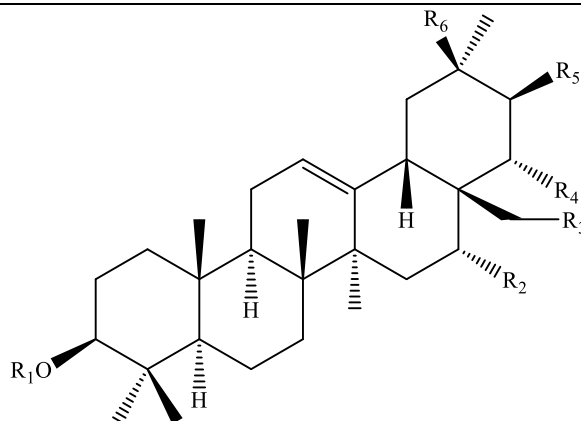
<sup>#</sup> Η δρόγη αρχικά απολιπάνθηκε με διχλωρομεθάνιο.

**Πίνακας Α.5.2β. Χημική δομή τριτερπενίου**



(1)

**Πίνακας Α.5.2γ. Χημικές δομές τριτερπενικών σαπωνινών τύπου ολεανίου**



Oleanane type	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
candidoside (2)	β-D-xylopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	OH	OAc	OH	OAc	CH <sub>3</sub>
davuricoside L (3)	β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	OH	OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -O-β-D-glucopyranoside

foegraecumoside F (4)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OH	OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CHO
foegraecumoside G (5)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-6-acetylglucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OH	OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	COOH
foegraecumoside H (6)	$\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OAc	OAc	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OAc
foenumoside A (7)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OH	OH	angelate	angelate	CH <sub>3</sub>
foenumoside B (8)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OH	OAc	OH	angelate	CH <sub>3</sub>

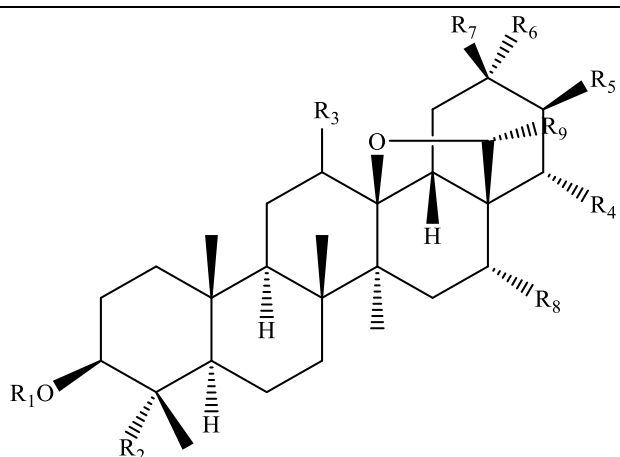
foenumoside C (9)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→2)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→4)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OAc	OH	OH	angelate	CH <sub>3</sub>
foenumoside D (10)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→2)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→4)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OH	OH	angelate	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
foenumoside E (11)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→2)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→4)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OH	O- $\beta$ -D-glucopyranoside	angelate	angelate	CH <sub>3</sub>
fortunoside E (12)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→4)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OAc	OH	OH	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
fortunoside F (13)	$\beta$ -D-xylopyranosyl-(1→2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→4)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OH	OAc	OH	OAc	CH <sub>3</sub>

lysichriside B (14)	$\beta$ -D-xylopyranosyl-(1→2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→4)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OH	OH	OH	OH	CH <sub>3</sub>
lysimachiagenoside A (15)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl (1→2)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl (1→4)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OH	OH	OH	OH	CH <sub>3</sub>
lysimachiagenoside C (16) *	$\beta$ -D-glucopyranosyl (1→4)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1→2)[ $\beta$ -D-glucopyranosyl(1→4)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OAc	angelate	$\beta$ -D-glucopyranoside	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
lysimachiagenoside D (17) *	$\beta$ -D-glucopyranosyl (1→4)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1→2)[ $\beta$ -D-glucopyranosyl(1→4)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OAc	angelate	H <sub>2</sub>	$\beta$ -D-glucopyranoside	CH <sub>3</sub>
lysimachiagenoside E (18) *	$\beta$ -D-glucopyranosyl (1→6)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1→2)[ $\beta$ -D-glucopyranosyl(1→4)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OAc	OH	$\beta$ -D-glucopyranoside	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>

lysimachiagenoside F (19) *	$\beta$ -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D- glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)[ $\beta$ - -D- glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	OAc	OH	$\beta$ -D-6- acetyl- glucopyr- anoside	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
3 $\beta$ -{ $\alpha$ -L- rhamnopyranosyl- (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D- glucopyranosyl- (1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D- glucopyranosyl- (1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L- arabinopyranosyloxy} -16 $\alpha$ ,28- dihydroxyolean-12- ene (20)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl- (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D- glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- [ $\beta$ -D-glucopyranosyl- (1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L- arabinopyranoside	OH	OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
thyrziloside A (21)	$\beta$ -D-glucopyranosyl- (1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D- glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- ]- $\alpha$ -L- arabinopyranoside	OH	OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -O- $\beta$ -D-6- acetyl- glucopyr- anoside

\* Διαφορετική αλληλουχία σακχάρων στο κείμενο και στην σχεδιασμένη δομή των άρθρων

Πίνακας Α.5.2δ. Χημικές δομές τριτερπενικών σαπωνινών τύπου ολεανίου με εποξειδικό δακτύλιο

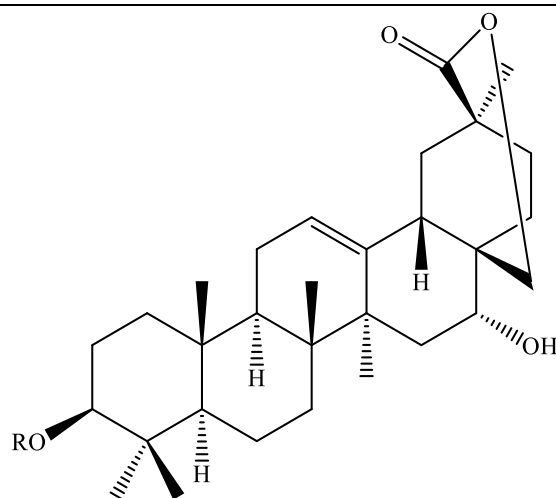


Oleane type with epoxy ring	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>
anagallisin C (22)	β-D-xylopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>2</sub> OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	H <sub>2</sub>
anagallosaponin IV (23)	β-D-xylopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	OAc	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	H <sub>2</sub>
ardisiacrispin A (24)	β-D-xylopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	OH	H <sub>2</sub>
ardisiacrispin B (25)	α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	OH	H <sub>2</sub>
ardisianoside C (26)	α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	H <sub>2</sub>
ardisicrenoside B (27)	β-D-xylopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	OH	H <sub>2</sub>
ardisimamilloside A (28)	α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	OH	OH
ardisimamilloside B (29)	α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	=O	H <sub>2</sub>
ardisimamilloside E (30)	α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	OH	H <sub>2</sub>

	[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside									
ardisimamilloside H (31)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	=O	H <sub>2</sub>	
cyclaminorin (32)	$\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	OH	H <sub>2</sub>	
3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl-cyclamiretin A (33)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	OH	H <sub>2</sub>	
foegraecumoside A (34)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-6-acetyl-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	OH	H <sub>2</sub>	
foegraecumoside B (35)	$\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-6-acetyl-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	OH	H <sub>2</sub>	
foegraecumoside C (36)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	OH	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	OH	H <sub>2</sub>	
foegraecumoside D (37)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	$\alpha$ -OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	OH	H <sub>2</sub>	
foegraecumoside E (38)	$\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OAc	OAc	H <sub>2</sub>	
fortunoside A (39)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	$\beta$ -OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	H <sub>2</sub>	
fortunoside B (40)	$\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	$\beta$ -OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	H <sub>2</sub>	
fortunoside C (41)	$\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -	CH <sub>3</sub>	$\alpha$ -OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	H <sub>2</sub>	

	D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside								
fortunoside D (42)	α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	H <sub>2</sub>
lysichriside A (43)	β-D-xylopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-6-acetyl-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	OH	H <sub>2</sub>
lysikokianoside 1 (44)	β-D-xylopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	H <sub>2</sub>
3β- {α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranosyl oxy}-13β,28-epoxy-16α-hydroxyoleanane (45)	α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	H <sub>2</sub>
primulanin (46)	β-D-xylopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-α-L-arabinopyranoside	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	OH	H <sub>2</sub>

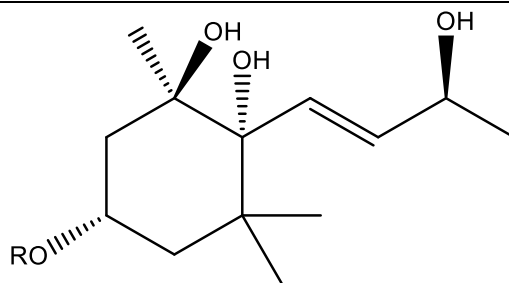
**Πίνακας Α.5.2ε. Χημικές δομές άλλων τριτερπενικών σαπωνινών τύπου ολεανίου**



**R**

foegraecumoside I (47)	$\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-6-acetyl-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside
foegraecumoside J (48)	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinopyranoside
foegraecumoside K (49)	$\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranoside

**Πίνακας Α.5.2στ. Χημική δομή μεγαστιγμανίου**



R= $\beta$ -D-glucopyranoside (50)

### A.5.3. Φυτοστερόλες

Φυτοστερόλες έχουν απομονωθεί από εκχυλίσματα υπέργειων τμημάτων αλλά και ολόκληρου φυτού από 3 είδη (Πίνακας A.5.3α). Οι χημικές δομές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα A.5.3β.

Πίνακας A.5.3α. Φυτοστερόλες			
Species	Plant Material/Extract	Substances	References
<i>L. fordiana</i> Oliv.	W.p./95%EtOH	<b>Phytosterols:</b> stigmasterol (3)	Huang & Yang, 2004
<i>L. japonica</i> Thunb.	A.p./MeOH	<b>Phytosterols:</b> β-sitosterol (1), β-sitosterol-β-D-glucoside (2)	Arisawa et al., 1989
<i>L. patungensis</i> Hand.-Mazz.	W.p./95%EtOH	<b>Phytosterols:</b> stigmasterol (3)	Huang et al., 2007

A.p.: Aerial parts, W.p.: Whole plant

Πίνακας A.5.3β. Χημικές δομές φυτοστερολών		
R=H (1)	R=β-D-glucoside (2)	(3)

#### A.5.4. Φλαβονοειδή

Η κύρια κατηγορία ουσιών που απαντώνται στο γένος *Lysimachia* είναι οι φλαβονόλες καθώς υπάρχει πληθώρα ουσιών σε πολλές μελέτες και σε διάφορα είδη. Γενικά, τα φλαβονοειδή που έχουν απομονωθεί από εκχυλίσματα κυρίως υπέργειων τμημάτων και φύλλων διάφορων ειδών ανήκουν στις υποκατηγορίες των φλαβονών, 3-υδροξυφλαβονών (φλαβονολών), φλαβαν-3-ολών, χαλκονών και διφλαβονοειδών (Πίνακας A.5.4α). Οι χημικές δομές τους παρουσιάζονται στους αντίστοιχους Πίνακες A.5.4β-A.5.4στ.

Πίνακας A.5.4α Φλαβονοειδή			
Species	Plant Material/Extract	Substances	References
<i>L. atropurpurea</i> L.	A.p./EtOH	<b>Flavones:</b> apigenin-7-O-glucoside ( <b>2</b> ), luteolin ( <b>10</b> ) <b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> kaempferol ( <b>12</b> ), quercetin ( <b>26</b> ), kaempferol 3-O-galactoside ( <b>13</b> )	Ulusoylu et al., 2003
<i>L. baviensis</i> C.M.Hu	A.p./MeOH	<b>Chalcones:</b> bavienside B ( <b>40</b> ), bavienside C ( <b>41</b> )	Hung et al., 2021
<i>L. christinae</i> Hance	W.p./95%EtOH	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> myricetin 3,3'-di- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside ( <b>24</b> ), quercetin 3,3'-di- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside ( <b>34</b> ), quercetin 3-[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-galactopyranoside] ( <b>31</b> ), hyperin ( <b>27</b> ), quercetin 3- $\beta$ -D-glucopyranoside ( <b>28</b> ), kaempferol 3- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside ( <b>15</b> ) <b>Biflavonoids:</b> amentoflavone ( <b>42</b> )	Gao et al., 2013
	A.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> myricetin ( <b>22</b> ), kaempferol ( <b>12</b> ), quercetin ( <b>26</b> )	Tóth et al., 2016

<i>L. ciliata</i> L.	A.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> myricetin ( <b>22</b> ), kaempferol ( <b>12</b> ), quercetin ( <b>26</b> )	Tóth et al., 2016
<i>L. clethroides</i> Duby	A.p./aqueous	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> 3-O-methyl-quercetin-7-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2) glucopyranoside] ( <b>36</b> ), quercetin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside ( <b>28</b> ), kaempferol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside ( <b>14</b> ), kaempferol-3-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside] ( <b>20</b> ) <b>Flavan-3-ols:</b> (-)-epicatechin ( <b>39</b> )	Shin-Kim et al., 1993
	A.p./70%EtOH	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> quercetin-3-O- $\beta$ -D-(6-O-Z-p-coumaroyl)glucopyranoside ( <b>30</b> ), quercetin-3-O- $\beta$ -D-(6-O-E-p-coumaroyl)glucopyranoside ( <b>29</b> ), kaempferol-3-O- $\beta$ -D-(6-O-E-p-coumaroyl)glucopyranoside ( <b>16</b> ), kaempferol-3-O- $\beta$ -D-(6-O-Z-p-coumaroyl)glucopyranoside ( <b>17</b> )	Liang et al., 2015a

	*EtOH	<p><b>Flavones:</b>  apigenin-6-C-<math>\beta</math>-D-xylopyranosyl-8-C-<math>\alpha</math>-L-arabinopyranoside (<b>9</b>), apigenin-6,8-di-C-<math>\alpha</math>-L-arabinopyranoside (<b>3</b>), apigenin-6-C-<math>\alpha</math>-L-arabinopyranosyl-8-C-<math>\beta</math>-D-xylopyranoside (<b>6</b>), apigenin-6,8-di-C-<math>\beta</math>-D-xylopyranoside (<b>4</b>), apigenin-6-C-<math>\beta</math>-L-arabinopyranosyl-8-C-<math>\beta</math>-D-glucopyranoside (<b>7</b>), apigenin-6-C-<math>\alpha</math>-L-arabinopyranosyl-8-C-<math>\beta</math>-D-glucopyranoside (<b>5</b>), apigenin-6-C-<math>\beta</math>-D-glucopyranosyl-8-C-<math>\alpha</math>-L-arabinopyranoside (<b>8</b>)</p> <p><b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b>  kaempferol (<b>12</b>), quercetin (<b>26</b>)</p>	Liang et al., 2015b
	A.p./MeOH <sup>#</sup>	<p><b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b>  myricetin (<b>22</b>), kaempferol (<b>12</b>), quercetin (<b>26</b>)</p>	Tóth et al., 2016
	L.&F./MeOH	<p><b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b>  isoquercetin (<b>28</b>), astragalins (<b>14</b>), quercetin (<b>26</b>), kaempferol (<b>12</b>)</p>	Wei et al., 2017
<i>L. fordiana</i> Oliv.	W.p./95%EtOH	<p><b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b>  rutin (<b>32</b>)</p>	Huang & Yang, 2004
	L./EtOH	<p><b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b>  quercetin (<b>26</b>)</p>	Huang et al., 2008
<i>L. fortunei</i> Maxim	W.p./MeOH	<p><b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b>  trifolin (<b>13</b>), hyperin (<b>27</b>), isorhamnetin 3-galactoside (<b>35</b>), rutin (<b>32</b>), quercetin 3-rhamnosyl(1<math>\rightarrow</math>2)galactoside (<b>31</b>), isorhamnetin 3-robinobioside (<b>37</b>), mauritianin (<b>21</b>), quercetin 3-(2,6-dirhamnopyranosylgalactopyranoside) (<b>33</b>),</p>	Yasukawa et al., 1989

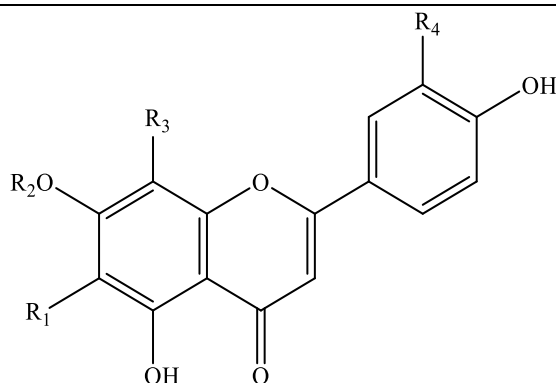
		isorhamnetin 3-(2,6-dirhamnopyranosylgalactopyranoside) ( <b>38</b> )	
<i>L. japonica</i> Thunb.	A.p./MeOH	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> kaempferol ( <b>12</b> ), quercetin ( <b>26</b> )	Arisawa et al., 1989
<i>L. mauritiana</i> Lam.	W.p./MeOH	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> hyperin ( <b>27</b> ), kaempferol-3-O-robinobioside ( <b>19</b> ), kaempferol-3-O- $\alpha$ -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -galactopyranoside ( <b>18</b> ), mauritianin ( <b>21</b> )	Yasukawa & Takido, 1987
<i>L. nummularia</i> L.	n.d./MeOH	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> myricetin-rhamnoside ( <b>23</b> )	Toth et al., 2012
	Herb/MeOH <sup>#</sup>	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> myricetin-hexoside**, myricetin-desoxyhexoside**, quercetin-hexosyl-desoxyhexoside**, quercetin-desoxyhexoside**	Toth et al., 2014
	A.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> myricetin ( <b>22</b> ), kaempferol ( <b>12</b> ), quercetin ( <b>26</b> )	Tóth et al., 2016
<i>L. patungensis</i> Hand.-Mazz.	W.p./95%EtOH	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> isorhamnetin 3- $\beta$ -D-galactopyranoside ( <b>35</b> ), isorhamnetin 3-robinobioside ( <b>37</b> )	Huang et al., 2007
	W.p./95%EtOH	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> myricetin-3,3',5'-tri-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside ( <b>25</b> )	Gao et al., 2016
<i>L. punctata</i> L.	Herb/MeOH <sup>#</sup>	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> myricetin-hexoside**, myricetin-desoxyhexoside**, quercetin-hexoside**, quercetin-pentoside**, quercetin-desoxyhexoside**, quercetin ( <b>26</b> ), kaempferol ( <b>12</b> )	Toth et al., 2014

	A.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> myricetin ( <b>22</b> ), kaempferol ( <b>12</b> ), quercetin ( <b>26</b> )	Tóth et al., 2016
<i>L. vulgaris</i> L.	n.d./MeOH	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> myricetin-hexosyl-desoxyhexoside**, quercetin-hexosyl-di(desoxyhexoside)**, quercetin-hexosyl-desoxyhexoside (rutin) ( <b>32</b> ), kaempferol-hexosyl-desoxyhexoside**	Toth et al., 2012
	Herb/MeOH <sup>#</sup>	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> quercetin-hexosyl-di(desoxyhexoside)**, myricetin-hexosyl-desoxyhexoside**, kaempferol-hexosyl-di(desoxyhexoside**), quercetin-hexoside**, quercetin-hexosyl-desoxyhexoside**, kaempferol-hexosyl-desoxyhexoside**, isorhamnetin-hexosyl-desoxyhexoside**, quercetin ( <b>26</b> ), kaempferol ( <b>12</b> )	Toth et al., 2014
	A.p./MeOH <sup>#</sup>	<b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> myricetin ( <b>22</b> ), kaempferol ( <b>12</b> ), quercetin ( <b>26</b> )	Tóth et al., 2016
	L./MeOH	<b>Flavones:</b> luteolin-7-O-β-D-glucoside ( <b>11</b> ), apigenin ( <b>1</b> ) <b>3-Hydroxyflavones (Flavonols):</b> rutin hydrate ( <b>32</b> ), myricetin ( <b>22</b> ), kaempferol-3-β-D-glucopyranoside ( <b>14</b> ), quercetin ( <b>26</b> )	Yildirim et al., 2017

\*Chinese language, \*\*Structure not defined, A.p.: Aerial parts, F.: Fruit, L.: Leaves, F.: Fruit, n.d.: not defined, W.p.: Whole plant

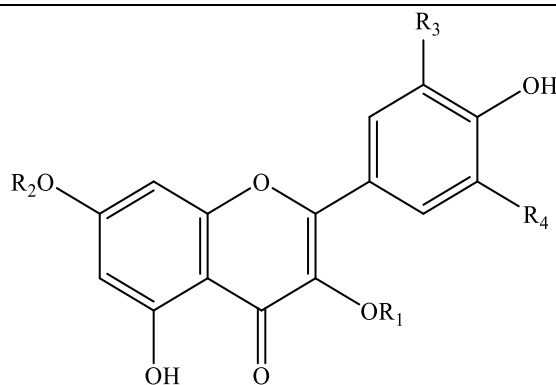
<sup>#</sup> Η δρόγη αρχικά απολιπάνθηκε με διγλωρομεθάνιο.

**Πίνακας Α.5.4β. Χημικές δομές φλαβονών**



<b>FLAVONES</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>4</sub></b>
apigenin (1)	H	H	H	H
apigenin-7-O-glucoside (2)	H	β-D-glucopyranoside	H	H
apigenin-6,8-di-C-arabinoside (3)	α-L-arabinopyranoside	H	α-L-arabinopyranoside	H
apigenin-6,8-di-C-xyloside (4)	β-D-xylopyranoside	H	β-D-xylopyranoside	H
apigenin-6-C-arabinoside-8-C-glucoside (5)	α-L-arabinopyranoside	H	β-D-glucopyranoside	H
apigenin-6-C-arabinoside-8-C-xyloside (6)	α-L-arabinopyranoside	H	β-D-xylopyranoside	H
apigenin-6-C-arabinoside-8-C-glucoside (7)	β-L-arabinopyranoside	H	β-D-glucopyranoside	H
apigenin-6-C-glucoside-8-C-arabinoside (8)	β-D-glucopyranoside	H	α-L-arabinopyranoside	H
apigenin-6-xyloside-8-C-arabinoside (9)	β-D-xylopyranoside	H	α-L-arabinopyranoside	H
luteolin (10)	H	H	H	OH
luteolin-7-O-glucoside (11)	H	β-D-glucopyranoside	H	OH

Πίνακας Α.5.4γ Χημικές δομές 3-υδροξυφλαβονών (φλαβονολών)

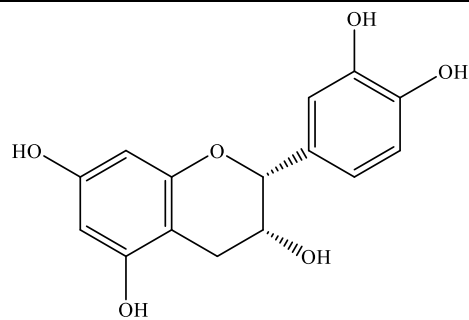


<b>3-HYDROXYFLAVONES (FLAVONOLS)</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>4</sub></b>
kaempferol ( <b>12</b> )	H	H	H	H
kaempferol-3-O-galactoside (trifolin) ( <b>13</b> )	β-D-galactopyranoside	H	H	H
kaempferol-3-O-glucoside (astragalin) ( <b>14</b> )	β-D-glucopyranoside	H	H	H
kaempferol-3-O-rhamnoside (afzelin) ( <b>15</b> )	α-L-rhamnopyranoside	H	H	H
kaempferol-3-O-(6''-O-p-coumaroyl)-glucoside ( <i>trans</i> -tiriloside) ( <b>16</b> )	(6''-E-p-coumaroyl)-β-D-glucopyranoside	H	H	H
kaempferol-3-O-(6''-O-p-coumaroyl)-glucoside ( <b>17</b> )	(6''-Z-p-coumaroyl)-β-D-glucopyranoside	H	H	H
kaempferol-3-O-rhamnopyranosyl-(1→2)-galactoside ( <b>18</b> )	α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-galactopyranoside	H	H	H
kaempferol-3-O-rhamnopyranosyl-(1→6)-galactoside (biorobin) ( <b>19</b> )	α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-D-galactopyranoside	H	H	H

kaempferol-3-O-rhamnopyranosyl-(1→6)-glucoside ( <b>20</b> )	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→6)- $\beta$ -D-glucopyranoside	H	H	H
kaempferol-3-O-(2'',6''-di-rhamnopyranosyl)-galactoside (mauritanin) ( <b>21</b> )	(2'',6''-di-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-galactopyranoside	H	H	H
myricetin ( <b>22</b> )	H	H	OH	OH
myricetin-3-O-rhamnoside (myricitrin) ( <b>23</b> )	$\alpha$ -L-rhamnopyranoside	H	OH	OH
myricetin-3,3'-di-O-rhamnoside ( <b>24</b> )	$\alpha$ -L-rhamnopyranoside	H	O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside	OH
myricetin-3,3',5'-tri-O-rhamnoside ( <b>25</b> )	$\alpha$ -L-rhamnopyranoside	H	O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside	O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside
quercetin ( <b>26</b> )	H	H	OH	H
quercetin-3-O-galactoside (hyperin) ( <b>27</b> )	$\beta$ -D-galactopyranoside	H	OH	H
quercetin-3-O-glucoside (isoquercetin) ( <b>28</b> )	$\beta$ -D-glucopyranoside	H	OH	H
quercetin-3-O-(6''-O-p-coumaroyl)-glucoside ( <b>29</b> )	(6''-E-p-coumaroyl)- $\beta$ -D-glucopyranoside	H	OH	H
quercetin-3-O-(6''-O-p-coumaroyl)-glucoside ( <b>30</b> )	(6''-Z-p-coumaroyl)- $\beta$ -D-glucopyranoside	H	OH	H
quercetin-3-O-rhamnopyranosyl-(1→2)-galactoside ( <b>31</b> )	$\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-	H	OH	H

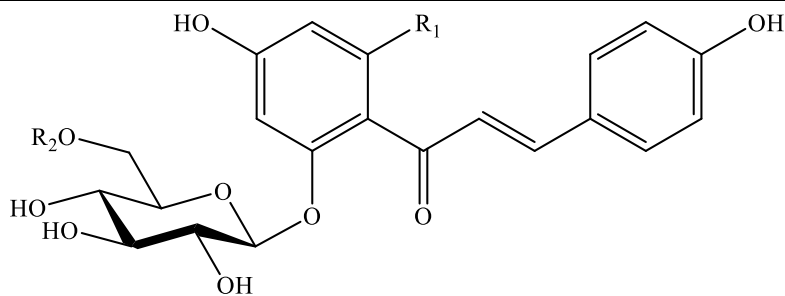
	(1→2)-β-D-galactopyranoside			
quercetin-3-O-rhamnopyranosyl-(1→6)-glucoside (rutin) ( <b>32</b> )	α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside	H	OH	H
quercetin-3-O-(2'',6''-di-rhamnopyranosyl)-galactoside ( <b>33</b> )	(2'',6''-di-α-L-rhamnopyranosyl)-β-D-galactopyranoside	H	OH	H
myricetin-3,3'-di-O-rhamnoside ( <b>34</b> )	α-L-rhamnopyranoside	H	OH	O-α-L-rhamnopyranoside
3'-O-methyl-quercetin-3-O-galactoside (isorhamnetin-3-O-galactoside) ( <b>35</b> )	β-D-galactopyranoside	H	OCH <sub>3</sub>	H
3-O-methyl-quercetin-7-O-rhamnopyranosyl-(1→2)-glucoside ( <b>36</b> )	CH <sub>3</sub>	α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside	OH	H
3'-O-methyl-quercetin-3-O-rhamnopyranosyl-(1→6)-galactoside (isorhamnetin-3-O-robinobioside) ( <b>37</b> )	α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-D-galactopyranoside	H	OCH <sub>3</sub>	H
3'-O-methyl-quercetin-3-O-(2'',6''-di-rhamnopyranosyl)-galactoside (isorhamnetin-3-O-(2'',6''-di-rhamnopyranosyl)-galactoside) ( <b>38</b> )	(2'',6''-di-α-L-rhamnopyranosyl)-β-D-galactopyranoside	H	OCH <sub>3</sub>	H

**Πίνακας Α.5.4δ. Χημική δομή φλαβαν-3-όλης**



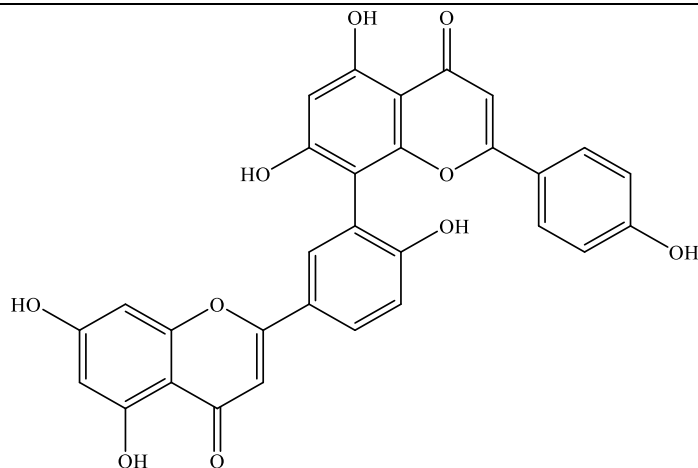
**(-)-epicatechin (39)**

**Πίνακας Α.5.4ε. Χημικές δομές χαλκονών**



<b>CHALCONES</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>
bavienside B (40)	CH <sub>3</sub>	H
bavienside C (41)	CH <sub>3</sub> COOH	isovalerate

**Πίνακας Α.5.4στ. Χημική δομή διφλαβονοειδούς**



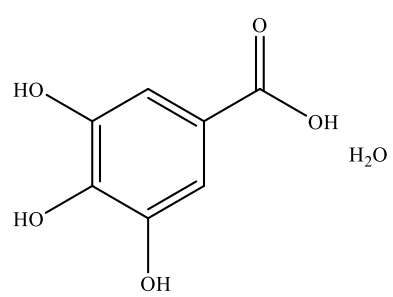
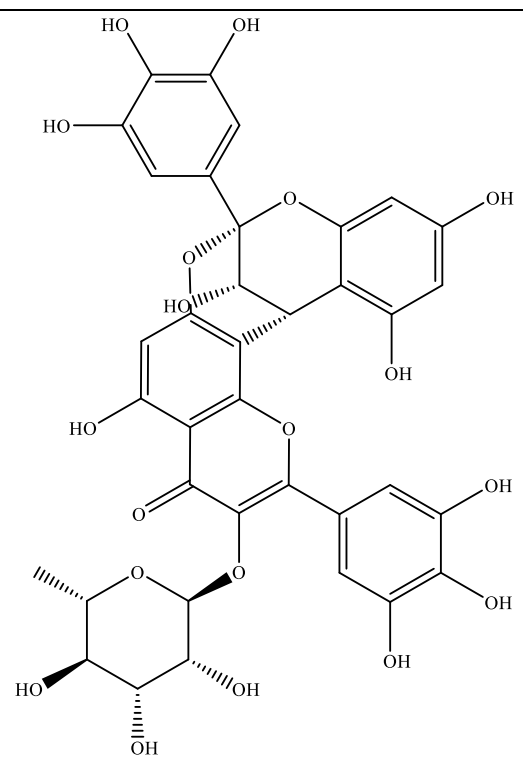
**amentoflavone (42)**

### A.5.5. Ταννίνες

Οι ταννίνες, που έχουν απομονωθεί από εκχυλίσματα υπέργειων τμημάτων και φύλλων διάφορων ειδών ανήκουν στις υδρολύμενες ταννίνες, καθώς και στις συμπυκνωμένες ταννίνες-προανθοκυανιδίνες (Πίνακας A.5.5α). Οι χημικές δομές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα A.5.5β.

Πίνακας A.5.5α. Ταννίνες			
Species	Plant Material/ Extract	Substances	References
<i>L. patungensis</i> Hand.-Mazz.	W.p./95%EtOH	<b>Condensed-Proanthocyanidins:</b> adenodimerin A (2)	Gao et al., 2016
<i>L. vulgaris</i> L.	L./MeOH	<b>Hydrolysable (gallotannins):</b> gallic acid monohydrate (1)	Yildirim et al., 2017

L.: Leaves, W.p.: Whole plant

Πίνακας A.5.5β. Χημικές δομές ταννινών	
 <p>(1)</p>	 <p>(2)</p>

### A.5.6. Φαινολικά οξέα και φαινολικά παράγωγα

Τα φαινολικά οξέα και ορισμένα παράγωγα που έχουν βρεθεί κυρίως σε εκχυλίσματα υπέργειων τμημάτων και φύλλων διάφορων ειδών μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στα υδροξυβενζοϊκά οξέα, υδροξυκιναμικά οξέα, καθώς και σε άλλα φαινολικά παράγωγα (Πίνακας A.5.6α). Οι χημικές δομές τους παρουσιάζονται στους αντίστοιχους Πίνακες A.5.6β-A.5.6δ.

**Πίνακας A.5.6α. Φαινολικά οξέα και φαινολικά παράγωγα**

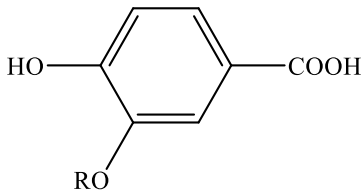
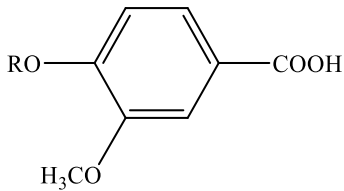
Species	Plant Material/ Extract	Substances	References
<i>L. clethroides</i> Duby	A.p./70%EtOH	<b>Hydroxybenzoic acids:</b> vanillic acid-4-O-β-D-(2-O-E-p-coumaroyl)glucopyranoside (2), protocatechuic acid-3-O-β-D-xylopyranoside (1) <b>Phenolic Derivatives:</b> (methoxycarbonylmethyl)phenyl-4-O-β-D-glucopyranoside (6)	Liang et al., 2013a
<i>L. fordiana</i> Oliv.	L./EtOH	<b>Phenolic Derivatives:</b> fordianol (1)	Huang et al., 2008
<i>L. nummularia</i> L.	Herb/MeOH <sup>#</sup>	<b>Hydroxycinnamic acids:</b> caffeic acid derivative*	Toth et al., 2014
<i>L. patungensis</i> Hand.-Mazz.	W.p./95%EtOH	<b>Hydroxycinnamic acids:</b> grevilloside F (5) <b>Phenolic Derivatives:</b> methyl 3-(2-O-β-D-glucopyranosyl-3-hydroxy-5-methoxyphenyl) propionate (7), 3,5-dihydroxyphenyl-β-D-glucopyranoside (8)	Gao et al., 2016
<i>L. punctata</i> L.	Herb/MeOH <sup>#</sup>	<b>Hydroxycinnamic acids:</b> caffeic acid derivative*	Toth et al., 2014

<i>L. vulgaris</i> L.	Herb/MeOH <sup>#</sup>	<b>Hydroxycinnamic acids:</b> caffeic acid derivative*, chlorogenic acid (4)	Toth et al., 2014
	L./MeOH	<b>Hydroxycinnamic acids:</b> caffeic acid (3)	Yildirim et al., 2017

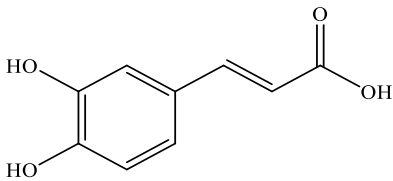
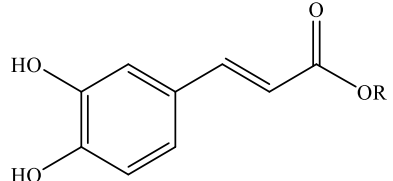
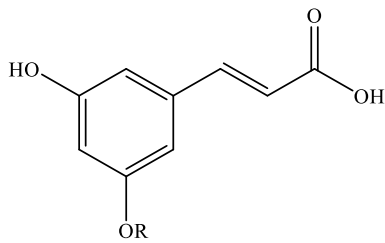
\*Structure not defined, A.p.: Aerial parts, L: Leaves, W.p.: Whole plant

<sup>#</sup> Η δρόγη αρχικά απολιπάνθηκε με διγλωρομεθάνιο.

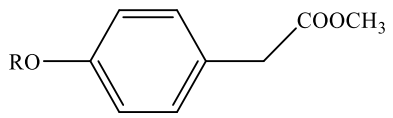
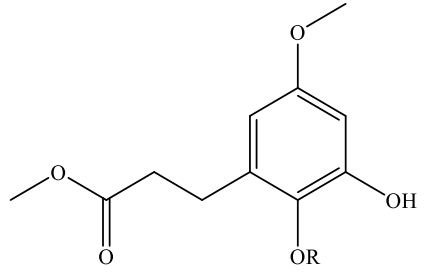
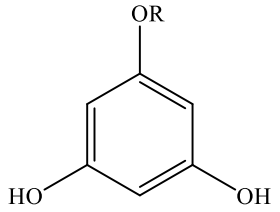
#### Πίνακας Α.5.6β. Χημικές δομές υδροξυβενζοϊκών οξέων

	
R=β-D-xylopyranoside (1)	R=β-D-(2-O-E-p-coumaroyl)glucopyranoside (2)

#### Πίνακας Α.5.6γ. Χημικές δομές υδροξυκινναμικών οξέων

		
(3)	R=quininate (4)	R=β-D-glucopyranoside (5)

#### Πίνακας Α.5.6δ. Χημικές δομές φαινολικών παραγώγων

		
R=β-D-glucopyranoside (6)	R=β-D-glucopyranoside (7)	R=β-D-glucopyranoside (8)

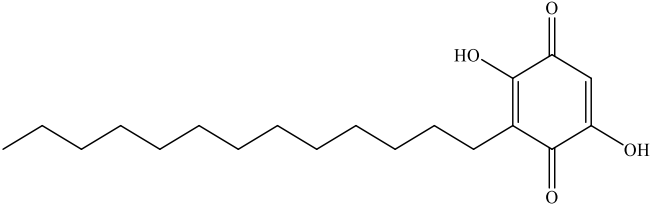
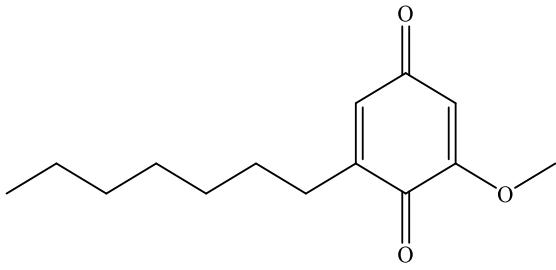
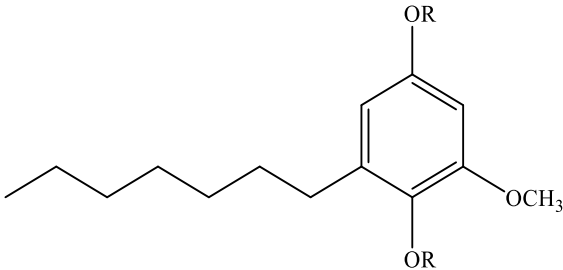
### A.5.7. Βενζοκινόνες και παράγωγα

Ορισμένες βενζοκινόνες έχουν βρεθεί κυρίως στα υπόγεια τμήματα διάφορων φυτών του γένους *Lysimachia* (Πίνακας A.5.7α). Οι χημικές δομές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα A.5.7β.

Πίνακας A.5.7.α. Βενζοκινόνες και παράγωγα			
Species	Plant Material/ Extract	Substances	References
<i>L. barystachys</i> Bunge	*/CHCl <sub>3</sub>	embelin (1), rapanone (2)	Podolak & Strzałka, 2008
<i>L. ciliata</i> L.	*/CHCl <sub>3</sub>	embelin (1)	Podolak & Strzałka, 2008
<i>L. clethroides</i> Duby	*/CHCl <sub>3</sub>	embelin (1)	Podolak & Strzałka, 2008
<i>L. ephemerum</i> Rchb.	*/CHCl <sub>3</sub>	embelin (1), rapanone (2)	Podolak & Strzałka, 2008
<i>L. fordiana</i> Oliv.	W.p./95%EtOH	2-heptyl-6-methoxy-1,4-benzoquinone (3), 2-heptyl-6-methoxy-1,4-hydroquinone-1,4-di-O-β-D-glucopyranoside (4)	Huang & Yang, 2004
<i>L. nummularia</i> L.	*/CHCl <sub>3</sub>	embelin (1)	Podolak & Strzałka, 2008
<i>L. punctata</i> L.	U.p./CHCl <sub>3</sub>	embelin (1)	Podolak et al., 2005
	*/CHCl <sub>3</sub>	embelin (1), rapanone (2)	Podolak & Strzałka, 2008
<i>L. thyriflora</i> L.	*/CHCl <sub>3</sub>	rapanone (2)	Podolak & Strzałka, 2008
<i>L. vulgaris</i> L.	*/CHCl <sub>3</sub>	embelin (1), rapanone (2)	Podolak & Strzałka, 2008

\*Roots or Aerial parts or Whole plant, U.p.: Underground parts, W.p.: Whole plant

**Πίνακας A.5.7β. Χημικές δομές βενζοκινονών & παραγώγων**

	
(1)	(2)
	
(3)	R=β-D-glucopyranoside (4)

#### A.5.8. Άλλες χημικές κατηγορίες

Άλλες χημικές κατηγορίες όπως αλκαλοειδή, αλκυλορεζορκινόλες, κουμαρίνες, στυλβένια, κ.α. έχουν σπανιότερα απομονωθεί από διάφορα τμήματα φυτών του γένους *Lysimachia* (Πίνακας A.5.8α). Οι χημικές δομές τους παρουσιάζονται αντίστοιχα στους Πίνακες A.5.8β-A.5.8στ.

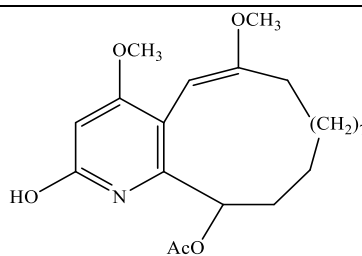
**Πίνακας A.5.8α. Άλλες χημικές κατηγορίες**

Species	Plant Material/ Extract	Substances	References
<i>L. baviensis</i> C.M.Hu	A.p./MeOH	<b>Stilbenes:</b> bavienside A (7)	Hung et al., 2021
<i>L. clethroides</i> Duby	A.p./70%EtOH	<b>Others:</b> malic acid 1-methyl-4-ethyl ester (13), leudrin (14), 2-ethyl-3-methylmale-imide N-β-D- glucopyranoside (15)	Liang et al., 2012

	A.p./70%EtOH	<b>Others (lactones):</b> lysilactone A ( <b>8</b> ), lysilactone B ( <b>9</b> ), lysilactone C ( <b>10</b> )	Liang et al., 2013a
	A.p./70%EtOH	<b>Others:</b> trans-aconitate 5-ethyl ester ( <b>16</b> ), trans- aconitate 6-ethyl ester ( <b>17</b> ), trans- aconitate 1-ethyl ester ( <b>18</b> )	Liang et al., 2013b
	A.p./70%EtOH	<b>Others (lignans):</b> monomethyl 3,3',4,4'-tetrahydroxy-d- truxinate ( <b>11</b> ), dimethyl 3,3',4,4'- tetrahydroxy-d-truxinate ( <b>12</b> )	Liang et al., 2015a
	*	<b>Others:</b> cinchonain Ib ( <b>19</b> ), blumenol A ( <b>20</b> )	Liang et al., 2015b
<i>L. japonica</i> Thunb.	A.p./MeOH	<b>Alkylresorcinols:</b> grevillol ( <b>2</b> ), 6-tridecylresorcylic acid ( <b>3</b> )	Arisawa et al., 1989
<i>L. patungensis</i> Hand.-Mazz.	W.p./95%EtOH	<b>Alkaloids:</b> patungensin ( <b>1</b> )	Huang et al., 2007
	W.p./95%EtOH	<b>Alkylresorcinols:</b> belamcandol B ( <b>4</b> ), 3-methoxy-5- pentadecylphenol ( <b>5</b> )	Gao et al., 2016
<i>L. vulgaris</i> L.	L./MeOH	<b>Coumarins:</b> coumarin ( <b>6</b> )	Yildirim et al., 2017

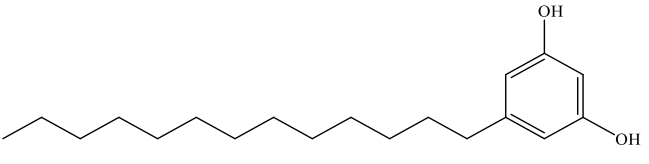
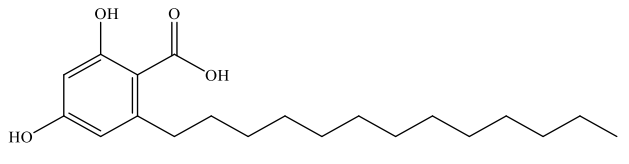
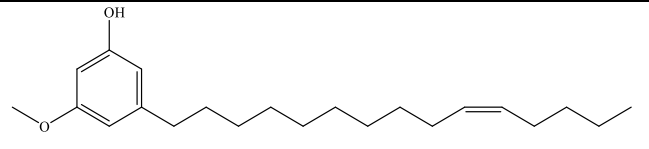
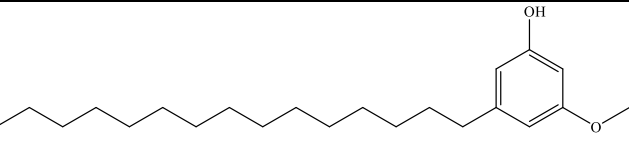
\*Chinese language, A.p.: Aerial parts, L.: Leaves, W.p.: Whole plant

Πίνακας A.5.8β. Χημική δομή αλκαλοειδούς

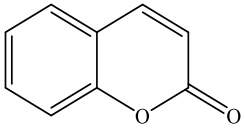


(1)

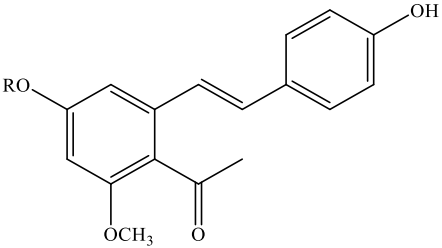
**Πίνακας Α.5.8γ. Χημική δομές αλκυλορεζορκινολών**

	
(2)	(3)
	
(4)	(5)

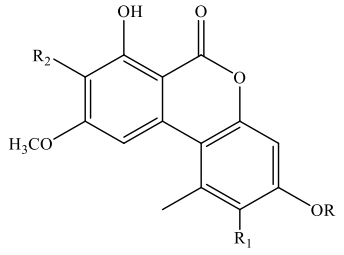
**Πίνακας Α.5.8δ. Χημική δομή κουμαρίνης**

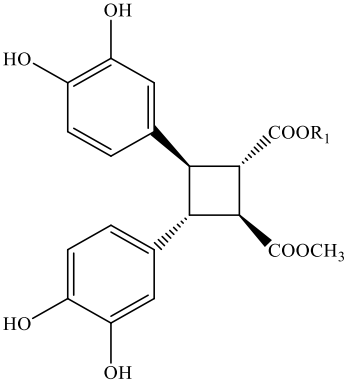
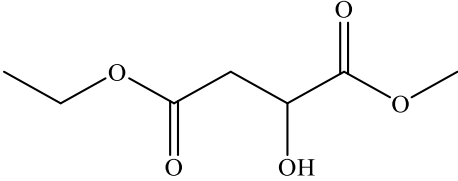
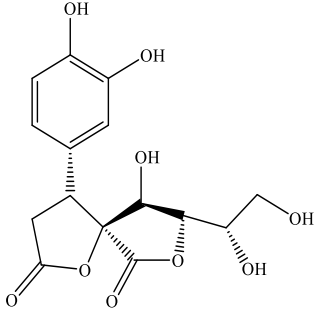
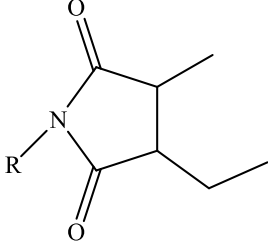
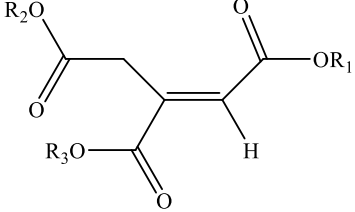
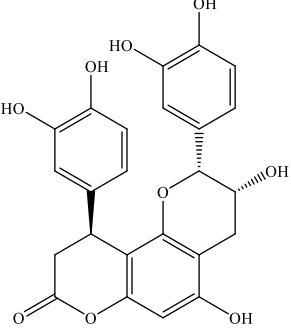
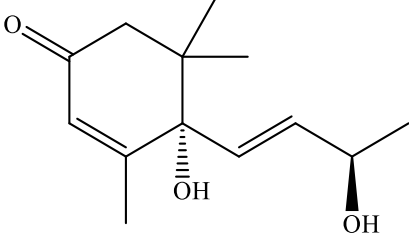

(6)

**Πίνακας Α.5.8ε. Χημική δομή στυλβενίου**


R=α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (7)

**Πίνακας Α.5.8στ. Χημικές δομές υπόλοιπων χημικών ουσιών**


---

<p>R=β-D-glucopyranoside, R<sub>1</sub>=H , R<sub>2</sub>=H (<b>8</b>)</p>	<p>R=β-D-glucopyranoside, R<sub>1</sub>=H , R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub> (<b>9</b>)</p>	<p>R=β-D-glucopyranoside, R<sub>1</sub>=OH , R<sub>2</sub>=H (<b>10</b>)</p>
		
<p>R<sub>1</sub>=H (<b>11</b>)</p>		<p>R<sub>1</sub>= CH<sub>3</sub> (<b>12</b>)</p>
		
<p>(<b>13</b>)</p>	<p>(<b>14</b>)</p>	<p>R=β-D-glucopyranoside (<b>15</b>)</p>
		
<p>R<sub>1</sub>=H , R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=H (<b>16</b>)</p>	<p>R<sub>1</sub>=H , R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (<b>17</b>)</p>	<p>R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> , R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=H (<b>18</b>)</p>
		
<p>(<b>19</b>)</p>	<p>(<b>20</b>)</p>	

## **Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **B.1. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ**

### **B.1.1. Χρωματογραφικές μέθοδοι**

#### **α. Χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας (TLC, Thin Layer Chromatography)**

Αναλυτική χρωματογραφία

- Γέλη οξειδίου του πυριτίου με δείκτη φθορισμού σε φύλλα αλουμινίου 20x20 cm. Πάχος στιβάδας 0.1 mm (Kieselgel F254, Merck, Art. 5554).
- Μικροκρυσταλλική κυτταρίνη χωρίς δείκτη φθορισμού σε φύλλα αλουμινίου 20x20 cm. Πάχος στιβάδας 0.1mm (Merck, Art. 5552).

#### **β. Χρωματογραφία στήλης (CC, Column Chromatography)**

- Γέλη οξειδίου του πυριτίου 60, 230-400 mesh ASTM, για χρωματογραφία στήλης (SDS 2050044).
- Sephadex LH-10, γέλη υδροξυπροπυλωμένης δεξτράνης (Pharmacia Fine Chemicals). Μέγεθος κόκκων: 25-100 μm. Πριν τη χρήση αφήνεται επί 24 ώρες με το διαλύτη έκλουσης ώστε να διογκωθεί.

#### **γ. Χρωματογραφικά αντιδραστήρια**

Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιείται παρατήρηση των χρωματογραφημάτων λεπτής στιβάδας στο υπεριώδες φως σε μήκη κύματος 254 nm και 366 nm. Έπειτα, πραγματοποιείται ο ψεκασμός τους με τα εξής αντιδραστήρια:

- Αντιδραστήριο βανιλίνης:  
Διάλυμα Α: βανιλίνη (Merck, Art. No. S26047841) 5% σε MeOH  
Διάλυμα Β: π. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5% σε MeOH (Stahl, 1969)  
Το αντιδραστήριο προκύπτει έπειτα από ανάμιξη ίσων όγκων των διαλυμάτων Α και Β και το χρωματογράφημα θερμαίνεται για 5min στου 105 °C.
- Αντιδραστήριο Neu (Naturstoff reagent A)  
β-αμινο-αιθυλεστέρας του δι-φαινυλο-βορικού οξέος, διάλυμα 1% σε MeOH

## **B.1.2. Φασματοσκοπικές μέθοδοι**

### **Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)**

Τα φάσματα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ελήφθησαν με τη χρήση των φασματογράφων Bruker DRX 400 (399.95 MHz για  $^1\text{H}$ -NMR και για  $^{13}\text{C}$ -NMR), Bruker AvanceCore (400 MHz για  $^1\text{H}$ -NMR και για  $^{13}\text{C}$ -NMR) και Bruker Avance (500 MHz για  $^1\text{H}$ -NMR και για  $^{13}\text{C}$ -NMR). Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι εξής διαλύτες:  $\text{CDCl}_3$  χωρίς εσωτερικό πρότυπο με σήμα αναφοράς το σήμα του διαλύτη (7.24 ppm για  $^1\text{H}$ -NMR και 77.0 ppm για  $^{13}\text{C}$ -NMR) και  $\text{CD}_3\text{OD}$  (3.31 ppm για  $^1\text{H}$ -NMR και 49.0 ppm για  $^{13}\text{C}$ -NMR).

Οι χημικές μετατοπίσεις εκφράζονται σε  $\delta$  (ppm) και οι σταθερές σύζευξης (J) σε Hertz (Hz).

Χρησιμοποιήθηκαν, επίσης, φάσματα δύο διαστάσεων:

- COSY (Correlation Spectroscopy)
- NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)
- ROESY (Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy)
- HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation)
- HSQC-TOCSY (Heteronuclear Single Quantum Correlation - Total Correlation Spectroscopy)
- HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)

### **Φασματοσκοπία μάζης (MS)**

Τα φάσματα μάζης ελήφθησαν με τη χρήση των φασματογράφου HR-ESI-QTOF-MS (Bruker Maxis Impact) με ιονισμό ηλεκτροψεκασμού σε θετική και αρνητική λειτουργία με τις ακόλουθες παραμέτρους: capillary voltage 2500 V (PI) and 3500 V (NI); end plate offset 500 V; nebulizer pressure 2 bar; drying gas 8 L/min ; and gas temperature 200 °C. The QTOF-MS system was operated in data independent acquisition mode (broadband collision-induced dissociation, bbCID) and recorded spectra over the range of  $m/z$  30–1300, with a scan rate of 2 Hz. A QTOF-MS calibration was performed daily with the manufacturer's solution in the beginning of the sequence and in the beginning of every injection. The instrument provided a typical resolving power (FWHM) between 36,000 and 40,000 at  $m/z$  226.1593, 430.9137, and 702.8636.

### **Ειδική γωνία στροφής [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>**

Οι μετρήσεις έγιναν σε πολωσίμετρο Perkin-Elmer Polarimeter 341 με κυψελίδα μήκους 10 cm. Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα ουσιών σε MeOH.

Η εξάρτηση της ειδικής γωνίας στροφής από το μήκος κύματος ονομάζεται οπτική στροφική διασπορά και θα μπορούσε να μετρηθεί σε διάφορα μήκη κύματος σάρωσης για να δημιουργήσει το λεγόμενο φάσμα οπτικής στροφικής διασποράς (ORD), ιδιαίτερα κατάλληλο για ενώσεις χωρίς χρωμοφόρα στην περιοχή UV-Vis (Pereda-Miranda et al., 2022). Για αυτό, η ειδική γωνία στροφής μετρήθηκε σε διάφορα μήκη κύματος: 589 nm (λυχνία Na), καθώς και 578, 546, 436 και 365 nm (λυχνία Hg).

### **B.1.3. Διαλύτες**

Όλοι οι διαλύτες, με εξαίρεση τη μεθανόλη (MeOH, Panreac ref. 131091.0716), χρησιμοποιήθηκαν κατόπιν αποστάξεως.

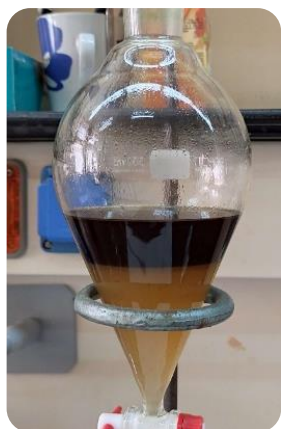
Κατά τη μελέτη αυτή, τα λαμβανόμενα εκχυλίσματα και τα κλάσματα που ελήφθησαν από τις χρωματογραφικές στήλες, εξατμίστηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία (40°C) σε περιστροφική συσκευή αποστάξεως υπό κενό. Όλα τα υπολείμματα και οι ουσίες που απομονώθηκαν διατηρήθηκαν σε ξηραντήρα υπό κενό που περιείχε γέλη πυριτικού οξέος με δείκτη υγρασίας και πεντοξείδιο του φωσφόρου (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Merck, Art 540).

## B.2. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΡΟΓΗΣ

Υπέργεια τμήματα του φυτού *L. atropurpurea* συλλέχθηκαν στην περιοχή Ζαγόρι κοντά στα Ιωάννινα, τον Ιούνιο του 2022. Χρησιμοποιήθηκε λυοφιλοποιημένη δρόγη (33.0g), η οποία υποβλήθηκε σε εκχύλιση μέσω εμβροχής (maceration) ( $3 \times 24\text{h}$ ) με μίγμα διαλυτών αιθανόλης: νερού σε αναλογία 95: 5 (EtOH:H<sub>2</sub>O 95:5, v/v; 400 mL  $\times$  3). Το εκχύλισμα εξατμίστηκε σε χαμηλή θερμοκρασία ( $T= 45^\circ\text{C}$ ) σε περιστροφική συσκευή αποστάξεως υπό κενό (rotary evaporator) και προέκυψε το εκχύλισμα LAE (5.0 g).



Το εκχύλισμα LAE (5.0 g) υποβλήθηκε σε υγρή-υγρή εκχύλιση με προ-κορεσμένο με H<sub>2</sub>O οξικό αιθυλεστέρα (EtOAc, 100 mL  $\times$  3) και ακολούθως με προ-κορεσμένη με H<sub>2</sub>O κ-βουτανόλη (n-BuOH, 100 mL  $\times$  3).



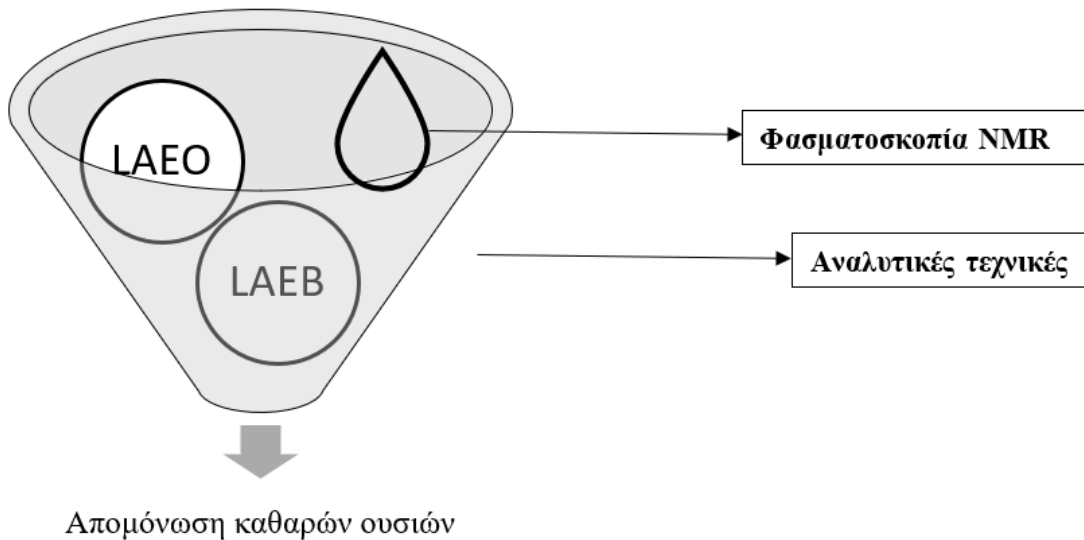
Έπειτα από συμπύκνωση προέκυψαν τα εξής υπολείμματα:

LAEO: 0.9286 g

LAEB: 1.1915 g

LAEW: 1.3830 g

Κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης και σύγκρισης των φασμάτων 1D/2D-NMR, τα αρχικά υπολείμματα LAEB και LAEO επιλέχθηκαν για να μελετηθούν περαιτέρω λόγω του πλούσιου φυτοχημικού προφίλ που παρουσίασαν. Η φυτοχημική μελέτη και η απομόνωση καθαρών ουσιών από τα παραπάνω υπολείμματα έγινε με την χρήση διάφορων αναλυτικών τεχνικών και καθοδηγήθηκε καθ' όλη την διάρκεια από τα φάσματα 1D-NMR των εκάστοτε ληφθέντων κλασμάτων.



## B.3. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ

### B.3.1. Χρωματογραφικός διαχωρισμός του εκχυλίσματος LAEB

Το εκχύλισμα LAEB (1.1915 g) υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία υπό κενό (VLC) πληρωμένη με γέλη οξειδίου του πυριτίου (silica gel) ( $\varnothing$  9cm  $\times$  6cm) και χρησιμοποιήθηκε με μίγμα διαλυτών έκλουσης αυξανόμενης πολικότητας DCM:MeOH. Ελήφθησαν 12 κλάσματα μέσου όγκου 500 mL.

Συνενώσεις	Σύστημα διαλυτών DCM:MeOH	Καθαρό Βάρος (mg)
LAEB_A	100 : 0	30.0
LAEB_B	90 : 10	148.9
LAEB_C	80 : 20	174.2
LAEB_D	70 : 30	271.3
LAEB_E	60 : 40	221.6
LAEB_F	50 : 50	57.2
LAEB_G	40 : 60	25.9
LAEB_H	30 : 70	17.4
LAEB_I	20 : 80	12.0
LAEB_J	10 : 90	10.0
LAEB_K	0 : 100	9.8
LAEB_L	100% H <sub>2</sub> O	34.2
	<b>Σύνολο (g)</b>	<b>1.0125</b>



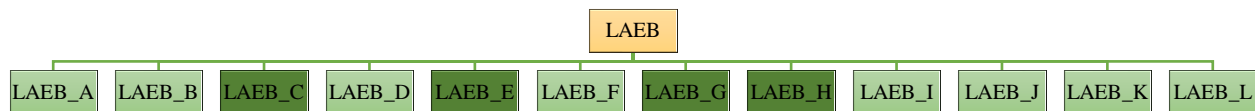
Σύστημα διαλυτών ανάπτυξης χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC) επί γέλης οξειδίου του πυριτίου:

- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (8.5: 1.5: 0.15) για τα κλάσματα LAEB\_A→LAEB\_D
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (7.0: 3.0: 0.30) για τα κλάσματα LAEB\_C→LAEB\_E
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (6.0: 4.0: 0.40) για τα κλάσματα LAEB\_E→LAEB\_L

Σύστημα διαλυτών ανάπτυξης χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC) επί μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης (cellulose):

- AcOH 30% για τα κλάσματα LAEB\_C→LAEB\_L

Κατόπιν συμπύκνωσης και ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) επί γέλης οξειδίου του πυριτίου (silica gel) και επί μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης (cellulose), αλλά και με την λήψη φασμάτων 1D/2D - NMR, τα κλάσματα LAEB\_C, LAEB\_E, LAEB\_G' (G&H) αποτέλεσαν αντικείμενο περαιτέρω μελέτης.



### Κλάσμα LAEB\_C (172.4 mg)

Το κλάσμα LAEB\_C (172.4 mg) υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία στήλης πληρωμένη με γέλη οξειδίου του πυριτίου ( $\emptyset$  2cm  $\times$  14cm) με μίγμα διαλυτών έκλουσης αυξανόμενης πολικότητας DCM:MeOH:H<sub>2</sub>O. Ελήφθησαν 59 κλάσματα μέσου όγκου 11 mL.

Κλάσματα	Σύστημα
1	99 : 01 : 0.1
2	97 : 03 : 0.3
3	95 : 05 : 0.5
4→11	93 : 07 : 0.7
12→14	90 : 10 : 1.0
15→17	88 : 12 : 1.2
18→22	85 : 15 : 1.5
23→26	83 : 17 : 1.7
27→35	80 : 20 : 2.0
36→44	78 : 22 : 2.2
45→46	75 : 25 : 2.5
47	70 : 30 : 3.0
48→54	65 : 35 : 3.5
55→57	60 : 40 : 4
58	50 : 50 : 5
59	100% MeOH

Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (9.7: 0.3: 0.03) για τα κλάσματα 1-4
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (9.3: 0.7: 0.07) για τα κλάσματα 4-13
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (8.8: 1.2: 0.12) για τα κλάσματα 12-18
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (8.2: 1.8: 0.18) για τα κλάσματα 17-26
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (8.0: 2.0: 0.20) για τα κλάσματα 26-35
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (7.8: 2.2: 0.22) για τα κλάσματα 35-44
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (6.8: 3.2: 0.32) για τα κλάσματα 44-58

Πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες συνενώσεις:

Συνενώσεις	Κλάσματα	Καθαρό Βάρος (mg)
LAEB_CA	1→4	2.1
LAEB_CB	5→7	12.8
LAEB_CC	8	2.3
LAEB_CD	9→11	3.6
LAEB_CE	12→13	11.1
LAEB_CF	14→20	18.8
LAEB_CG	21→23	19.4
LAEB_CH	24→25	18.2
LAEB_CI	26→29	6.4
LAEB_CJ	30→33	11.4
LAEB_CK	34→36	8.6
LAEB_CL	37→39	14.7
LAEB_CM	40	3.1
LAEB_CN	41→43	12.1
LAEB_CO	44	1.4
LAEB_CP	45→48	8.3
LAEB_CR	49→59	10.0
	<b>Σύνολο</b>	<b>164.3</b>



Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο, τα κλάσματα LAEB\_CL, LAEB\_CM και LAEB\_CN ταυτοποιήθηκαν ως **μυρσινοσίδης Β (2,4-διυδροξυ-6-μεθυλοφαινυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης)** (ουσία **8**).

### Κλάσμα LAEB\_E (221.6 mg)

Το κλάσμα LAEB\_E (221.6 mg) υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία στήλης πληρωμένη με γέλη οξειδίου του πυριτίου ( $\emptyset$  2cm  $\times$  15cm) με μίγμα διαλυτών έκλουσης αυξανόμενης πολικότητας DCM:MeOH:H<sub>2</sub>O. Ελήφθησαν 55 κλάσματα μέσου όγκου 17 mL.

Κλάσματα	Σύστημα
1	99 : 01 : 0.1
2	97 : 03 : 0.3
3→4	95 : 05 : 0.5
5→6	93 : 07 : 0.7
7	91 : 09 : 0.9
8→9	89 : 11 : 1.1
10	88 : 12 : 1.2
11→15	86 : 14 : 1.4
16→18	84 : 16 : 1.6
19→23	82 : 18 : 1.8
24→26	80 : 20 : 2.0
27→31	79 : 21 : 2.1
32→38	78 : 22 : 2.2
39→41	76 : 24 : 2.4
42→44	74 : 26 : 2.6
45→48	72 : 28 : 2.8
49→50	70 : 30 : 3.0
51	65 : 35 : 3.5
52	60 : 40 : 4.0
53→54	50 : 50 : 5.0
55	100% MeOH

Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (9.4: 0.6: 0.06) για τα κλάσματα 1-10
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (8.4: 1.6: 0.16) για τα κλάσματα 11-20
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (8.1: 1.9: 0.19) για τα κλάσματα 21-30
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (6.0: 4.0: 0.40) για τα κλάσματα 30-39
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (7.0: 3.0: 0.30) για τα κλάσματα 39-48
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (7.0: 3.5: 0.30) για τα κλάσματα 48-51
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (5.0: 5.0: 0.50) για τα κλάσματα 51-55

Πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες συνενώσεις:

Συνενώσεις	Κλάσματα	Καθαρό Βάρος (mg)
LAEB_EA	1→15	2.6
LAEB_EB	16→17	1.7
LAEB_EC	18→20	1.3
LAEB_ED	21→23	2.1
LAEB_EE	24→27	6.1
LAEB_EF	28→30	3.6
LAEB_EG	31→32	2.6
LAEB_EH	33→39	28.8
LAEB_EI	40→43	26.7
LAEB_EJ	44→45	35.0
LAEB_EK	46→47	6.3
LAEB_EL	48	2.8
LAEB_EM	49	13.2
LAEB_EN	50	5.2
LAEB_EO	51	30.9
LAEB_EP	52	3.4
LAEB_EQ	53→55	4.3
	<b>Σύνολο</b>	<b>174.0</b>



Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο, το κλάσμα LAEB\_ED ταυτοποιήθηκε ως **καμποφερόλη (3,5,7,4'-τετραϋδροξυφλαβόνη)** (ουσία 4), ενώ το κλάσμα LAEB\_EF ταυτοποιήθηκε ως **τριφολίνη (καμποφερολο-3-O-β-D-γαλακτοσίδης)** (ουσία 5).

### Κλάσμα LAEB\_EJ' (41.3 mg)

Τα κλάσματα LAEB\_EJ (35.0 mg) και LAEB\_EK (6.3 mg) συνενώθηκαν στο κλάσμα LAEB\_EJ' (41.3 mg) το οποίο υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία στήλης πληρωμένη με Sephadex LH\_20 ( $\varnothing$  2cm  $\times$  15cm) με 100% MeOH (ισοκρατική έκλουση). Ελήφθησαν 19 κλάσματα μέσου όγκου 8 mL.

Κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου πυριτίου, με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (7.0: 3.2: 0.32) πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις:

Συνενώσεις	Κλάσματα	Καθαρό Βάρος (mg)
LAEB_EJ'A	1	7.0
LAEB_EJ'B	2	17.4
LAEB_EJ'C	3→6	7.4
LAEB_EJ'D	7	0.3
LAEB_EJ'E	8	0.1
LAEB_EJ'F	9→12	0.2
LAEB_EJ'G	13→15	0.3
LAEB_EJ'H	16→19	0.1
	<b>Σύνολο</b>	<b>32.8</b>



Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο, το κλάσμα LAEB\_EJ'A ταυτοποιήθηκε ως **στραλυσσαπωνίνη Β** (ουσία 2), ενώ το κλάσμα LAEB\_EJ'B ταυτοποιήθηκε ως **στραλυσσαπωνίνη Γ** (ουσία 3).

### Κλάσμα LAEB\_EO (30.9 mg)

Το κλάσμα LAEB\_EO (30.9 mg) υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία στήλης πληρωμένη με Sephadex LH<sub>20</sub> (Ø 2cm × 15cm) 100% MeOH (ισοκρατική έκλουση). Ελήφθησαν 15 κλάσματα μέσου όγκου 6 mL.

Κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου πυριτίου, με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (6.4: 3.8: 0.36) πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις:

Συνενώσεις	Κλάσματα	Καθαρό Βάρος (mg)
LAEB_EOA	1	0.9
LAEB_EOB	2→3	1.9
LAEB_EOC	4→5	19.0
LAEB_EOD	6→7	0.6
LAEB_EOE	8→9	0.3
LAEB_EOF	10→15	0.6
	<b>Σύνολο</b>	<b>23.3</b>



Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο, το κλάσμα LAEB\_EOB ταυτοποιήθηκε ως **στραλυσαπωνίνη Γ** (ουσία **3**), ενώ το κλάσμα LAEB\_EOD ταυτοποιήθηκε ως **μανγκασλίνη** [κερκετινο-3-O-(2'',6''-δι-O-α-L-ραμνοπυρανοσυλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (ουσία **6**).

### Κλάσμα LAEB\_EI (26.7 mg)

Το κλάσμα LAEB\_EI (26.7 mg) διαλύθηκε σε μεθανόλη και υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία στήλης πληρωμένη με Sephadex LH\_20 ( $\varnothing$  1cm  $\times$  18cm) με 100% MeOH (ισοκρατική έκλουση). Ελήφθησαν 15 κλάσματα μέσου όγκου 4 mL.

Κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου πυριτίου, με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (7.2: 3.2: 0.28) πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις:

Συνενώσεις	Κλάσματα	Καθαρό Βάρος (mg)
LAEB_EIA	1	2.5
LAEB_EIB	2	4.3
LAEB_EIC	3→5	8.3
LAEB_EID	6→7	1.6
LAEB_EIE	8	1.9
LAEB{EIF	9→10	1.0
LAEB_EIG	11→15	0.6
	<b>Σύνολο</b>	<b>20.2</b>



Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο, το κλάσμα LAEB\_EIB ταυτοποιήθηκε ως **στραλυσαπωνίνη Α** (ουσία **1**).

### Κλάσμα LAEB\_G' (37.6 mg)

Τα κλάσματα LAEB\_G (19.4 mg) και LAEB\_H (18.2 mg) συνενώθηκαν στο κλάσμα LAEB\_G' (37.6 mg) το οποίο υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία στήλης πληρωμένη με Sephadex LH\_20 ( $\varnothing$  1cm  $\times$  18cm) με 100% MeOH (ισοκρατική έκλουση).. Ελήφθησαν 19 κλάσματα μέσου όγκου 5 mL.

Κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου πυριτίου, με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (5.2: 5.3: 0.48) πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις:

Συνενώσεις	Κλάσματα	Καθαρό Βάρος (mg)
LAEB_G'A	1	0.1
LAEB_G'B	2	3.0
LAEB_G'C	3→4	6.3
LAEB_G'D	5→7	4.2
LAEB_G'E	8	0.5
LAEB_G'F	9	0.4
LAEB_G'G	10→13	3.1
LAEB_G'H	14→19	0.7
	<b>Σύνολο</b>	<b>18.3</b>



Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο, το κλάσμα LAEB\_G'D ταυτοποιήθηκε ως **ρουτίνη** (κερκετινο-3-O-β-D-ρουτινοσίδης) (ουσία 7).

### B.3.2. Χρωματογραφικός διαχωρισμός και φασματοσκοπική μελέτη του εκχυλίσματος LAEO

Το εκχύλισμα LAEO (0.9286 g) υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία υπό κενό (VLC) πληρωμένη με γέλη οξειδίου του πυριτίου ( $\varnothing$  9cm  $\times$  6cm) με μίγμα διαλυτών έκλυσης αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν 11 κλάσματα μέσου όγκου 500 mL.

Συνενώσεις	Σύστημα διαλυτών DCM:MeOH	Καθαρό Βάρος (mg)
LAEO_A	100 : 0	89.6
LAEO_B	90 : 10	332.9
LAEO_C	80 : 20	72.6
LAEO_D	70 : 30	90.6
LAEO_E	60 : 40	76.0
LAEO_F	50 : 50	57.3
LAEO_G	40 : 60	28.6
LAEO_H	30 : 70	14.8
LAEO_I	20 : 80	10.1
LAEO_J	10 : 90	9.3
LAEO_K	0 : 100	8.1
	<b>Σύνολο (g)</b>	<b>0.7899</b>



Κατόπιν συμπύκνωσης και ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) επί γέλης οξειδίου του πυριτίου, τα κλάσματα LAEO\_D, LAEO\_E και LAEO\_F παρουσίασαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ωστόσο, μετά την λήψη φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$ , τα κλάσματα αυτά δεν μελετήθηκαν περαιτέρω καθώς εμφάνισαν παρόμοια χημική σύσταση με το LAEB (Πίνακας B.3.2.1).

Σύστημα διαλυτών ανάπτυξης χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) επί γέλης οξειδίου του πυριτίου:

- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (7.5: 3.0: 0.25) για τα κλάσματα LAEB\_A→LAEB\_E
- DCM: MeOH: H<sub>2</sub>O (6.5: 4.0: 0.35) για τα κλάσματα LAEB\_E→LAEB\_K

Επιπλέον, έγινε σύγκριση των φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR που αφορούν τα κλάσματα:

- LAEB\_D/ LAEO\_D,

- LAEB\_E/ LAEO\_E,

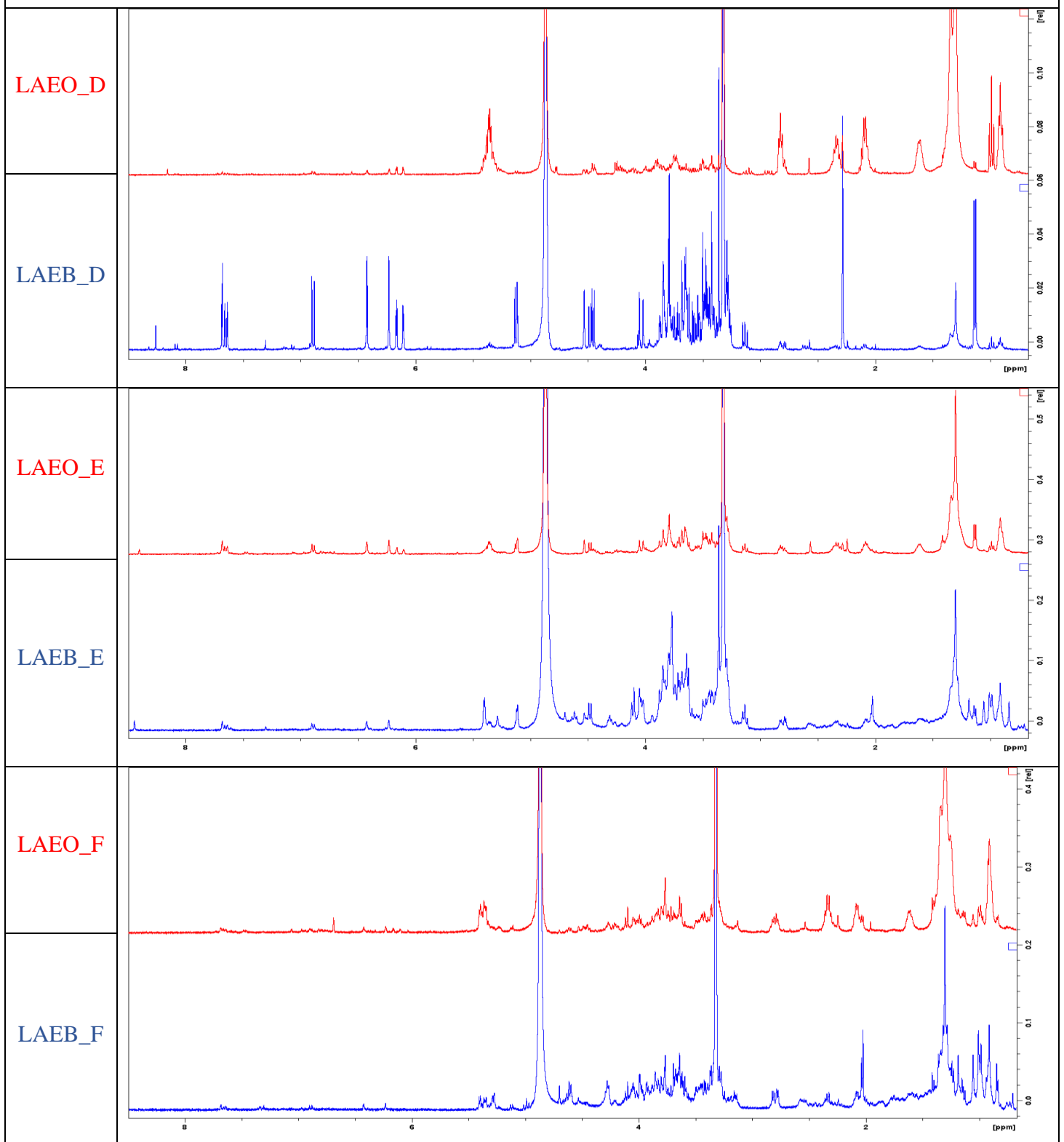
- LAEB\_F/ LAEO\_F,

καθώς και με τα φάσματα των καθαρών απομονωμένων ουσιών.

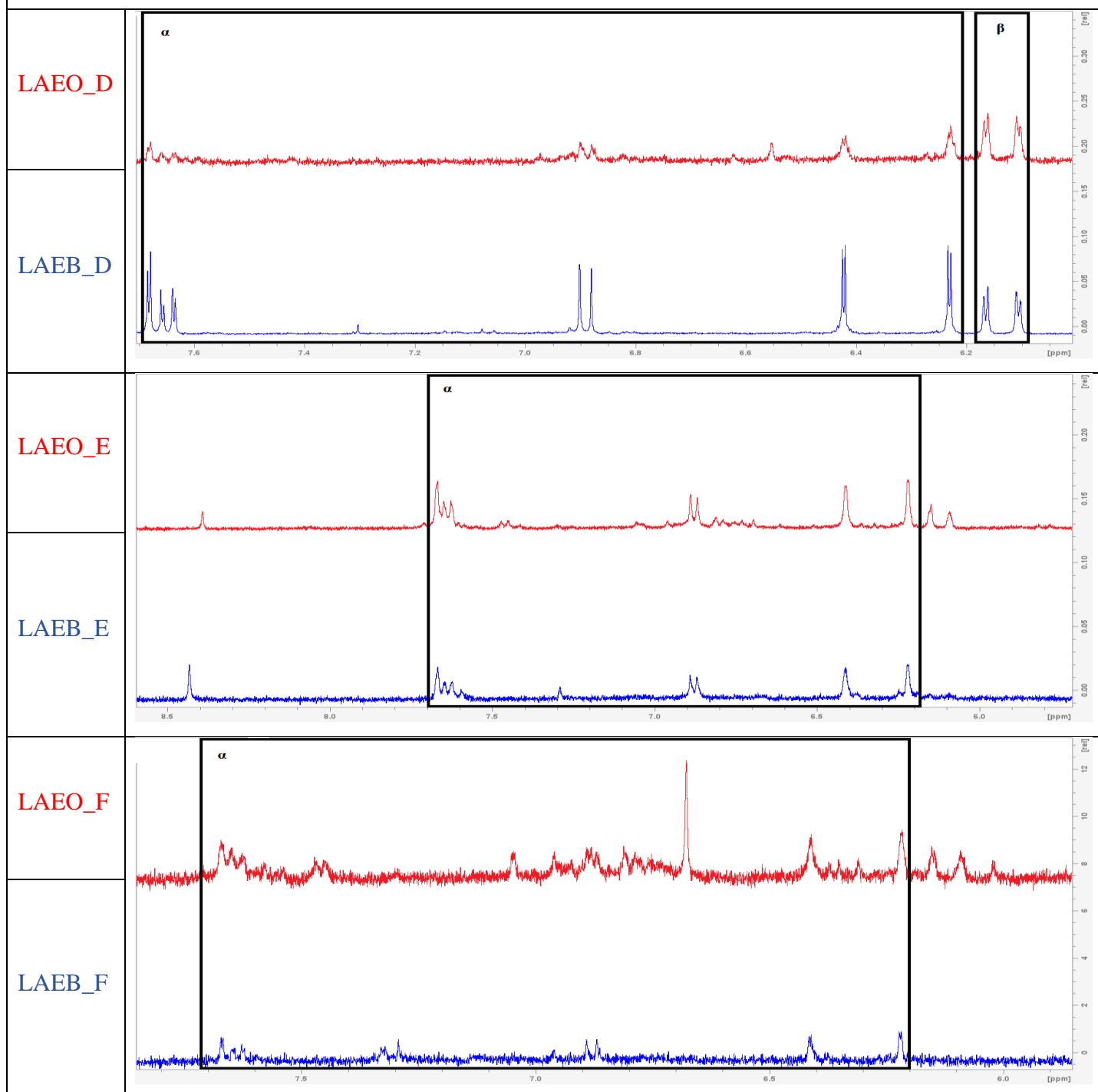
Συγκεκριμένα, στην αρωματική περιοχή των φασμάτων παρατηρήθηκε ότι υπάρχουν 2 από τα κύρια φυσικά προϊόντα του φυτού, που είναι η ρουτίνη (ουσία **7**) και ο μυρσινοσίδης B (ουσία **8**) (Πίνακας B.3.2.2).



Πίνακας Β.3.2.1. Σύγκριση φασμάτων  $^1\text{H}$  – NMR μεταξύ κλασμάτων LAEO και LAEB

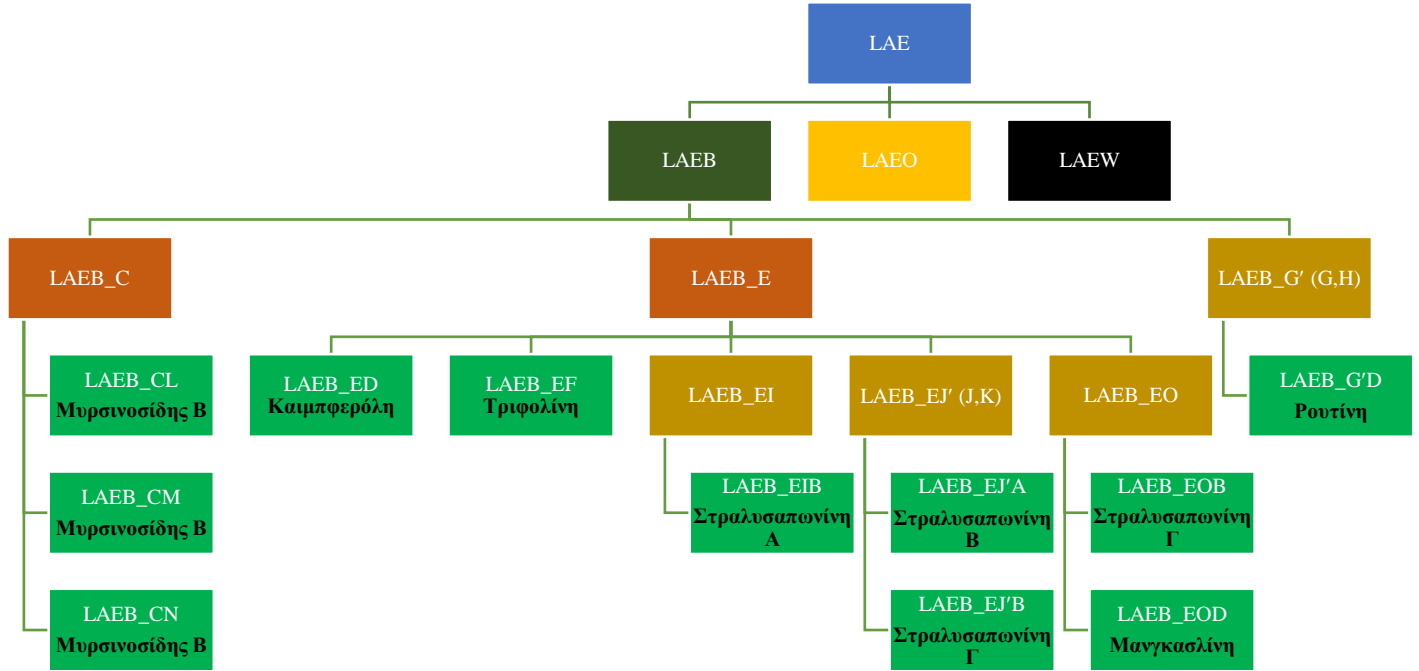


**Πίνακας Β.3.2.1. Σύγκριση φασμάτων 1D (<sup>1</sup>H-NMR) μεταξύ κλασμάτων LAEO και LAEB και των καθαρών ουσιών**

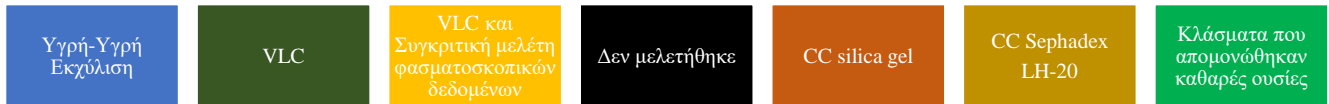


**α:** Χαρακτηριστικές κορυφές ρουτίνης (ουσία **7**), **β:** Χαρακτηριστικές κορυφές μυρσινισίδη Β (ουσία **8**)

**B.3.3. Διάγραμμα ροής για το φυτό *Lysimachia atropurpurea* L.**



**Υπόμνημα χρωματικών ενδείξεων**

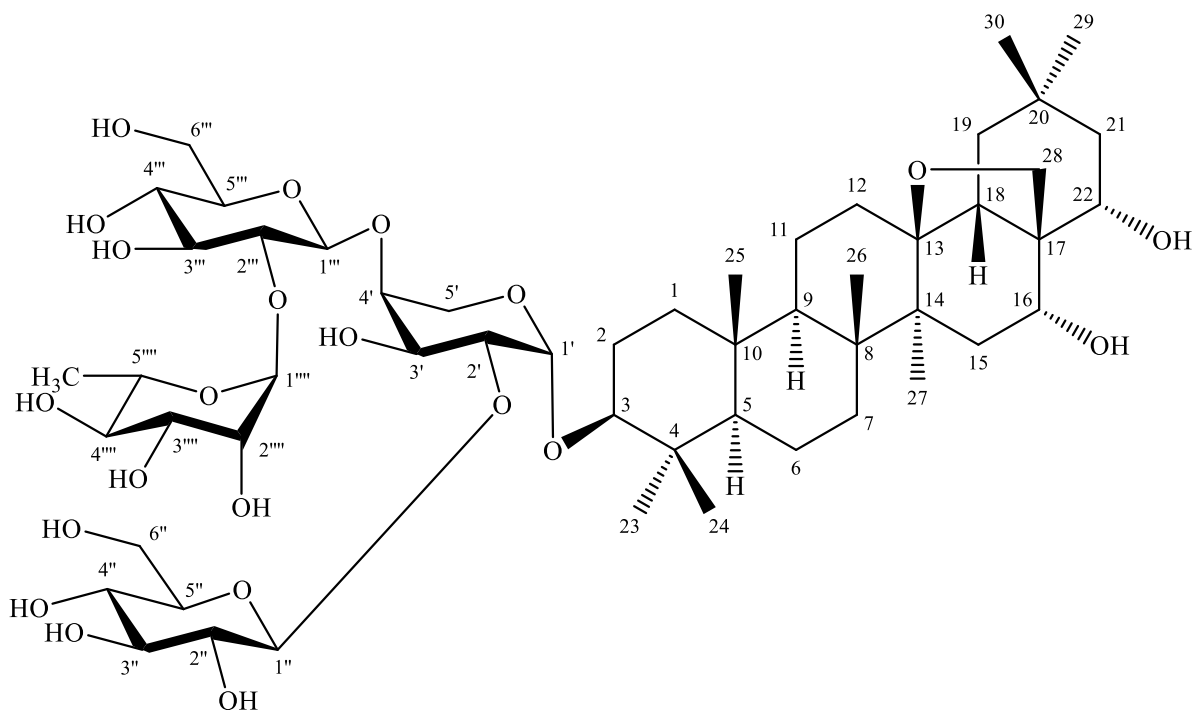


## **Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

## Γ.1. ΤΡΙΤΕΡΠΕΝΙΚΕΣ ΣΑΠΩΝΙΝΕΣ

### Γ.1.1. Ουσία 1: Στραλυσσαπωνίνη Α

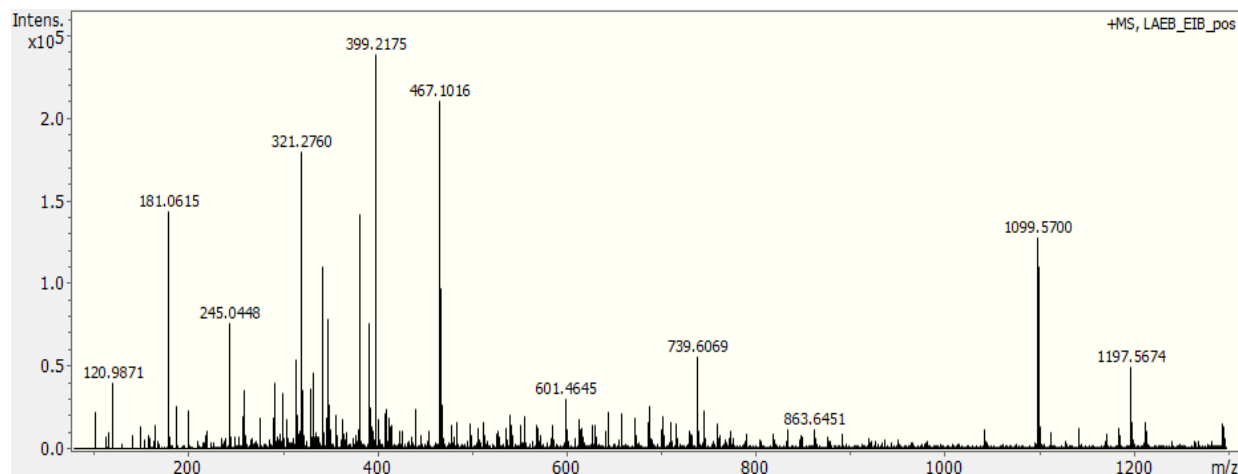
3-O-{ $\alpha$ -L-ραμνοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-γλυκοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-γλυκοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-αραβινοπυρανοσυλο}-13,28-εποξυ-16,22-διυδροξυ-ολεάνιο



Η ουσία **1** απομονώθηκε ως λευκή άμορφη κόνις και η ταυτοποίησή της έγινε με την βοήθεια φασματοσκοπικών τεχνικών 1D και 2D NMR ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , COSY, ROESY, HSQC-DEPT, HSQC-TOCSY και HMBC), αλλά και με φασματοσκοπία μάζης MS/MS. Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα έγινε χωριστά για την ταυτοποίηση του άγλυκου (Çalis et al., 1992; Aouane et al., 2022) και χωριστά για την ταυτοποίηση των σακχάρων και της αλληλουχίας τους (Matsunami et al., 2011; Podolak et al., 2013a).

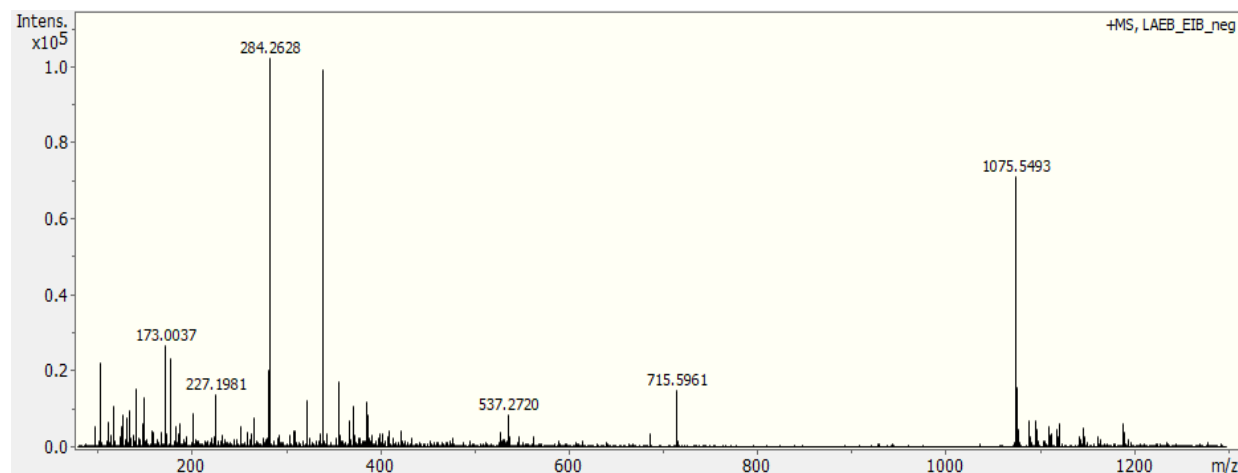
Η στραλυσσαπωνίνη Α απομονώνεται για πρώτη φορά και αποτελεί νέο φυσικό προϊόν.

## HRESIMS data



Experimental:  $m/z$  1099.5659  $[M+Na]^+$  calculated 1099.5666 for  $C_{53}H_{88}NaO_{22}$

Meas. $m/z$	Ion Formula	$m/z$	err [ppm]	err [mDa]	mSigma	rdb	Adduct
1099.5700	$C_{53}H_{88}NaO_{22}$	1099.5659	-3.7	4.1	206.3	10	M+Na



Experimental:  $m/z$  1075.5694  $[M-H]^-$  calculated 1075.5690 for  $C_{53}H_{87}O_{22}$

Meas. $m/z$	Ion Formula	$m/z$	err [ppm]	err [mDa]	mSigma	rdb	Adduct
1075.5493	$C_{53}H_{87}O_{22}$	1075.5694	18.7	20.1	9.7	10	M-H

## Οπτική στροφική διασπορά (Optical Rotation Dispersion)

Λυχνία	$\lambda$ (nm)	$[a]_D^{20}$ (MeOH c, 0.08)
Na	589	-11.00
Hg	365	-28.11
	436	-23.22
	546	-20.78
	578	-19.56

Από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  παρατηρήθηκαν τα εξής χαρακτηριστικά σήματα του ολεανικού σκελετού με εποξειδικό δακτύλιο:

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  4.31 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-16 ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 5.0 \text{ Hz}$ ).
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  3.70 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-22.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  3.67 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-28.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  3.13 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-3 ως μια διπλώς διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 11.6, 4.5 \text{ Hz}$ ).
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.73 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5 ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 11.1 \text{ Hz}$ ).

Στα υψηλά πεδία παρατηρήθηκαν τα σήματα των μεθυλίων του ολεανικού σκελετού με εποξειδικό δακτύλιο:

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  1.26 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-27 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  1.15 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-26 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  1.05 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-23 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.98 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-29 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.96 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-30 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.90 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-25 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.83 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-24 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.

Στην μεσαία περιοχή του φάσματος διακρίνονται σήματα που υποδηλώνουν την παρουσία σακχάρων ( $\delta_{\text{H}}$  5.28 - 3.18).

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  5.28 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'''' της ραμνόσης ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 1.6 \text{ Hz}$ , *eq-eg* σύζευξη).

- Σε  $\delta_H$  4.62 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης I ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 8.1$  Hz, *ax-ax* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  4.60 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της γλυκόσης II ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 8.1$  Hz, *ax-ax* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  4.50 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της αραβινόσης ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 4.6$  Hz, *ax-eq* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  1.31 εμφανίζεται το μεθύλιο της ραμνόσης H-6'''' της ραμνόσης ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια ( $J= 6.4$  Hz).

Από το φάσμα COSY βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των υπόλοιπων πρωτονίων του σκελετού αλλά και ορισμένα σήματα των σακχάρων. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'''' ( $\delta_H$  5.28) της ραμνόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2'''' ( $\delta_H$  3.93).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' ( $\delta_H$  4.62) της γλυκόσης I συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2'' ( $\delta_H$  3.18).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' ( $\delta_H$  4.60) της γλυκόσης II συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2''' ( $\delta_H$  3.45).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' ( $\delta_H$  4.50) της αραβινόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2' ( $\delta_H$  3.86).
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-6'''' ( $\delta_H$  1.31) της ραμνόσης συζεύγνυται με το γειτονικό τους πρωτόνιο H-5'''' ( $\delta_H$  4.10).

Από το φάσμα ROESY επιβεβαιώθηκε η στερεοχημεία σε όλους τους άνθρακες του μορίου:

- Το πρωτόνιο H-16 ( $\delta_H$  4.31) δίνει σήμα ROE με το πρωτόνιο H-22 σε  $\delta_H$  3.70, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-26 ( $\delta_H$  1.15) δίνουν σήματα ROE με το πρωτόνιο H-18 σε  $\delta_H$  1.46 και τα μεθυλικά πρωτόνια H-25 σε  $\delta_H$  0.90, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-23 ( $\delta_H$  1.05) δίνουν σήματα ROE με το ανωμερικό πρωτόνιο της αραβινόσης H-1' σε  $\delta_H$  4.50, το πρωτόνιο H-3 σε  $\delta_H$  3.13 και το πρωτόνιο H-5 σε  $\delta_H$  0.73, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-30 ( $\delta_H$  0.96) δίνουν σήματα ROE με το πρωτόνιο H-22 σε  $\delta_H$  3.70 και το πρωτόνιο H-18 σε  $\delta_H$  1.44, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-25 ( $\delta_H$  0.90) δίνουν σήματα ROE με τα μεθυλικά πρωτόνια H-26 σε  $\delta_H$  1.15 και τα μεθυλικά πρωτόνια H-24 σε  $\delta_H$  0.83, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

Από το φάσμα HSQC-TOCSY βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των υπόλοιπων πρωτονίων των σακχάρων αλλά και των ανθράκων τους.

Από το φάσμα HSQC-DEPT βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονιωμένων ανθράκων (Πίνακας Γ.1.1.1).

Από το φάσμα HMBC ταυτοποιήθηκαν όλοι οι τεταρτοταγείς άνθρακες, ενώ λήφθηκαν και οι εξής διευκρινιστικές πληροφορίες:

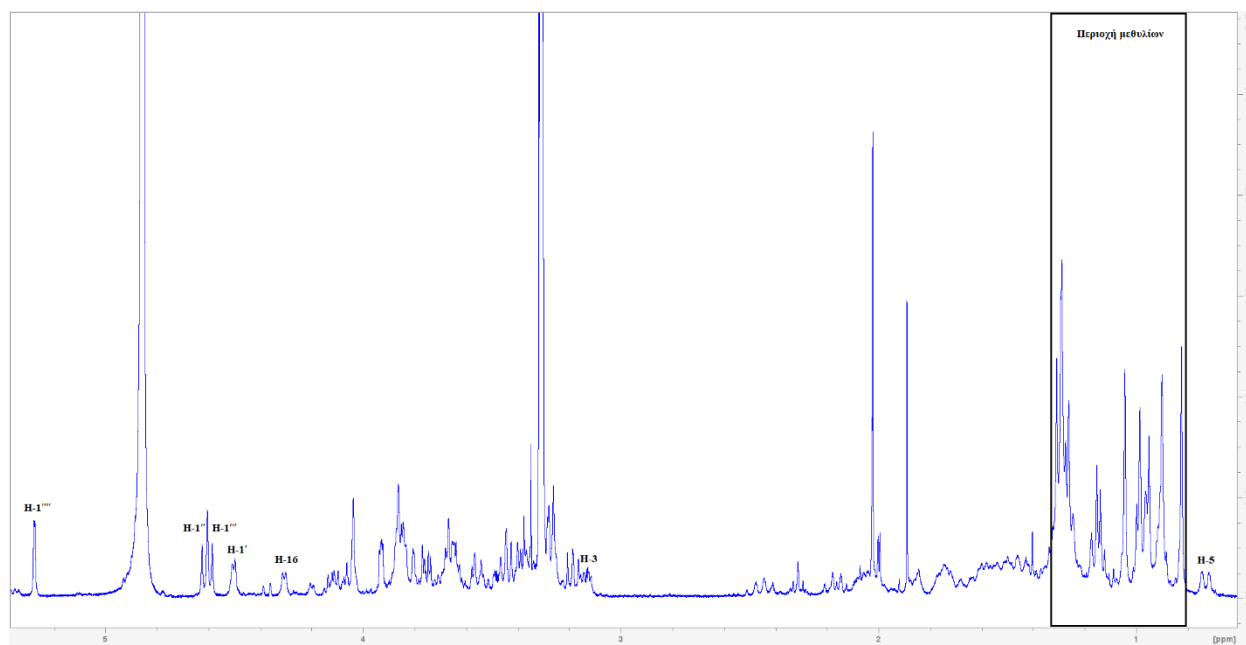
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'''' της ραμνόσης ( $\delta_H$  5.28) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  78.7 (C-2'''), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της ραμνόσης συνδέεται στη θέση 2 της γλυκόσης II.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης I ( $\delta_H$  4.62) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  79.6 (C-2'), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 2 της αραβινόσης.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της γλυκόσης II ( $\delta_H$  4.60) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  76.5 (C-4'), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 4 της αραβινόσης.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της αραβινόσης ( $\delta_H$  4.50) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  90.9 (C-3), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 3 του άγλυκου.

**Πίνακας Γ.1.1.1. Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 1 (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).**

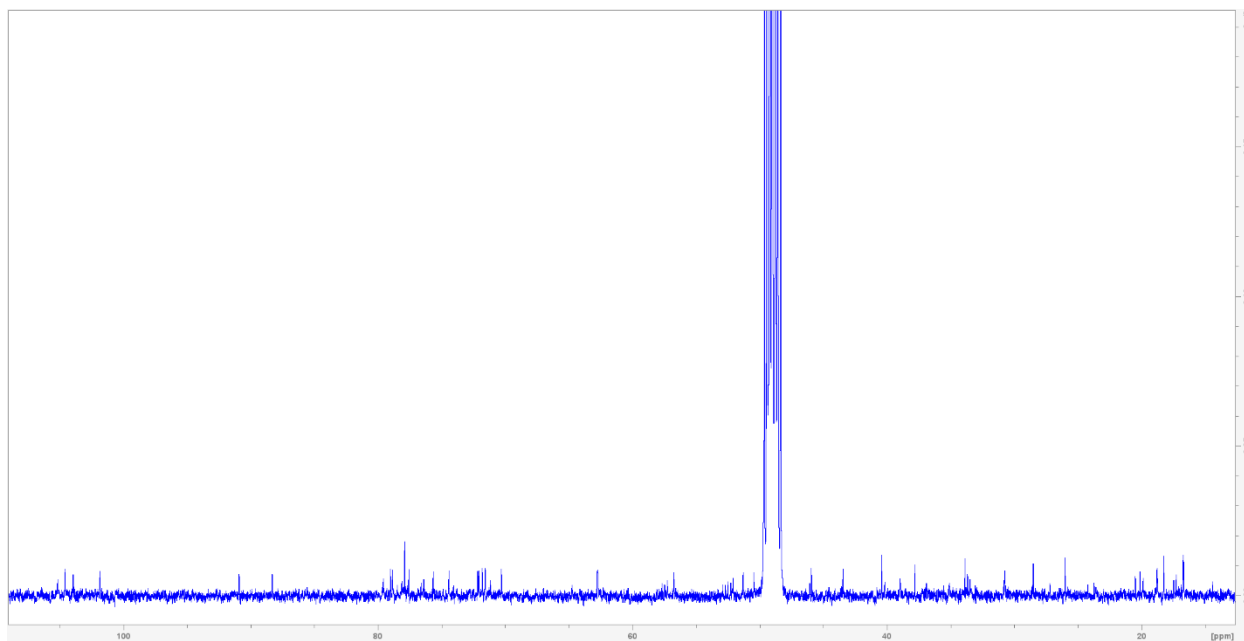
Θέση	δ <sub>C</sub> (ppm)	δ <sub>H</sub> (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)	HMBC
<b>Άγλυκο</b>				
1	40.2	1.76	*	C-3
		0.92		
2	27.2	1.85	*	C-4
		1.74		
3	90.9	3.13	dd (16.5, 4.5)	C-23, C-24, C-1'
4	40.4	-	-	-
5	56.8	0.73	d (11.1)	C-4, C-24
6	18.9	1.51	*	C-8
		1.44		
7	35.1	1.59	*	
		1.23		
8	43.5	-	-	-
9	51.0	1.27	*	C-11
10	37.8	-	-	-
11	19.8	1.63	*	
		1.48		
12	33.2	2.05	*	C-11
		1.29		
13	88.4	-	-	-
14	46.0	-	-	-
15	36.9	2.07	*	C-8, C-27
		1.27		
16	70.7	4.31	d (5.0)	C-14, C-17, C-18
17	52.1	-	-	-
18	51.7	1.44	*	
19	38.9	2.44	*	C-17, C-18, C-21, C-29, C-30
		1.15		

20	33.5	-	-	-
21	46.2	2.17	*	C-19, C-20, C-22, C-29, C-30
		1.37		
22	75.6	3.70	*	C-16, C-18, C-21, C-28
23	28.6	1.05	s	C-1, C-4, C-5, C-24
24	16.8	0.83	s	C-1, C-4, C-5, C-23
25	16.7	0.90	s	C-1, C-5, C-9, C-10
26	18.8	1.15	s	C-7, C-8, C-9, C-14
27	20.1	1.26	s	C-8, C-13, C-14, C-15
28	77.7	3.67	*	C-13, C-16, C-17, C-18
29	33.7	0.98	s	C-19, C-21, C-30
30	25.9	0.96	s	C-19, C-21, C-29
<b>Αραβινόση</b>				
1'	105.2	4.50	d (4.6)	C-3, C-3'
2'	79.6	3.86	*	
3'	72.8	3.84	*	
4'	76.5	4.04	*	
5'	64.5	4.07	*	C-1', C-3', C-4'
		3.56	dd (14.0, 4.5)	
<b>Γλυκόση Ι</b>				
1''	104.6	4.62	d (8.1)	C-2'
2''	76.3	3.18	t (8.1)	C-1'', C-3''
3''	77.8	3.37	*	
4''	71.6	3.28	*	C-5'', C-6''
5''	78.1	3.29	*	
6''	62.6	3.85	*	
		3.65		
<b>Γλυκόση ΙΙ</b>				
1'''	104.0	4.60	d (8.1)	C-4'
2'''	78.7	3.45	*	

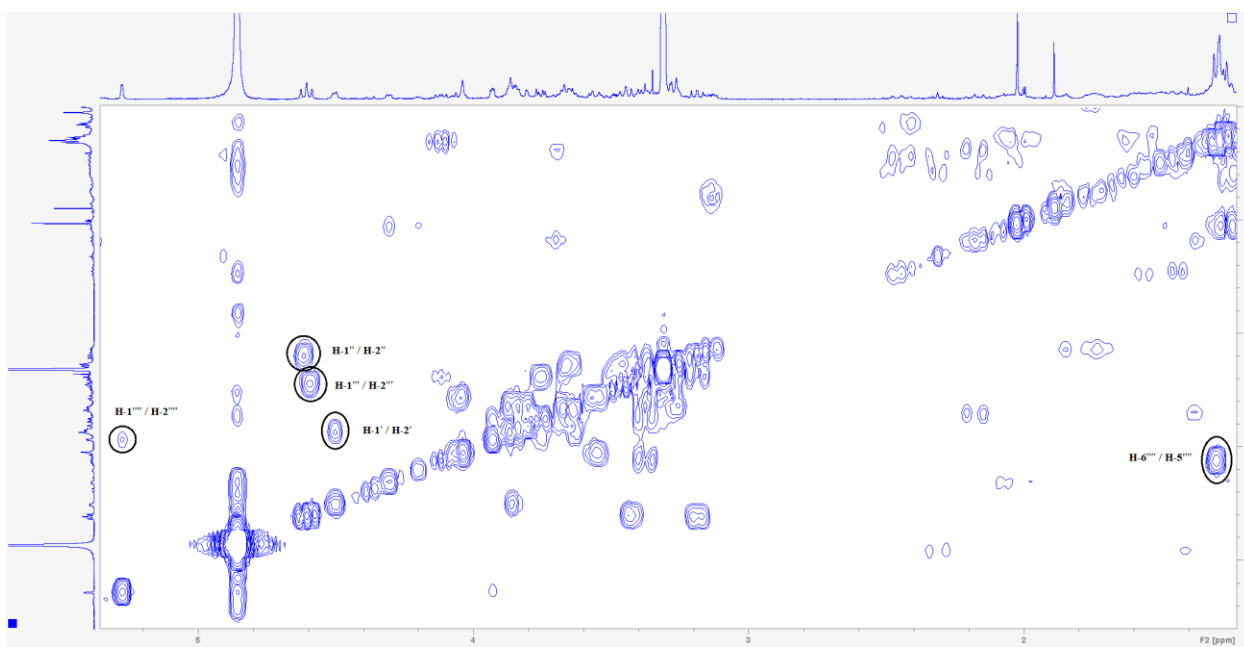
3'''	77.6	3.43	*	C-1''', C-5'''
4'''	71.8	3.26	*	C-2''', C-6'''
5'''	76.4	3.27	*	
6'''	62.5	3.84	*	
		3.66		
<b>Ραμνόςση</b>				
1''''	101.9	5.28	d (1.6)	C-2''', C-3''''
2''''	72.0	3.93	dd (3.3, 1.6)	C-3''', C-4''''
3''''	72.2	3.75	dd (9.4, 3.3)	C-4''''
4''''	74.4	3.40	t (9.4)	C-2''', C-6''''
5''''	70.0	4.10	*	
6''''	18.3	1.31	d (6.4)	
* επικαλυπτόμενα σήματα				



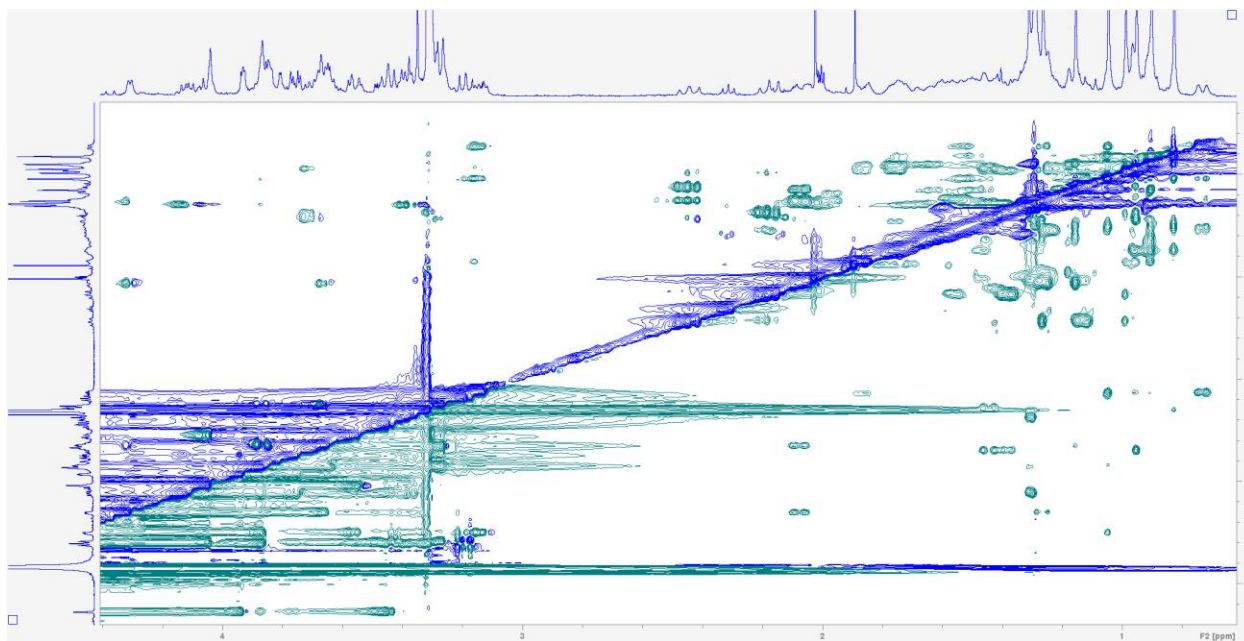
**Εικόνα Γ.1.1.1:** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της ουσίας **1** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).



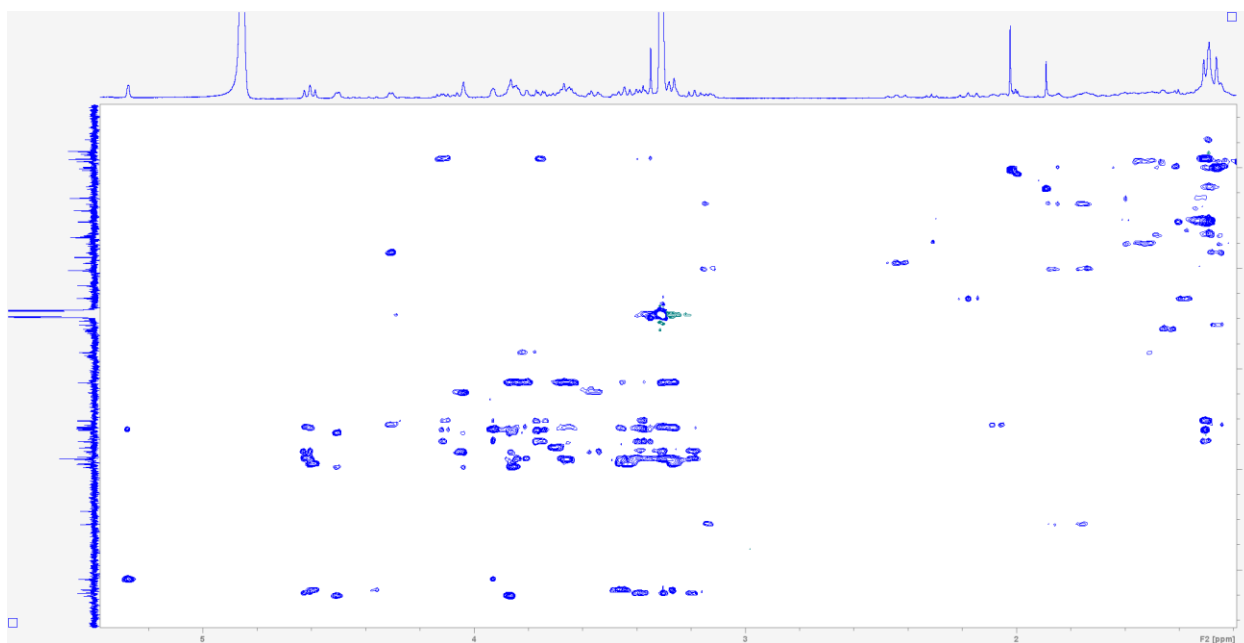
**Εικόνα Γ.1.1.2:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR της ουσίας **1** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).



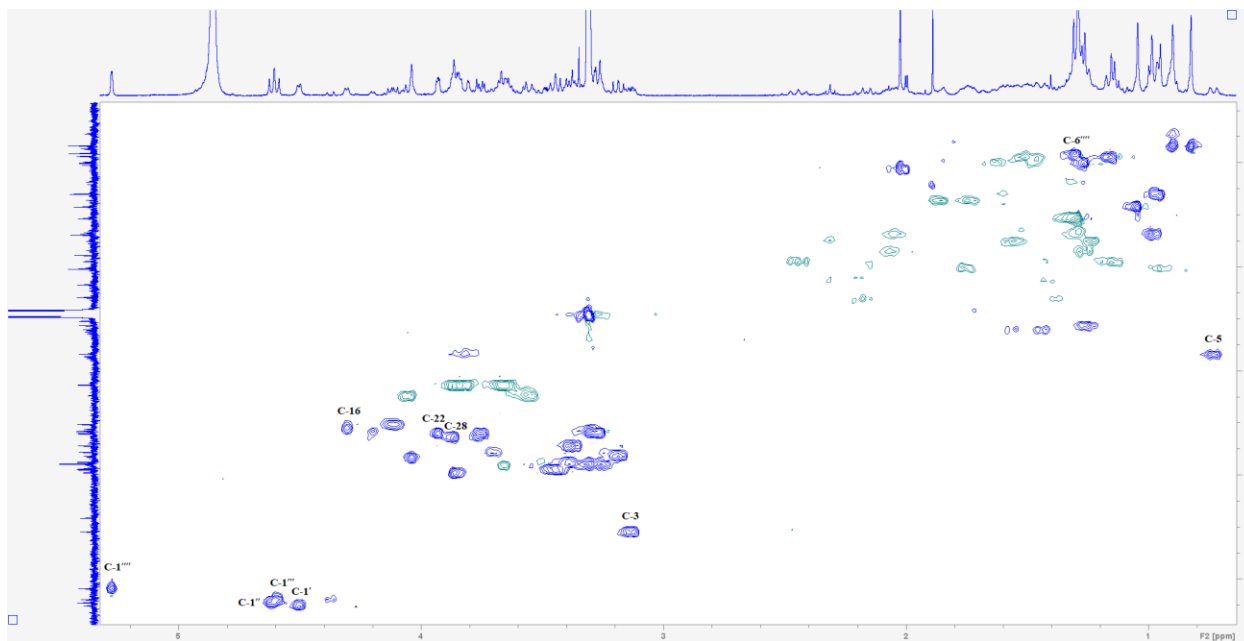
**Εικόνα Γ.1.1.3:** Φάσμα COSY της ουσίας **1** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).



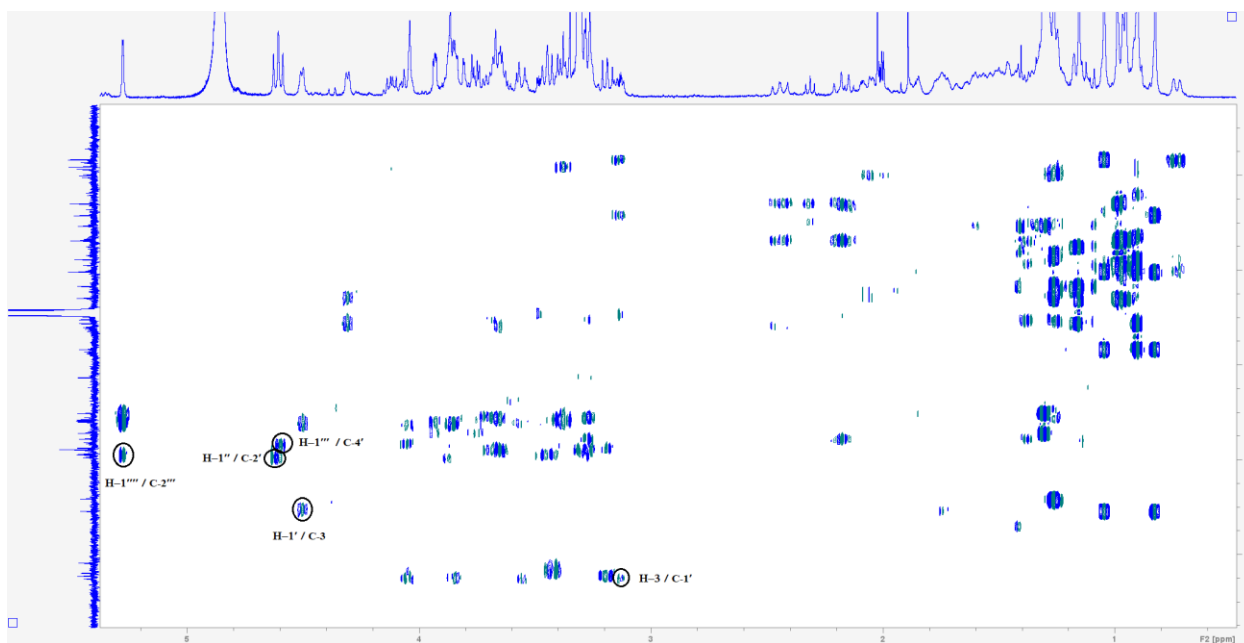
**Εικόνα Γ.1.1.4:** Φάσμα ROESY της ουσίας **1** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



**Εικόνα Γ.1.1.5:** Φάσμα HSQC-TOCSY της ουσίας **1** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



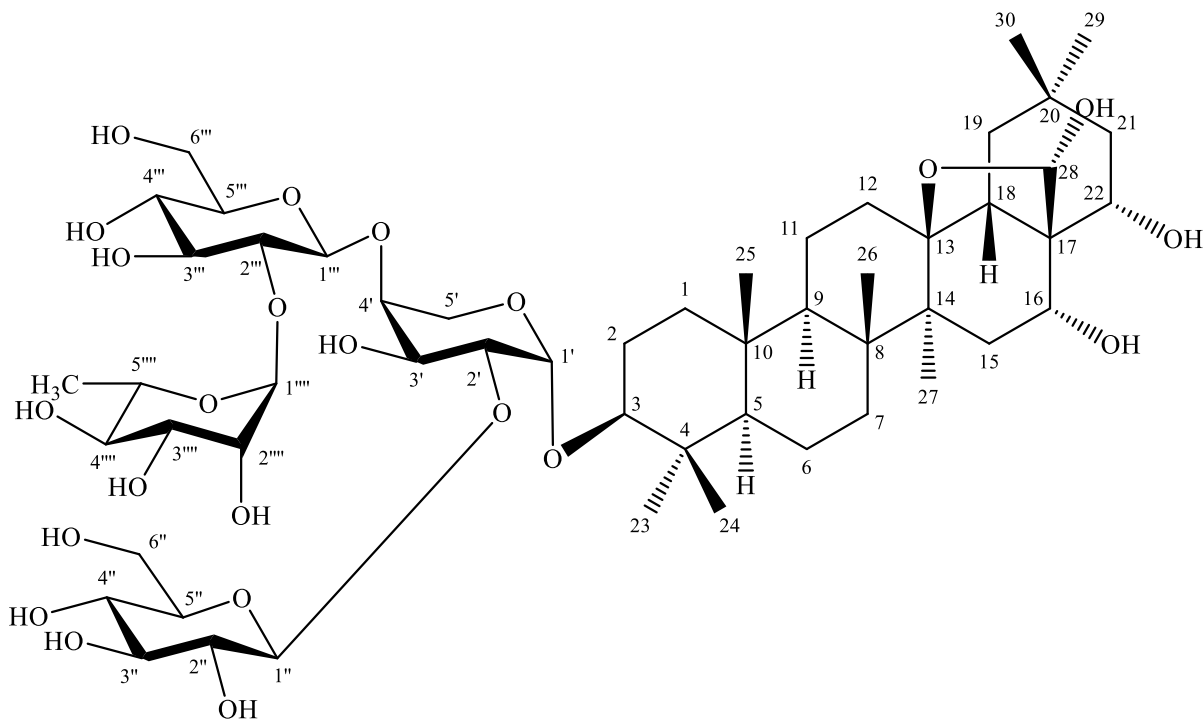
Εικόνα Γ.1.1.6: Φάσμα HSQC-DEPT της ουσίας 1 (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



Εικόνα Γ.1.1.7: Φάσμα HMBC της ουσίας 1 (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).

### Γ.1.2. Ουσία 2: Στραλυσσαπωνίνη Β

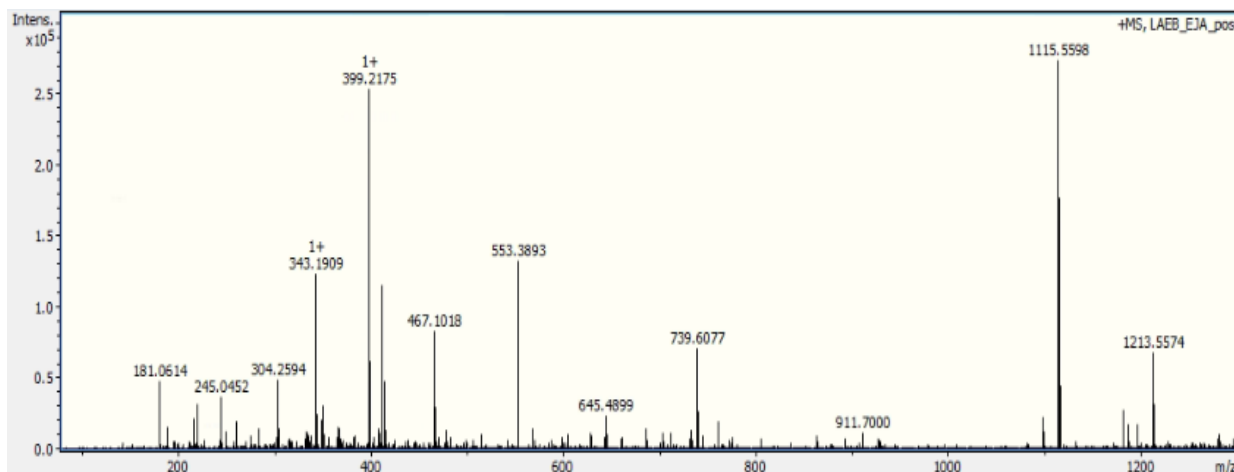
3-O- { $\alpha$ -L-ραμνοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-γλυκοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-γλυκοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-αραβινοπυρανοσυλο}-13,28-εποξυ-16,22,28-τριυδροξυ-ολεάνιο



Η ουσία **2** απομονώθηκε ως λευκή άμορφη κόνις και η ταυτοποίησή της έγινε με την βοήθεια φασματοσκοπικών τεχνικών 1D και 2D NMR ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , COSY, ROESY, HSQC-DEPT, HSQC-TOCSY και HMBC) αλλά και με φασματοσκοπία μάζης MS/MS. Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα έγινε χωριστά για την ταυτοποίηση του άγλυκου (Çalis et al., 1992) και χωριστά για την ταυτοποίηση των σακχάρων και της αλληλουχίας τους (Matsunami et al., 2011; Podolak et al., 2013a).

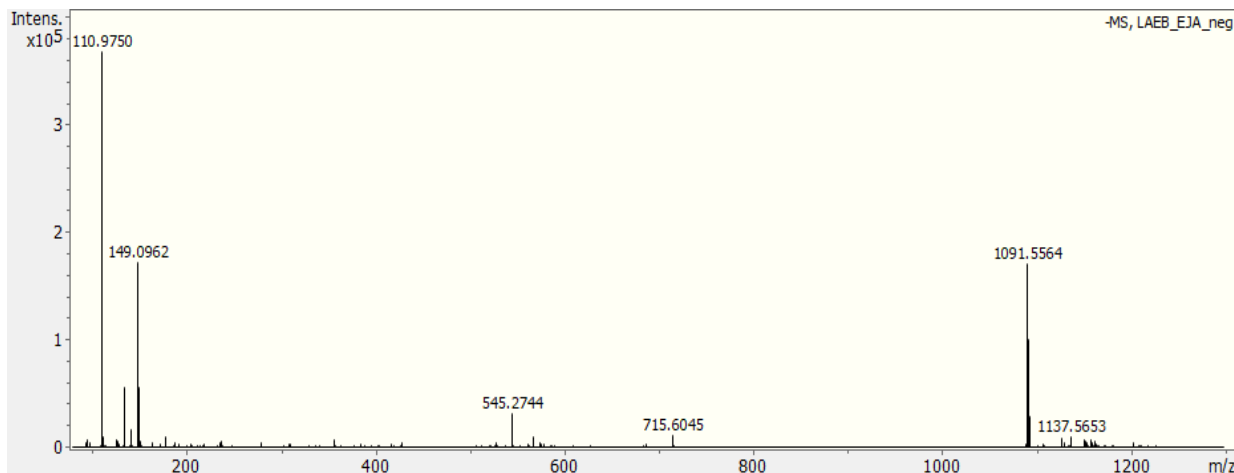
Η στραλυσσαπωνίνη Β απομονώνεται για πρώτη φορά και αποτελεί νέο φυσικό προϊόν.

## HRESIMS data



Experimental:  $m/z$  1115.5609  $[M+Na]^+$  calculated 1115.5615 for  $C_{53}H_{88}NaO_{23}$

Meas. $m/z$	Ion Formula	$m/z$	err [ppm]	err [mDa]	mSigma	rdb	Adduct
1115.5598	$C_{53}H_{88}NaO_{23}$	1115.5609	0.9	1.0	45.1	9.5	M+Na



Experimental:  $m/z$  1091.5644  $[M-H]^-$  calculated 1091.5639 for  $C_{53}H_{87}O_{23}$

Meas. $m/z$	Ion Formula	$m/z$	err [ppm]	err [mDa]	mSigma	rdb	Adduct
1091.5564	$C_{53}H_{87}O_{23}$	1091.5644	7.3	7.9	22.1	10	M-H

## Οπτική στροφική διασπορά (Optical Rotation Dispersion)

Λυχνία	$\lambda$ (nm)	$[a]_D^{20}$ (MeOH c, 0.07)
Na	589	-12.38
Hg	365	-27.50
	436	-26.13
	546	-27.50
	578	-26.13

Από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  παρατηρήθηκαν τα εξής χαρακτηριστικά σήματα του ολεανικού σκελετού με εποξειδικό δακτύλιο:

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  4.78 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-28 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  4.26 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-16 ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 5.0 \text{ Hz}$ ).
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  4.16 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-22.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  3.14 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-3 ως μια διπλώς διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 11.6, 4.5 \text{ Hz}$ ).
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.73 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5 ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 11.1 \text{ Hz}$ ).

Στα υψηλά πεδία παρατηρήθηκαν τα σήματα των μεθυλίων του ολεανικού σκελετού με εποξειδικό δακτύλιο:

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  1.26 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-27 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  1.18 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-26 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  1.05 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-23 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.98 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-29 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.96 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-30 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.90 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-25 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.83 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-24 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.73 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5 ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 11.1 \text{ Hz}$ ).

Στην μεσαία περιοχή του φάσματος διακρίνονται σήματα που υποδηλώνουν την παρουσία σακχάρων ( $\delta_H$  5.28 - 3.19).

- Σε  $\delta_H$  5.28 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1<sup>''''</sup> της ραμνόσης ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 1.0$  Hz, *eq-eq* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  4.62 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1<sup>''</sup> της γλυκόσης I ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 8.1$  Hz, *ax-ax* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  4.60 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1<sup>'''</sup> της γλυκόσης II ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 8.1$  Hz, *ax-ax* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  4.50 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1<sup>'</sup> της αραβινόσης ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 4.0$  Hz, *ax-eg* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  1.30 εμφανίζεται το μεθύλιο της ραμνόσης H-6<sup>''''</sup> της ραμνόσης ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια ( $J= 6.2$  Hz).

Από το φάσμα COSY βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των υπόλοιπων πρωτονίων του σκελετού αλλά και ορισμένα σήματα των σακχάρων. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1<sup>''''</sup> ( $\delta_H$  5.28) της ραμνόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2<sup>''''</sup> ( $\delta_H$  3.93).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1<sup>''</sup> ( $\delta_H$  4.62) της γλυκόσης I συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2<sup>''</sup> ( $\delta_H$  3.19).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1<sup>'''</sup> ( $\delta_H$  4.60) της γλυκόσης II συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2<sup>'''</sup> ( $\delta_H$  3.45).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1<sup>'</sup> ( $\delta_H$  4.50) της αραβινόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2<sup>'</sup> ( $\delta_H$  3.86).
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-6<sup>''''</sup> ( $\delta_H$  1.30) της ραμνόσης συζεύγνυται με το γειτονικό τους πρωτόνιο H-5<sup>''''</sup> ( $\delta_H$  4.13).

Από το φάσμα ROESY επιβεβαιώθηκε η στερεοχημεία σε όλους τους άνθρακες του μορίου:

- Το πρωτόνιο H-16 ( $\delta_H$  4.26) δίνει σήμα ROE με το πρωτόνιο H-22 σε  $\delta_H$  4.16, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-26 ( $\delta_H$  1.18) δίνουν σήματα ROE με το πρωτόνιο H-28 σε  $\delta_H$  4.78 και με τα μεθυλικά πρωτόνια H-25 σε  $\delta_H$  0.90, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-23 ( $\delta_H$  1.05) δίνουν σήματα ROE με το ανωμερικό πρωτόνιο της αραβινόσης H-1' σε  $\delta_H$  4.50, το πρωτόνιο H-3 σε  $\delta_H$  3.14 και το πρωτόνιο H-5 σε  $\delta_H$  0.73, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-30 ( $\delta_H$  0.96) δίνουν σήματα ROE με το πρωτόνιο H-22 σε  $\delta_H$  4.16 και το πρωτόνιο H-18 σε  $\delta_H$  1.60, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-25 ( $\delta_H$  0.90) δίνουν σήματα ROE με τα μεθυλικά πρωτόνια H-26 σε  $\delta_H$  1.18 και τα μεθυλικά πρωτόνια H-24 σε  $\delta_H$  0.83, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

Από το φάσμα HSQC-TOCSY βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των υπόλοιπων πρωτονίων των σακχάρων αλλά και των ανθράκων τους.

Από το φάσμα HSQC-DEPT βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονιωμένων ανθράκων (Πίνακας Γ.1.2.1).

Από το φάσμα HMBC ταυτοποιήθηκαν όλοι οι τεταρτοταγείς άνθρακες, ενώ λήφθηκαν και οι εξής διευκρινιστικές πληροφορίες:

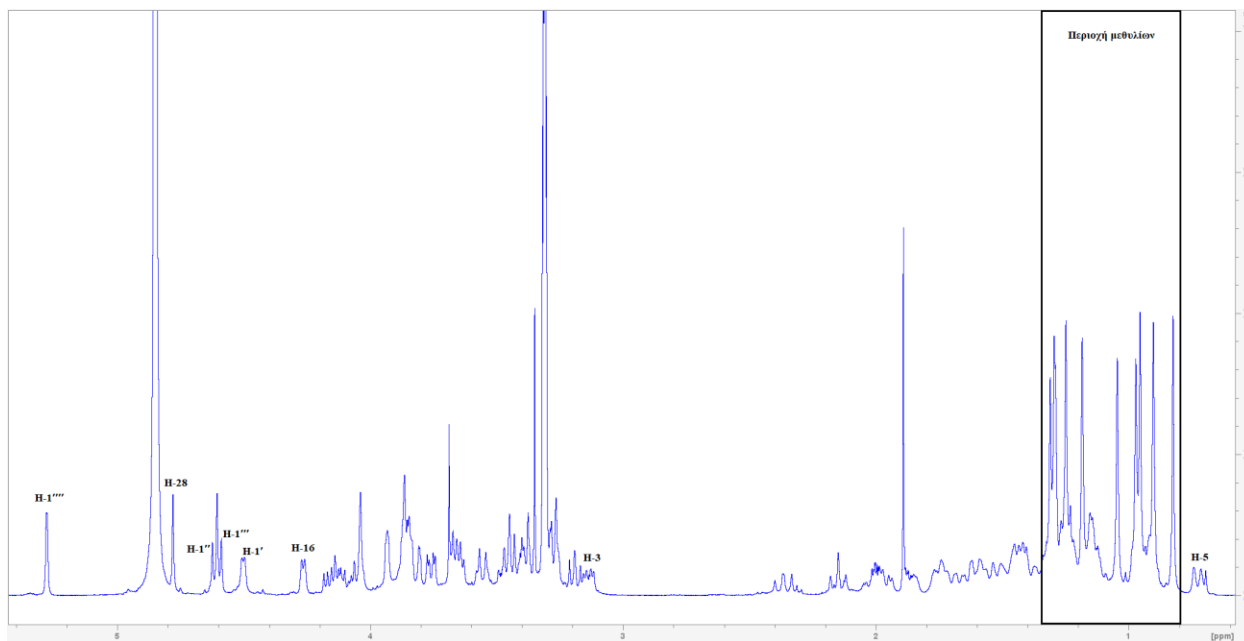
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'''' της ραμνόσης ( $\delta_H$  5.28) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  78.7 (C-2'''), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της ραμνόσης συνδέεται στη θέση 2 της γλυκόσης II.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης I ( $\delta_H$  4.62) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  79.6 (C-2'), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 2 της αραβινόσης.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της γλυκόσης II ( $\delta_H$  4.60) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  76.6 (C-4'), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 4 της αραβινόσης.

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της αραβινόσης ( $\delta_H$  4.50) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  90.9 (C-3), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 3 του άγλυκου.

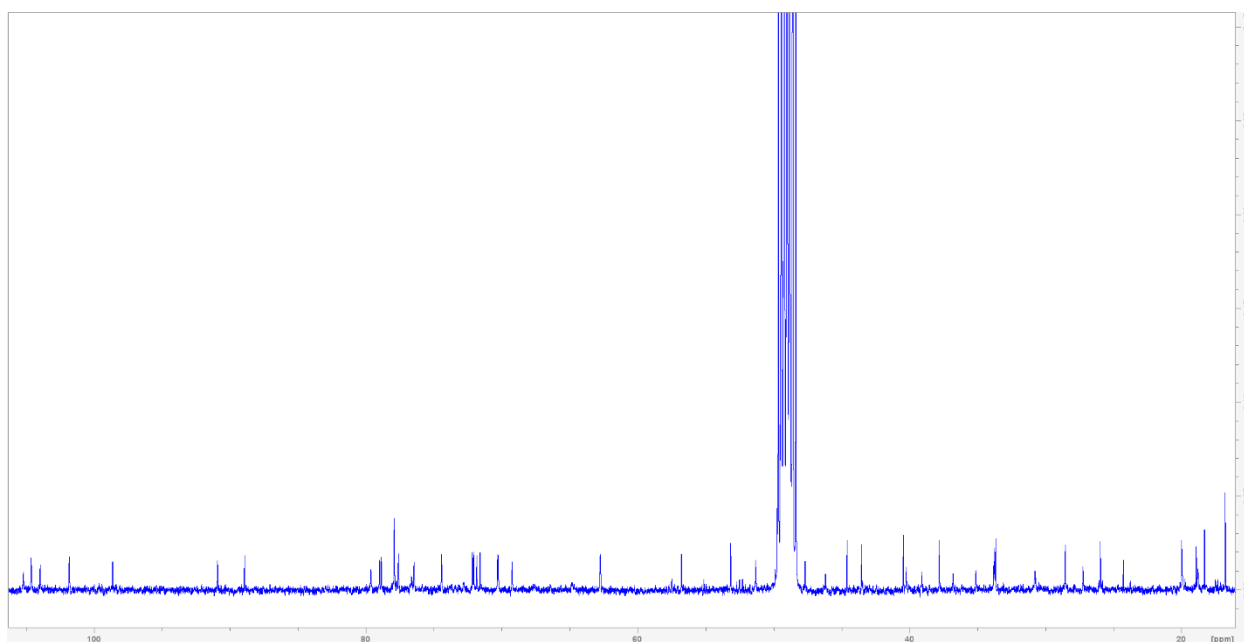
Πίνακας Γ.1.2.1. Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 2 (CD <sub>3</sub> OD, 400 & 500 MHz).				
Θέση	$\delta_C$ (ppm)	$\delta_H$ (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)	HMBC
<b>Άγλυκο</b>				
1	40.2	1.76	*	C-3
		0.95		
2	27.2	1.85	*	
		1.74		
3	90.9	3.14	dd (16.6, 4.5)	C-4, C-23, C-24, C-25, C-1'
4	40.4	-	-	-
5	56.8	0.73	d (11.1)	C-4, C-10, C-23, C-24, C-25
6	18.3	1.49	*	
		1.44		
7	35.2	1.56	*	
		1.22		
8	43.5	-	-	-
9	51.3	1.23	*	
10	37.9	-	-	-
11	19.9	1.67	*	
		1.45		
12	33.7	2.01	*	
		1.38		
13	88.9	-	-	-
14	44.6	-	-	-
15	36.7	1.95	*	C-8

		1.23		
16	70.2	4.26	d (5.0)	C-14, C-17, C-18
17	53.2	-	-	-
18	47.7	1.60	*	C-14, C-16, C-29
19	39.1	2.37	*	C-20
		1.13		
20	33.7	-	-	-
21	46.2	2.15	*	C-17, C-20
		1.43		
22	69.2	4.16	*	C-16, C-18, C-21, C-28
23	28.5	1.05	s	C-1, C-4, C-5, C-24
24	16.7	0.83	s	C-1, C-4, C-5, C-23
25	16.8	0.90	s	C-1, C-5, C-9, C-10, C-11
26	18.9	1.15	s	C-7, C-8, C-9, C-14
27	20.0	1.26	s	C-13, C-15, C-16, C-26
28	98.7	4.78	s	C-13, C-16, C-17, C-18
29	33.8	0.98	s	C-19, C-20, C-21, C-30
30	25.9	0.96	s	C-19, C-20, C-21, C-29
<b>Αραβινόση</b>				
1'	105.2	4.50	d (4.0)	C-3, C-3'
2'	79.6	3.86	*	
3'	72.9	3.85	*	
4'	76.7	4.04	*	
5'	64.5	4.07	*	C-1', C-3', C-4'
		3.56	*	
<b>Γλυκόση Ι</b>				
1''	104.5	4.62	d (8.1)	C-2'
2''	76.5	3.19	t (8.1)	C-1'', C-3''
3''	77.6	3.38	*	

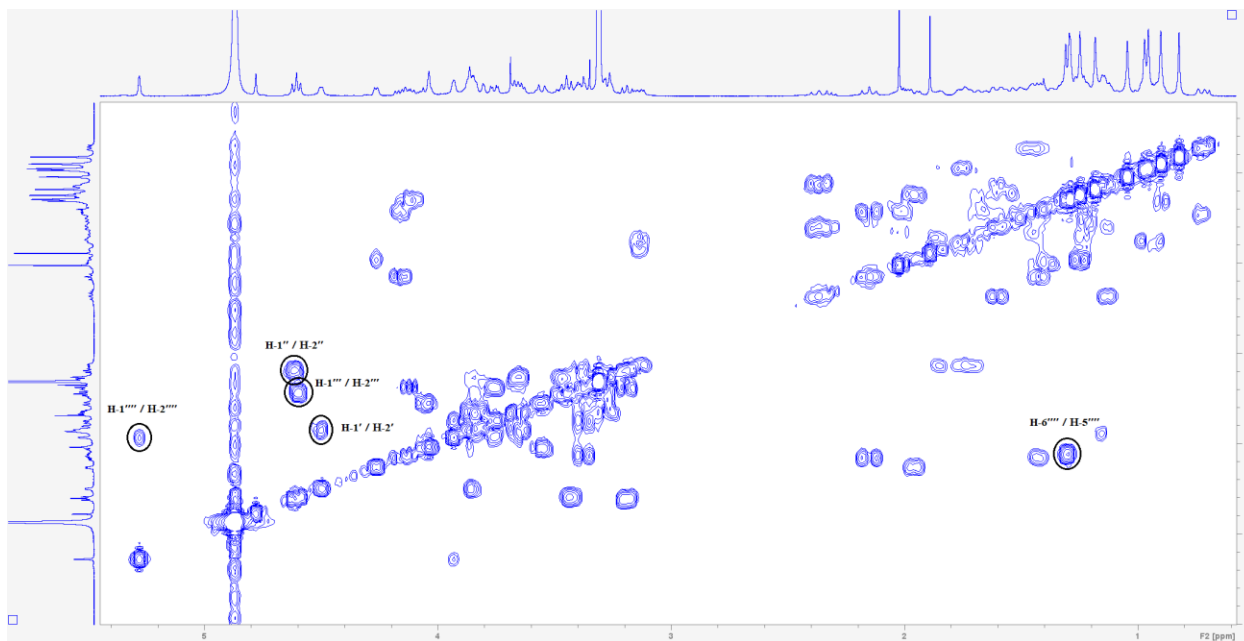
4''	71.6	3.27	*	C-6''
5''	77.8	3.28	*	C-4''
6''	62.8	3.83	*	
		3.67		
<b>Γλυκόση II</b>				
1'''	104.0	4.60	d (8.1)	C-4'
2'''	79.0	3.45	*	
3'''	78.7	3.43	*	C-1''', C-2'''
4'''	71.8	3.26	*	C-6'''
5'''	77.9	3.27	*	C-4'''
6'''	62.7	3.85	*	
		3.65		
<b>Ραμνóση</b>				
1''''	101.8	5.28	d (1.0)	C-2''', C-3''''
2''''	72.0	3.93	dd (2.8, 1.0)	C-3''', C-4''''
3''''	72.2	3.76	dd (9.5, 2.8)	C-4''''
4''''	74.4	3.40	*	C-2''', C-6''''
5''''	70.3	4.13	m	
6''''	18.3	1.30	d (6.2)	
<b>* επικαλυπτόμενα σήματα</b>				



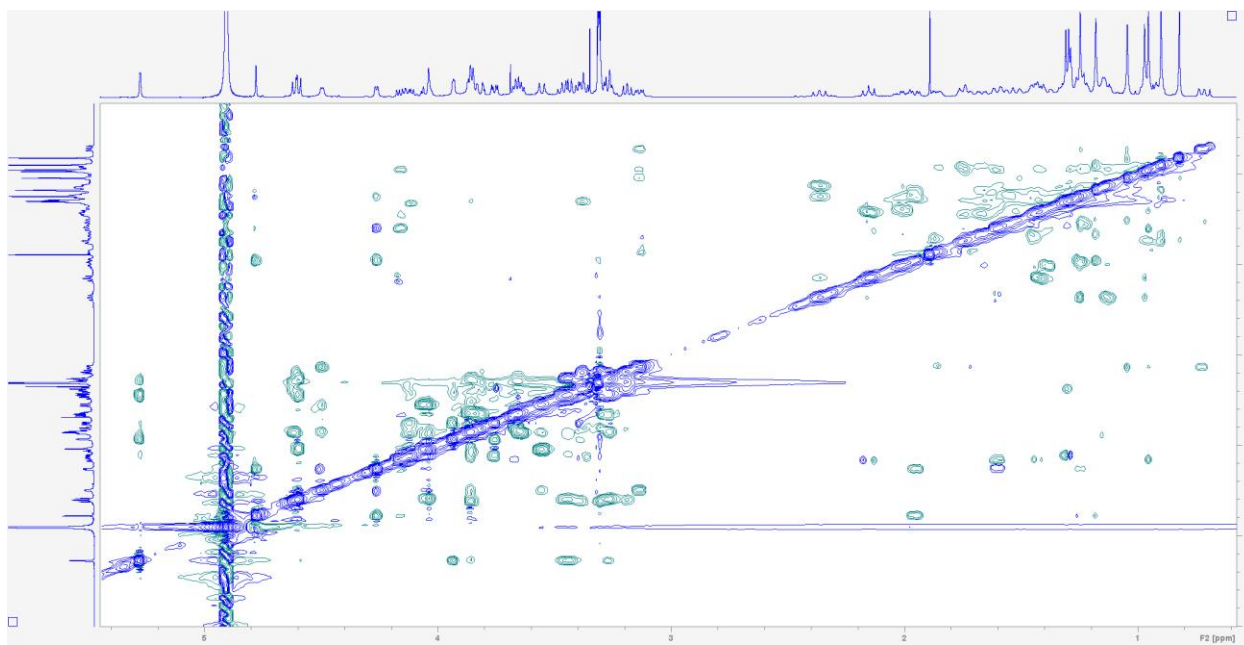
**Εικόνα Γ.1.2.1:** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της ουσίας **2** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).



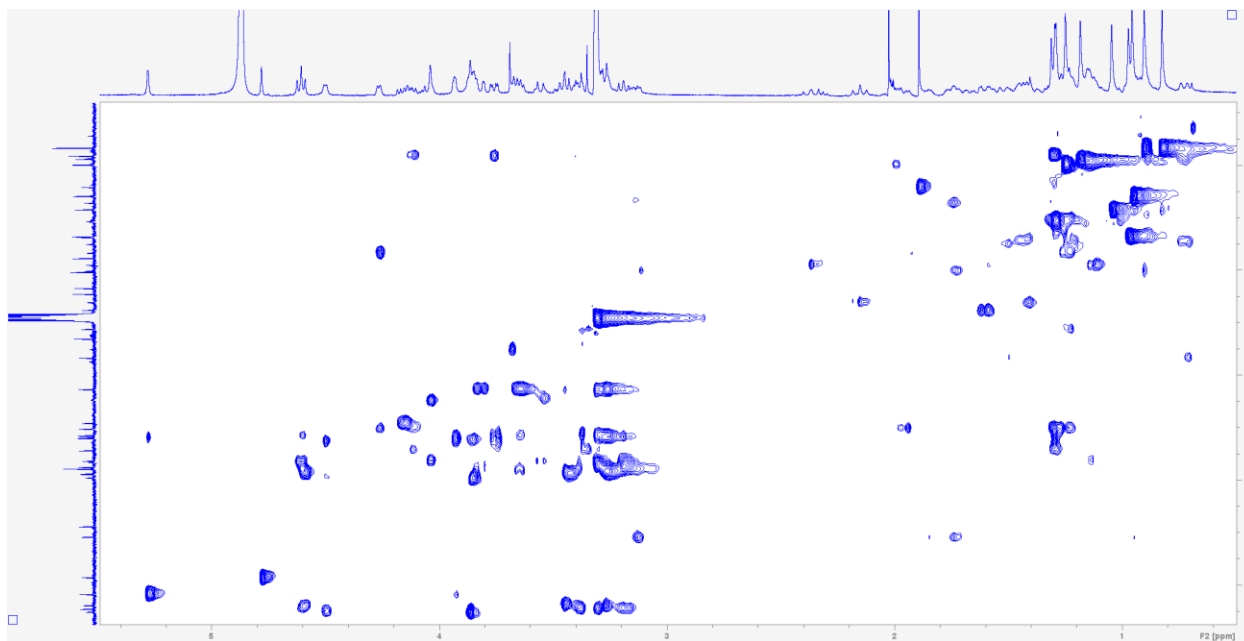
**Εικόνα Γ.1.2.2:** Φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$  της ουσίας **2** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).



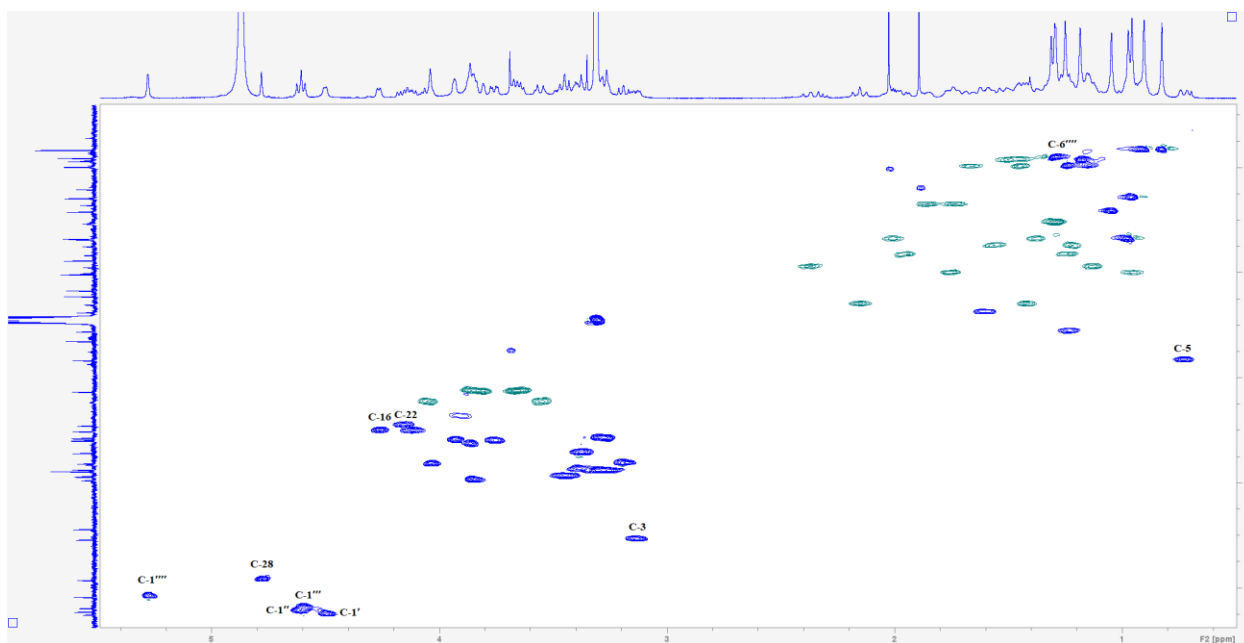
**Εικόνα Γ.1.2.3:** Φάσμα COSY της ουσίας **2** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



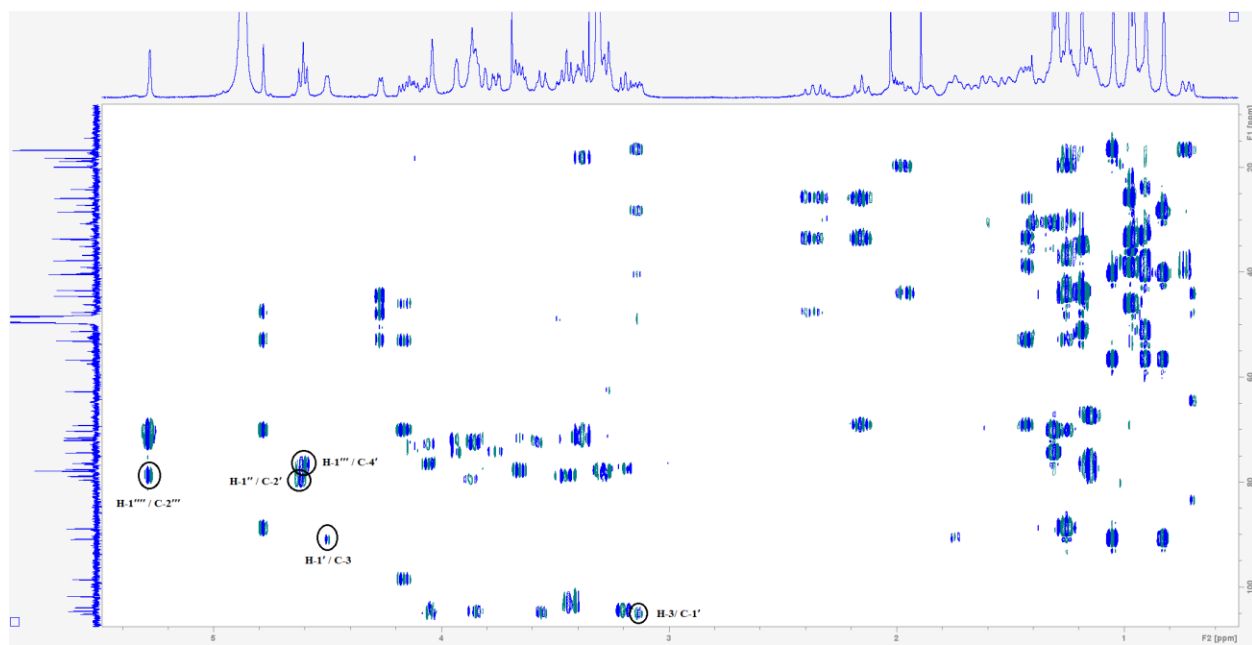
**Εικόνα Γ.1.2.4:** Φάσμα ROESY της ουσίας **2** (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz).



Εικόνα Γ.1.2.5: Φάσμα HSQC-TOCSY της ουσίας **2** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



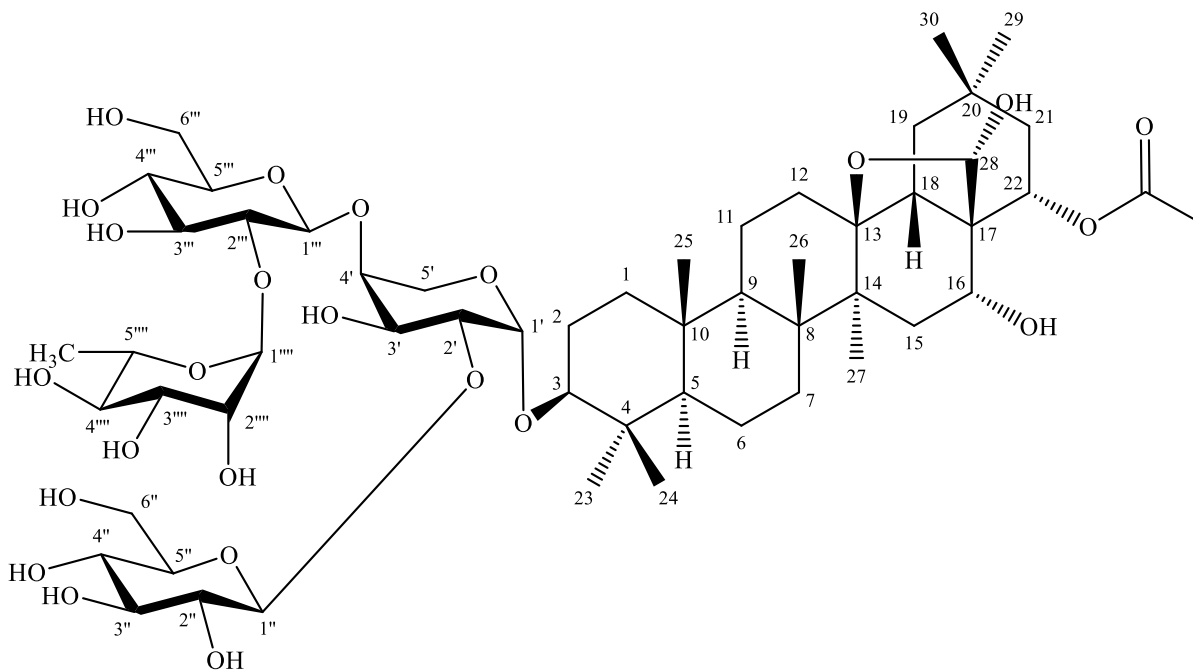
Εικόνα Γ.1.2.6: Φάσμα HSQC-DEPT της ουσίας **2** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



Εικόνα Γ.1.2.7: Φάσμα HMBC της ουσίας **2** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).

### Γ.1.3. Ουσία 3: Στραλυσσαπωνίνη Γ

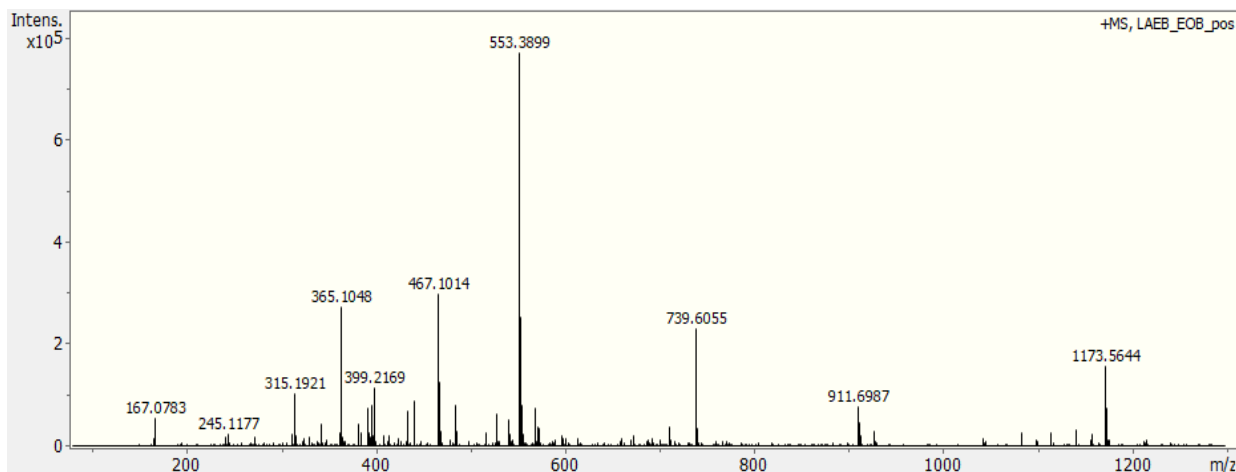
3-O- $\{\alpha$ -L-ραμνοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-γλυκοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 4)- $[\beta$ -D-γλυκοπυρανοσυλο-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-αραβινοπυρανοσυλο $\}$ -22-ακετοξυ-13,28-εποξυ-16,28-διυδροξυ-ολεάνιο



Η ουσία **3** απομονώθηκε ως λευκή άμορφη κόνις και η ταυτοποίησή της έγινε με την βοήθεια φασματοσκοπικών τεχνικών 1D και 2D NMR ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , COSY, ROESY, HSQC-DEPT, HSQC-TOCSY και HMBC) αλλά και με φασματοσκοπία μάζης MS/MS. Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα έγινε χωριστά για την ταυτοποίηση του άγλυκου (Glombitza & Kurth, 1987) και χωριστά για την ταυτοποίηση των σακχάρων και της αλληλουχίας τους (Matsunami et al., 2011; Podolak et al., 2013a).

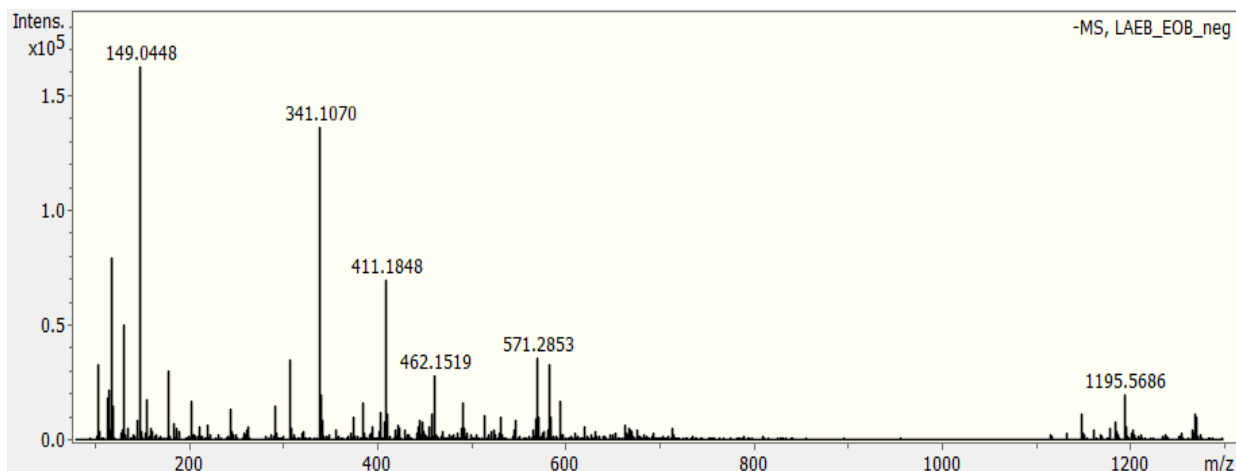
Η στραλυσσαπωνίνη Γ απομονώνεται για πρώτη φορά και αποτελεί νέο φυσικό προϊόν.

## HRESIMS data



Experimental:  $m/z$  1173.5454  $[M+K]^+$  calculated 1173.5460 for  $C_{55}H_{90}KO_{24}$

Meas. $m/z$	Ion Formula	$m/z$	err [ppm]	err [mDa]	mSigma	rdb	Adduct
1173.5644	$C_{55}H_{90}KO_{24}$	1173.5454	-16.3	19.1	113.7	11	M+K



Experimental:  $m/z$  1133.5749  $[M-H]^-$  calculated 1133.5745 for  $C_{55}H_{89}O_{24}$

Meas. $m/z$	Ion Formula	$m/z$	err [ppm]	err [mDa]	mSigma	rdb	Adduct
1133.5690	$C_{55}H_{89}O_{24}$	1133.5749	5.2	5.9	125.3	11	M-H

## Οπτική στροφική διασπορά (Optical Rotation Dispersion)

Λυχνία	$\lambda$ (nm)	$[a]_D^{20}$ (MeOH c, 0.09)
Na	589	-9.90
Hg	365	-18.70
	436	-20.90
	546	-24.20
	578	-9.90

Από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  παρατηρήθηκαν τα εξής χαρακτηριστικά σήματα του ολεανικού σκελετού με εποξειδικό δακτύλιο:

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  5.30 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-22.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  4.70 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-28 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  4.26 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-16 ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 5.0 \text{ Hz}$ ).
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  3.13 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-3 ως μια διπλώς διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 12.7, 5.0 \text{ Hz}$ ).
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.73 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5 ως μια διπλώς διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 11.0, 3.4 \text{ Hz}$ ).

Στα υψηλά πεδία παρατηρήθηκαν τα σήματα των μεθυλίων του ολεανικού σκελετού με εποξειδικό δακτύλιο:

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  2.03 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου 22- $\text{CH}_3\text{CO}$  ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  1.29 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-27 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  1.17 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-26 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  1.05 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-23 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  1.00 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-30 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.98 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-29 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.90 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-25 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  0.83 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλίου H-24 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.

Στην μεσαία περιοχή του φάσματος διακρίνονται σήματα που υποδηλώνουν την παρουσία σακχάρων ( $\delta_H$  5.28 - 3.19).

- Σε  $\delta_H$  5.28 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'''' της ραμνόσης ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 1.6$  Hz, *eq-eq* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  4.62 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης I ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 8.1$  Hz, *ax-ax* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  4.60 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της γλυκόσης II ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 8.1$  Hz, *ax-ax* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  4.50 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της αραβινόσης ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 4.6$  Hz, *ax-eg* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  1.30 εμφανίζεται το μεθύλιο της ραμνόσης H-6'''' της ραμνόσης ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια ( $J= 6.4$  Hz).

Από το φάσμα COSY βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των υπόλοιπων πρωτονίων του σκελετού αλλά και ορισμένα σήματα των σακχάρων. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'''' ( $\delta_H$  5.28) της ραμνόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2'''' ( $\delta_H$  3.93).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' ( $\delta_H$  4.62) της γλυκόσης I συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2'' ( $\delta_H$  3.19).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' ( $\delta_H$  4.60) της γλυκόσης II συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2''' ( $\delta_H$  3.45).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' ( $\delta_H$  4.50) της αραβινόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2' ( $\delta_H$  3.86).
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-6'''' ( $\delta_H$  1.30) της ραμνόσης συζεύγνυται με το γειτονικό τους πρωτόνιο H-5''' ( $\delta_H$  4.12).

Από το φάσμα ROESY επιβεβαιώθηκε η στερεοχημεία σε όλους τους άνθρακες του μορίου:

- Το πρωτόνιο H-28 ( $\delta_H$  4.70) δίνει σήμα ROE με το πρωτόνιο H-16 σε  $\delta_H$  4.26, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-26 ( $\delta_H$  1.17) δίνουν σήματα ROE, με το πρωτόνιο H-18 σε  $\delta_H$  1.69 και με τα μεθυλικά πρωτόνια H-25 σε  $\delta_H$  0.90, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-23 ( $\delta_H$  1.05) δίνουν σήματα ROE με το ανωμερικό πρωτόνιο της αραβινόσης H-1' σε  $\delta_H$  4.50, το πρωτόνιο H-3 σε  $\delta_H$  3.13 και το πρωτόνιο H-5 σε  $\delta_H$  0.73, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-30 ( $\delta_H$  1.00) δίνουν σήματα ROE με το πρωτόνιο H-22 σε  $\delta_H$  5.30 και το πρωτόνιο H-18 σε  $\delta_H$  1.69, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-25 ( $\delta_H$  0.90) δίνουν σήματα ROE με τα μεθυλικά πρωτόνια H-26 σε  $\delta_H$  1.17 και τα μεθυλικά πρωτόνια H-24 σε  $\delta_H$  0.83, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στερεοχημικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

Από το φάσμα HSQC-TOCSY βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των υπόλοιπων πρωτονίων των σακχάρων αλλά και των ανθράκων τους.

Από το φάσμα HSQC-DEPT βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονιωμένων ανθράκων (Πίνακας Γ.1.3.1).

Από το φάσμα HMBC ταυτοποιήθηκαν όλοι οι τεταρτοταγείς άνθρακες, ενώ λήφθηκαν και οι εξής διευκρινιστικές πληροφορίες:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'''' της ραμνόσης ( $\delta_H$  5.28) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  78.8 (C-2'''), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της ραμνόσης συνδέεται στη θέση 2 της γλυκόσης II.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης I ( $\delta_H$  4.62) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  79.6 (C-2'), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 2 της αραβινόσης.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της γλυκόσης II ( $\delta_H$  4.60) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  76.6 (C-4'), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 4 της αραβινόσης.

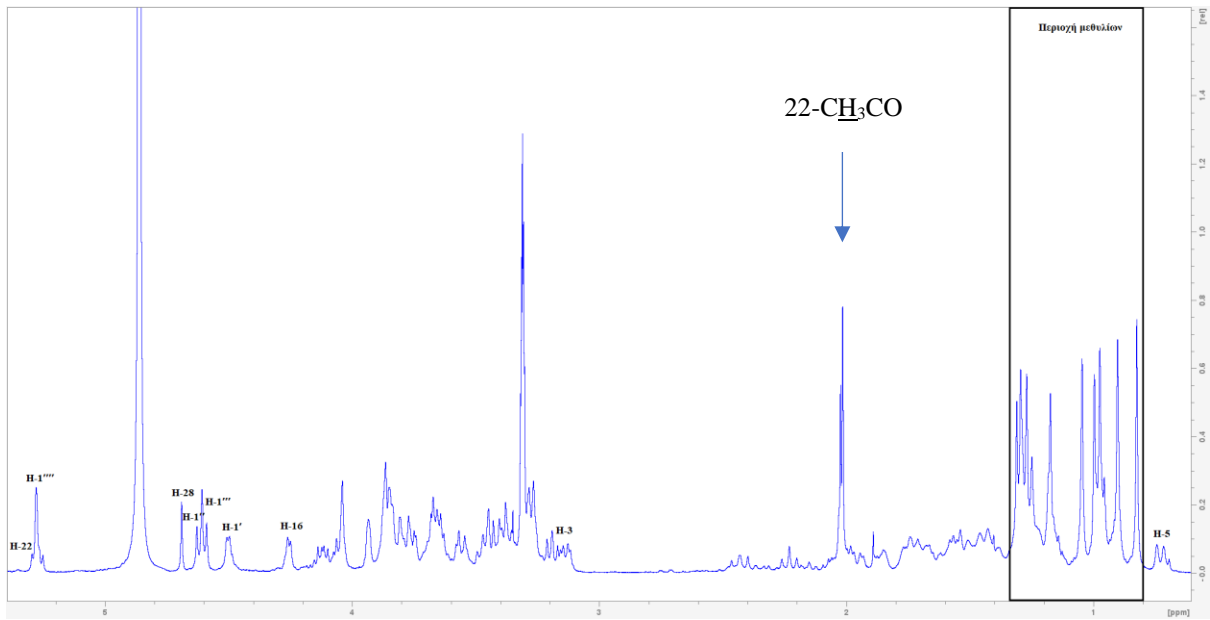
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της αραβινόσης ( $\delta_H$  4.50) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  90.9 (C-3), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 3 του άγλυκου.

**Πίνακας Γ.1.3.1. Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 3 (CD<sub>3</sub>OD, 400 & 500 MHz).**

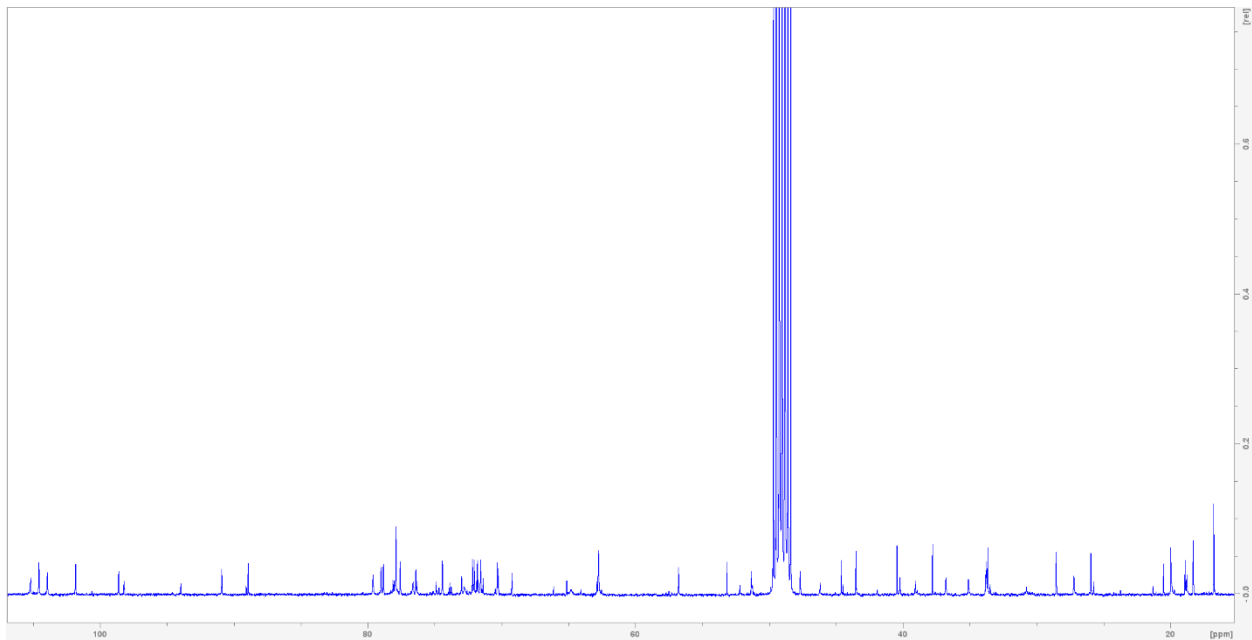
Θέση	$\delta_C$ (ppm)	$\delta_H$ (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)	HMBC
<b>Άγλυκο</b>				
1	39.7	1.75	*	
		0.93		
2	26.9	1.85	*	
		1.74		
3	90.9	3.13	dd (12.7, 5.0)	C-23, C-24, C-1'
4	39.9	-	-	-
5	56.4	0.73	dd (11.0, 3.4)	C-4, C-10, C-24
6	18.5	1.51	*	C-8
		1.45		
7	34.2	1.57	*	
		1.19		
8	43.4	-	-	-
9	50.9	1.27	*	C-11
10	37.5	-	-	-
11	19.6	1.67	*	C-9
		1.46		
12	33.3	2.04	*	C-11
		1.40		
13	88.5	-	-	-
14	45.2	-	-	-
15	36.4	1.97	dd (14.8, 5.0)	C-8, C-17, C-27
		1.26	*	

16	70.2	4.26	d (5.0)	C-14, C-17, C-18, C-22, C-28
17	52.0	-	-	-
18	47.4	1.69	*	
19	38.6	2.43	d (13.8)	C-18, C-29, C-30
		1.17	*	
20	33.4	-	-	-
21	41.6	2.23	d (12.1)	C-17, C-19, C-20, C-22, C-29, C-30
		1.56	dd (12.1, 6.0)	
22	73.4	5.30	*	C-16, C-17, C-21, C-28, 22-CO
23	28.3	1.05 s	s	C-1, C-4, C-5, C-24
24	16.5	0.83 s	s	C-1, C-4, C-5, C-23
25	16.4	0.90 s	s	C-1, C-5, C-9, C-10
26	18.5	1.17 s	s	C-7, C-8, C-9, C-14
27	19.8	1.29 s	s	C-8, C-13, C-14, C-15
28	98.0	4.70 s	*	C-13, C-16, C-17, C-18
29	33.7	0.98 s	s	C-19, C-21, C-30
30	25.9	1.00 s	s	C-19, C-21, C-29
22- CH <sub>3</sub> CO	20.8	2.03	s	22-CO
22-CO	172.8	-	-	-
<b>Αραβινόση</b>				
1'	105.2	4.50	d (4.4)	C-3, C-3'
2'	79.6	3.86	*	
3'	72.8	3.85	*	
4'	76.6	4.04	*	
5'	64.6	4.06	*	C-1', C-3'
		3.56	dd (14.0, 4.4)	
<b>Γλυκόση Ι</b>				

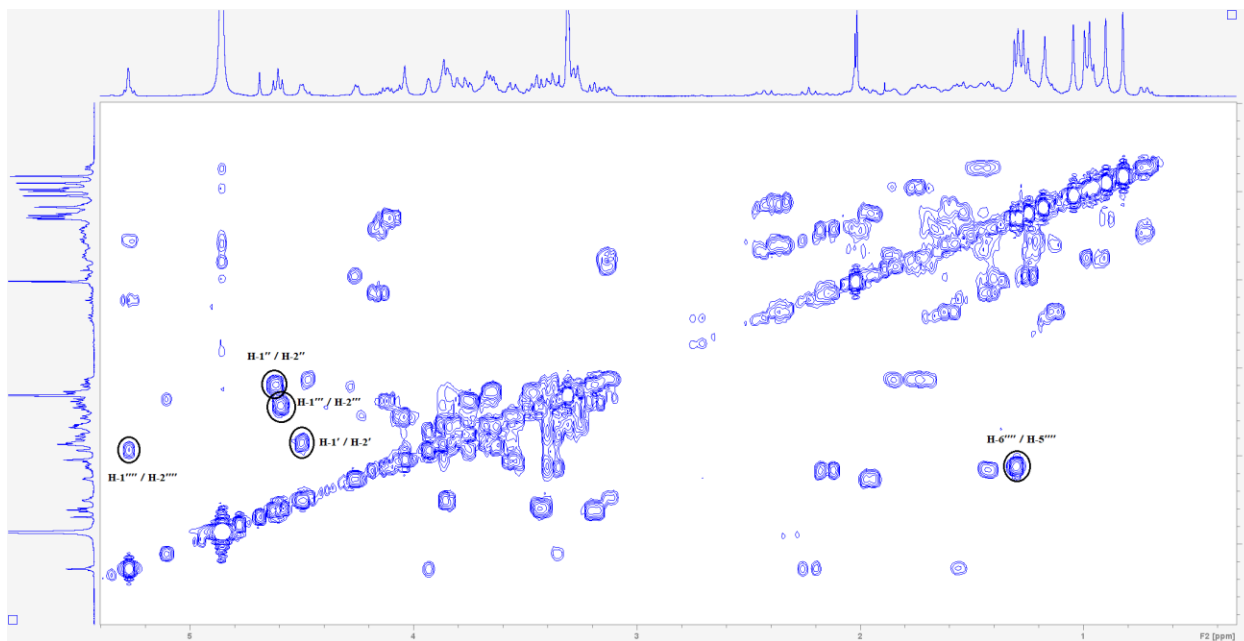
1''	104.6	4.62	d (8.1)	C-2'
2''	76.3	3.19	t (8.1)	C-1'', C-3''
3''	77.6	3.39	*	
4''	71.6	3.29	*	C-6''
5''	76.5	3.30	*	
6''	62.6	3.85	*	
		3.65		
<b>Γλυκόση II</b>				
1'''	104.0	4.60	d (8.1)	C-4'
2'''	78.8	3.45	t (8.1)	
3'''	77.4	3.41	t (8.1)	C-4'''
4'''	71.7	3.27	*	
5'''	76.6	3.28	*	C-6'''
6'''	62.5	3.84	*	
		3.66		
<b>Ραμνóση</b>				
1''''	101.8	5.28	d (1.4)	C-2''', C-3''', C-5''''
2''''	71.8	3.93	dd (3.3, 1.4)	C-3''', C-4''''
3''''	72.1	3.76	dd (9.4, 3.3)	C-4''''
4''''	74.3	3.38	t (9.4)	C-2''', C-6''''
5''''	70.3	4.12	m	
6''''	18.3	1.30	d (6.4)	C-4''', C-5''''
* επικαλυπτόμενα σήματα				



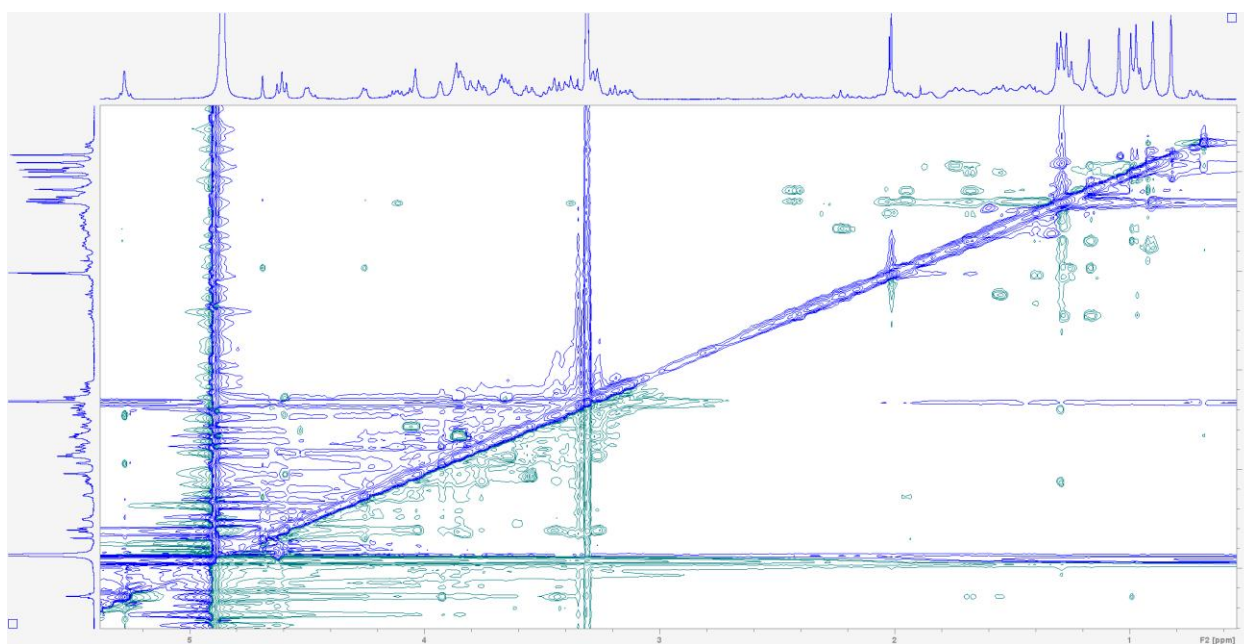
**Εικόνα Γ.1.3.1:** Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR της ουσίας **3** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).



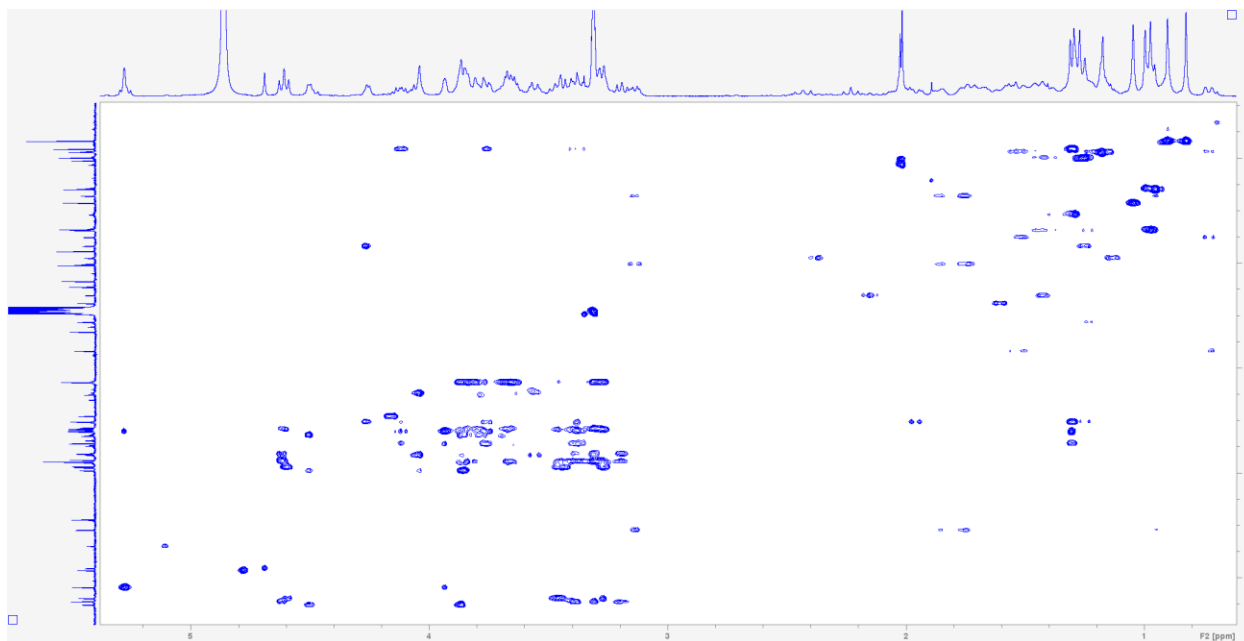
**Εικόνα Γ.1.3.2:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR της ουσίας **3** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).



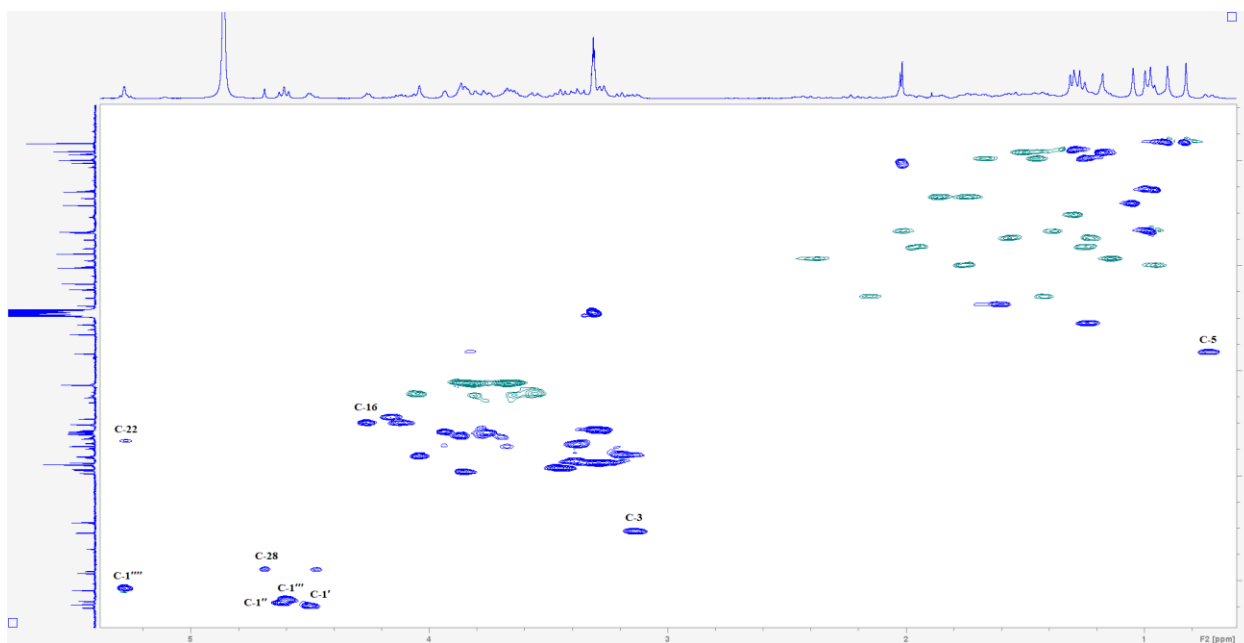
**Εικόνα Γ.1.3.3:** Φάσμα COSY της ουσίας **3** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



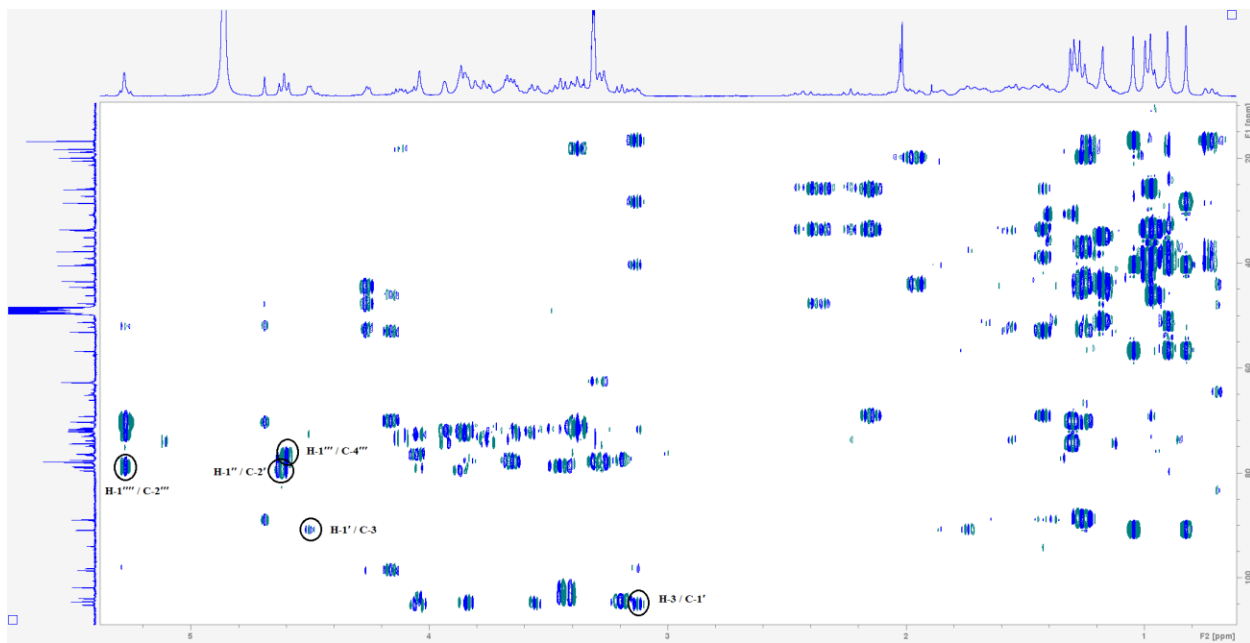
**Εικόνα Γ.1.3.4:** Φάσμα ROESY της ουσίας **3** (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz).



Εικόνα Γ.1.3.5: Φάσμα HSQC-TOCSY της ουσίας **3** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



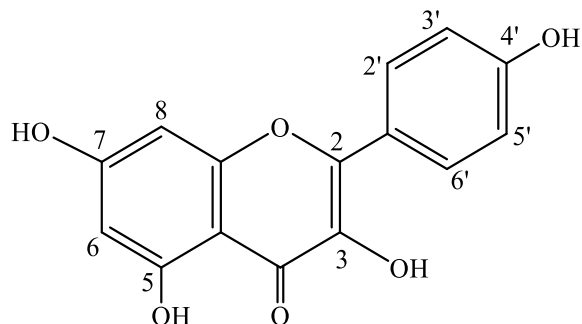
Εικόνα Γ.1.3.6: Φάσμα HSQC-DEPT της ουσίας **3** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



Εικόνα Γ.1.3.7: Φάσμα HMBC της ουσίας 3 ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).

## Γ.2. ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ

### Γ.2.1. Ουσία 4: Καιμπερόλη (3,5,7,4'-τετραϋδροξυφλαβόνη)



Η ουσία 4 απομονώθηκε ως κίτρινη κόνις και η ταυτοποίησή της έγινε με την βοήθεια φασματοσκοπικών τεχνικών 1D και 2D NMR ( $^1\text{H-NMR}$  και COSY) καθώς και με τη σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Manivannan & Devi, 2020; Farzana et al., 2022).

Ανήκει στην κατηγορία των φλαβονολών και αντιπροσωπεύει ένα από τα πιο ευρέως διαδεδομένα φλαβονοειδή που συνήθως συναντάται με τη μορφή γλυκοσίδη. Η καιμπερόλη απαντάται σε διάφορα τμήματα φυτών, όπως σπέρματα, φύλλα και καρπούς. Η καιμπερόλη και τα γλυκοσυλιωμένα παράγωγά της έχουν αποδειχθεί ότι είναι καρδιοπροστατευτικά, νευροπροστατευτικά, αντιφλεγμονώδη, αντιδιαβητικά, αντιοξειδωτικά, αντιμικροβιακά και έχουν αντικαρκινική δράση (Imran et al., 2019). Έχει απομονωθεί ξανά από το υπό μελέτη είδος *L. atropurpurea* (Ulusoylu et al., 2003).

Από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  παρατηρήθηκε:

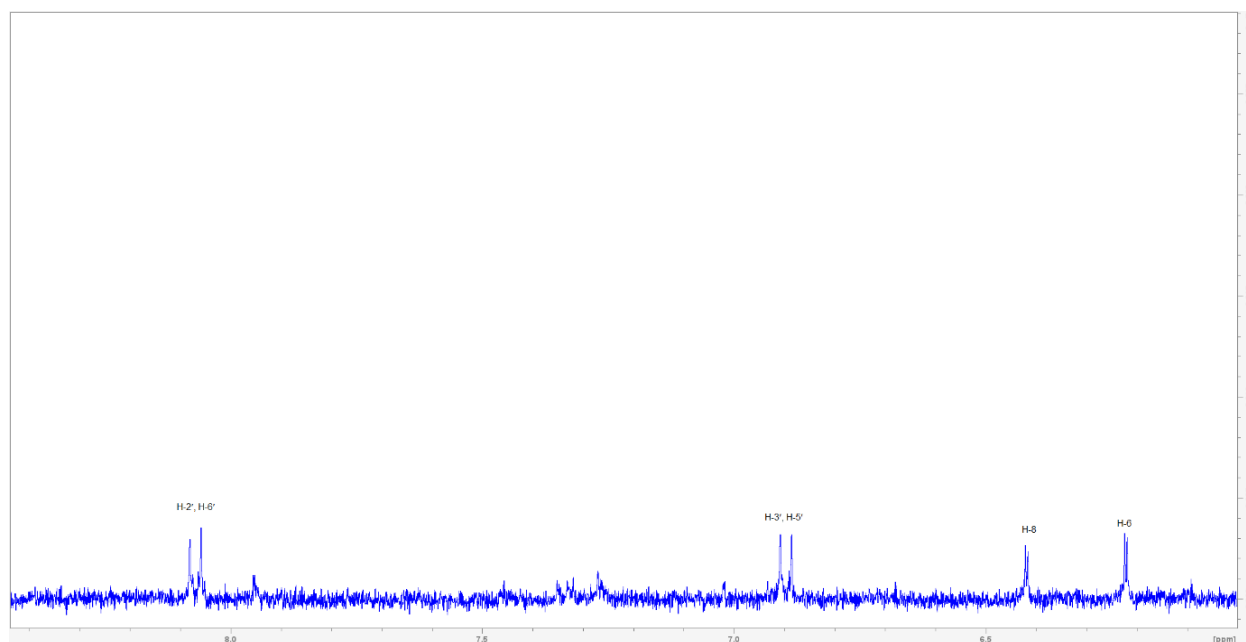
Η ύπαρξη ενός AA'BB' υποκατεστημένου αρωματικού συστήματος, που υποδηλώνει την ύπαρξη υποκαταστάτη στην θέση 4' του B δακτυλίου.

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  8.04 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2', H-6' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δυο πρωτόνια ( $J= 8.9 \text{ Hz}$ , *ορθο-σύζευξη*).
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  6.89 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3', H-5' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δυο πρωτόνια ( $J= 8.9 \text{ Hz}$ , *ορθο-σύζευξη*).
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  6.39 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-8 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 2.1 \text{ Hz}$ , *μετα-σύζευξη*).

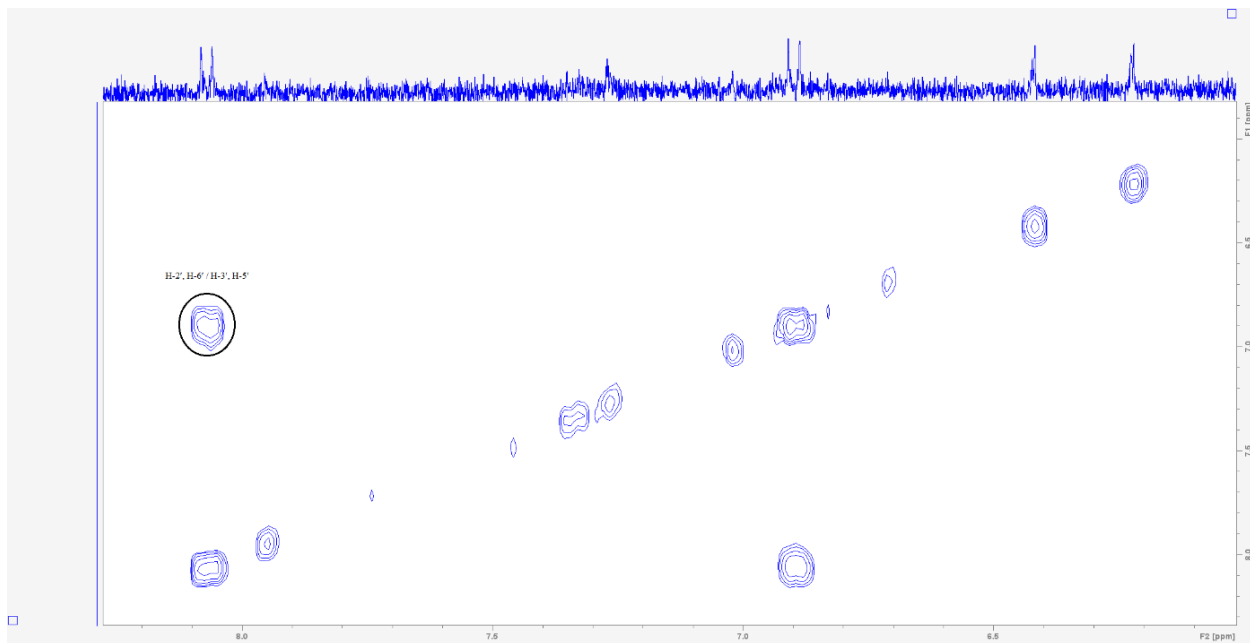
- Σε  $\delta_H$  6.20 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 2.1$  Hz, μετα-σύζευξη).

Από το φάσμα COSY παρατηρήθηκε ότι τα αρωματικά πρωτόνια H-2', H-6' ( $\delta_H$  8.06) συζεύγνυνται με τα γειτονικά τους πρωτόνια H-3', H-5' ( $\delta_H$  6.90).

Πίνακας Γ.2.1.1. Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 4 (CD <sub>3</sub> OD, 400 MHz).		
Θέση	$\delta_H$ (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Άγλυκο		
6	6.20	d (2.1)
8	6.39	d (2.1)
2', 6'	8.04	d (8.9)
3', 5'	6.89	d (8.9)

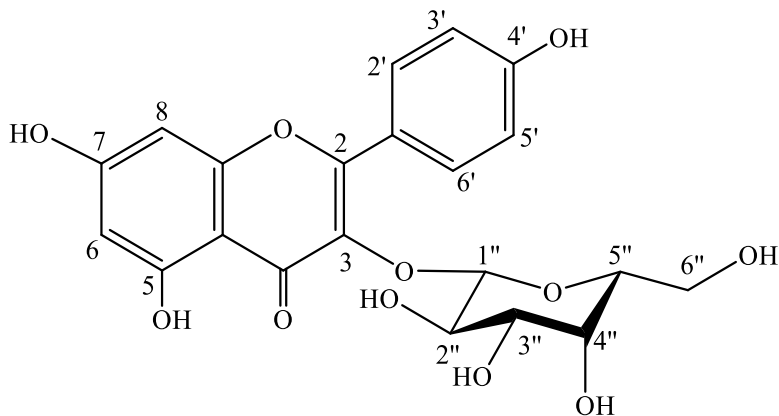


Εικόνα Γ.2.1.1: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της ουσίας 4 (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



**Εικόνα Γ.2.1.2:** Φάσμα COSY της ουσίας **4** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).

### Γ.2.2. Ουσία 5: Τριφολίνη (καιμπερολο-3-O-β-D-γαλακτοσίδης)



Η ουσία **5** απομονώθηκε ως κίτρινη κόνις και η ταυτοποίησή της έγινε με την βοήθεια φασματοσκοπικών τεχνικών 1D και 2D NMR ( $^1\text{H-NMR}$ , COSY και HSQC) καθώς και με τη σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Ma et al., 2022).

Η τριφολίνη ανήκει στην κατηγορία των φλαβονολών και εντοπίζεται σε μια ποικιλία φυτών όπως το *Diospyros blancoi* A.DC. και το *Camptotheca acuminata* Decne. Επίσης σε φαρμακολογικές μελέτες έχει επιδείξει αντιμυκητιασική και αντικαρκινική δράση (Kim et al., 2016).

Από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  παρατηρήθηκε:

Η ύπαρξη ενός AA'BB' υποκατεστημένου αρωματικού συστήματος, που υποδηλώνει την ύπαρξη υποκαταστάτη στην θέση 4' του B δακτυλίου.

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  8.06 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2', H-6' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δυο πρωτόνια ( $J= 8.9 \text{ Hz}$ , *ortho*-σύζευξη).
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  6.90 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3', H-5' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δυο πρωτόνια ( $J= 8.9 \text{ Hz}$ , *ortho*-σύζευξη).
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  6.41 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-8 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 2.0 \text{ Hz}$ , *meta*-σύζευξη).
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  6.22 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 2.0 \text{ Hz}$ , *meta*-σύζευξη).

Στην μεσαία περιοχή του φάσματος διακρίνονται σήματα που υποδηλώνουν την παρουσία σακχάρου ( $\delta_H$  5.13 - 3.22).

- Σε  $\delta_H$  5.13 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της εξόσης ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 7.7$  Hz, *ax-ax* σύζευξη).

Η εξόση ταυτοποιήθηκε ως γαλακτόση καθώς βιβλιογραφικά το ανωμερικό πρωτόνιο της γλυκόσης στην αστραγαλίνη (καιμπερολο-3-O-β-D-γλυκοσίδης) βρίσκεται σε  $\delta_H$  5.25 σαφώς μεγαλύτερο από αυτό της τριφολίνης (Ma et al., 2022).

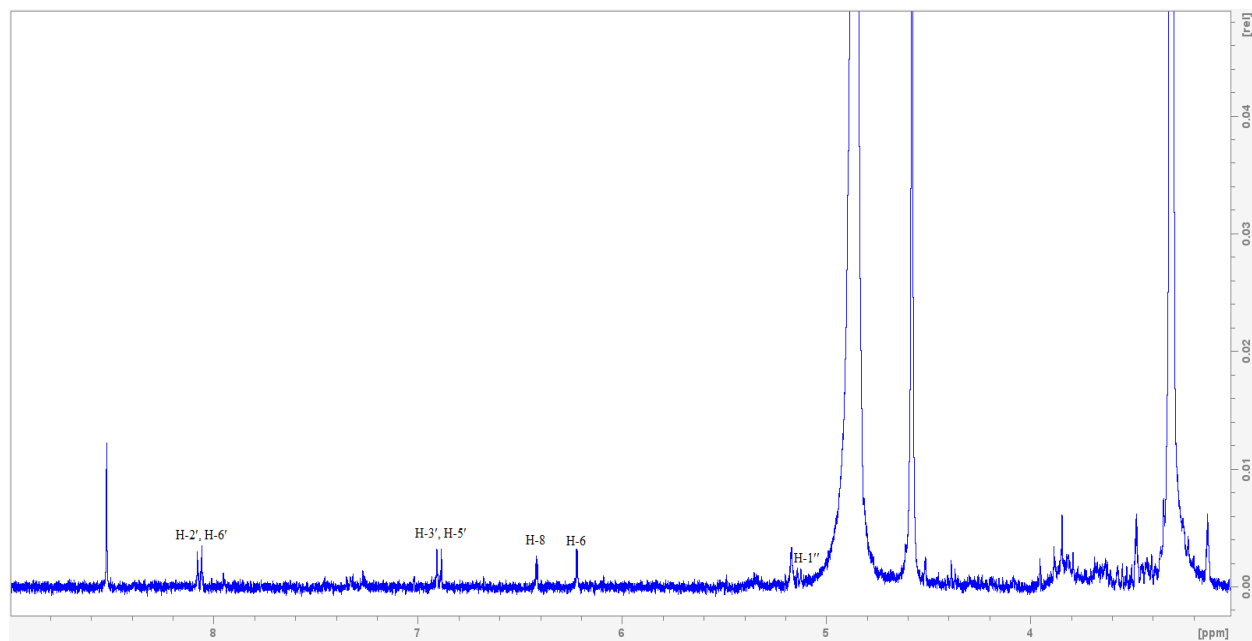
Από το φάσμα COSY παρατηρήθηκε ότι τα αρωματικά πρωτόνια H-2', H-6' ( $\delta_H$  8.06) συζεύγνυνται με τα γειτονικά τους πρωτόνια H-3', H-5' ( $\delta_H$  6.90) και το πρωτόνιο H-1'' συζεύγνυται με το H-2'' του σακχάρου.

Από το φάσμα HSQC βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονιωμένων ανθράκων του σκελετού του μορίου (Πίνακας Γ.2.2.1).

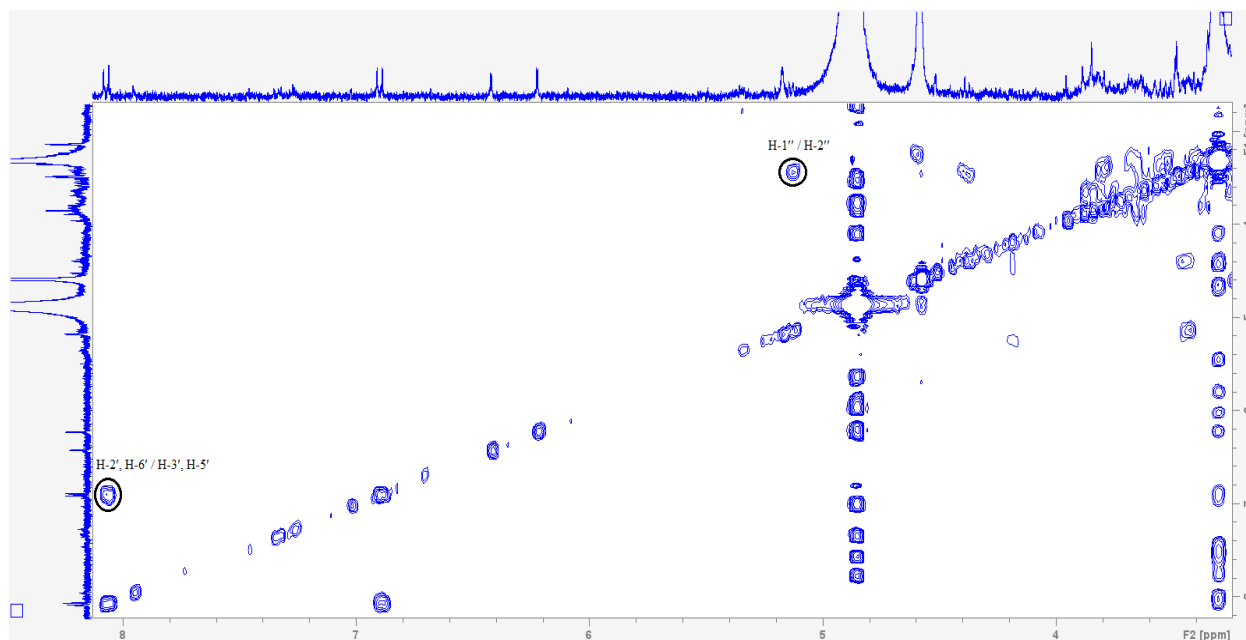
Πίνακας Γ.2.2.1. Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 5 (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).

Θέση	δ <sub>C</sub> (ppm)**	δ <sub>H</sub> (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Άγλυκο			
6	99.8	6.22	d (2.0)
8	94.6	6.41	d (2.0)
2', 6'	132.1	8.06	d (8.9)
3', 5'	115.8	6.90	d (8.9)
Γαλακτόση			
1''	104.1	5.13	d (7.7)
2''	75.8	3.22	*
3''	77.7	3.26	*
4''	71.9	3.63	*
5''	77.5	3.40	*
6''a	62.4	3.67	*
6''b		3.85	*

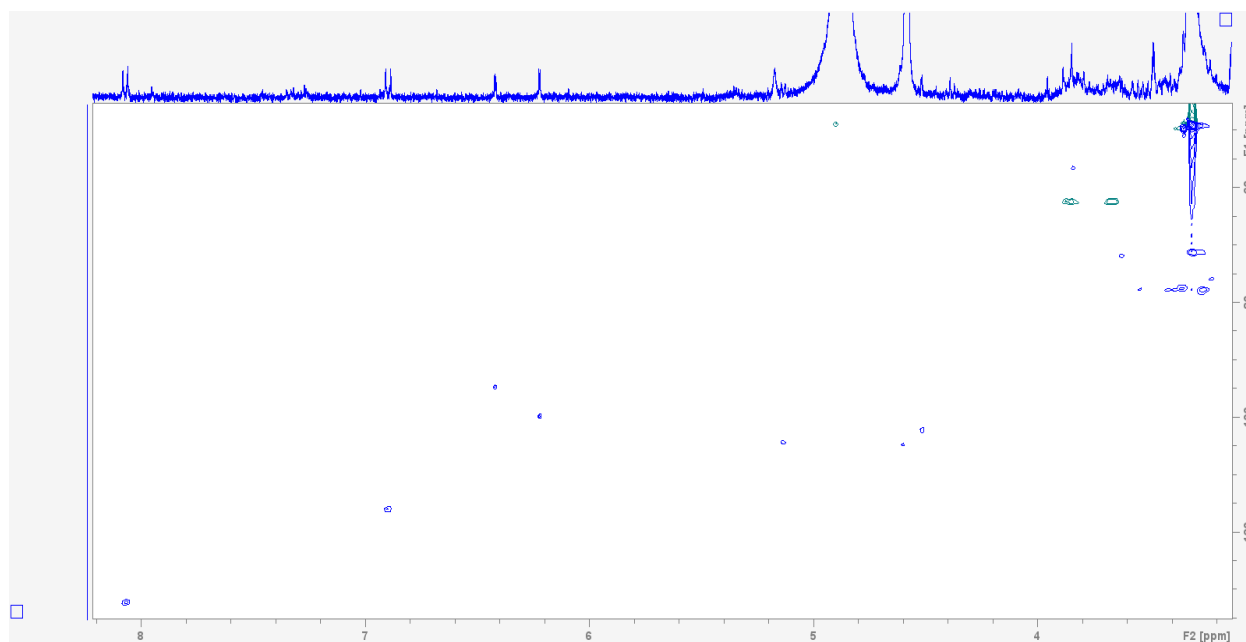
\* επικαλυπτόμενα σήματα, \*\* από φάσμα HSQC



Εικόνα Γ.2.2.1: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της ουσίας 5 (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).

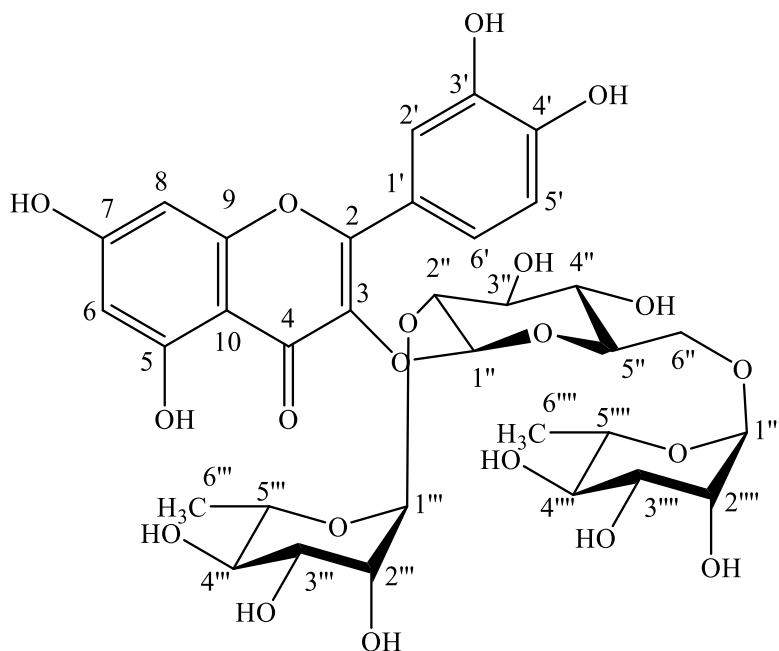


**Εικόνα Γ.2.2.2:** Φάσμα COSY της ουσίας **5** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



**Εικόνα Γ.2.2.3:** Φάσμα HSQC της ουσίας **5** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).

**Γ.2.3. Ουσία 6: Μανγκασλίνη** [κερκετινο-3-O-(2'',6''-δι-O-α-L-ραμνοπυρανοσυλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης]



Η ουσία **6** απομονώθηκε ως κίτρινη κόνις και η ταυτοποίησή της έγινε με την βοήθεια φασματοσκοπικών τεχνικών 1D και 2D NMR ( $^1\text{H-NMR}$ , COSY, HSQC και HMBC) καθώς και με τη σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Yves Champavier et al., 2000; Kazuma et al., 2003).

Ανήκει στην κατηγορία των γλυκοσιδών των φλαβονολών και είναι η πρώτη φορά που απομονώνεται από το γένος *Lysimachia*. Παρόλα αυτά το παράγωγο κερκετινο-3-O-(2'',6''-δι-O-α-L-ραμνοπυρανοσυλο)-β-D-γαλακτοπυρανοσίδης έχει απομονωθεί από το συγκεκριμένο γένος (βλ. Δρογοχημεία). Το συγκεκριμένο φλαβονοειδές δεν συναντάται ευρέως ως φυσικό προϊόν, ωστόσο σε μελέτη του είδους *Alhagi sparsifolia* Shap. βρέθηκε η συγκεκριμένη ουσία και επέδειξε αντιφλεγμονώδη δράση σε *in vivo* δοκιμασία (Zhou et al., 2017).

Από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  εντοπίστηκε η ύπαρξη ενός ABX υποκατεστημένου αρωματικού συστήματος, που υποδηλώνει την ύπαρξη υποκαταστατών στις θέσεις 3' και 4' του Β δακτυλίου. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  7.62 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6' ως μια διπλώς διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J = 8.0, 2.1 \text{ Hz}$ , *ortho*- & *meta*-σύζευξη).

- Σε  $\delta_H$  7.60 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2' ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 2.1$  Hz, *μετα-σύζευξη*).
- Σε  $\delta_H$  6.87 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 8.0$  Hz, *ορθο-σύζευξη*).

Τα πρωτόνια του Α δακτυλίου εμφανίζονται ως διπλές κορυφές με μικρές σταθερές συζεύξεις ( $J= 2.1$  Hz, *μετα-σύζευξη*) σε  $\delta_H$  6.38 (H-8) και σε  $\delta_H$  6.19 (H-6), αντίστοιχα.

Στην μεσαία περιοχή του φάσματος διακρίνονται σήματα που υποδηλώνουν την παρουσία σακχάρων ( $\delta_H$  5.59 - 3.23).

- Σε  $\delta_H$  5.59 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της εξόσης ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 7.8$  Hz, *ax-ax* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  5.23 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της ραμνόσης I ως μια ευρεία απλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο.
- Σε  $\delta_H$  4.50 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'''' της ραμνόσης II ως μια ευρεία απλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο.
- Σε  $\delta_H$  1.08 εμφανίζεται το μεθύλιο της ραμνόσης H-6'''' της ραμνόσης II ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια ( $J= 6.2$  Hz).
- Σε  $\delta_H$  1.00 εμφανίζεται το μεθύλιο της ραμνόσης H-6''' της ραμνόσης I ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια ( $J= 6.2$  Hz).

Είναι αξιοσημείωτο ότι το H-3'' της εξόσης εμφανίζεται ως τριπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ( $J= 8.9$  Hz), που υποδεικνύει την *ax-ax* σύζευξη του με τα γειτονικά πρωτόνια, συνεπώς πρόκειται για γλυκόση.

Από το φάσμα COSY βρέθηκαν κυρίως οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων των σακχάρων. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

- Το πρωτόνιο H-6' ( $\delta_H$  7.62) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-5' ( $\delta_H$  6.87).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' ( $\delta_H$  5.59) της γλυκόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2'' ( $\delta_H$  3.64).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' ( $\delta_H$  5.23) της ραμνόσης I συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2''' ( $\delta_H$  4.02).

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'''' ( $\delta_H$  4.50) της ραμνόσης II συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2'''' ( $\delta_H$  3.58).
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-6'''' ( $\delta_H$  1.08) της ραμνόσης II συζεύγνυται με το γειτονικό τους πρωτόνιο H-5'''' ( $\delta_H$  3.42).
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-6''' ( $\delta_H$  1.00) της ραμνόσης I συζεύγνυται με το γειτονικό τους πρωτόνιο H-5''' ( $\delta_H$  4.08).

Από το φάσμα HSQC βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονιωμένων ανθράκων του σκελετού του μορίου (Πίνακας Γ.2.3.1).

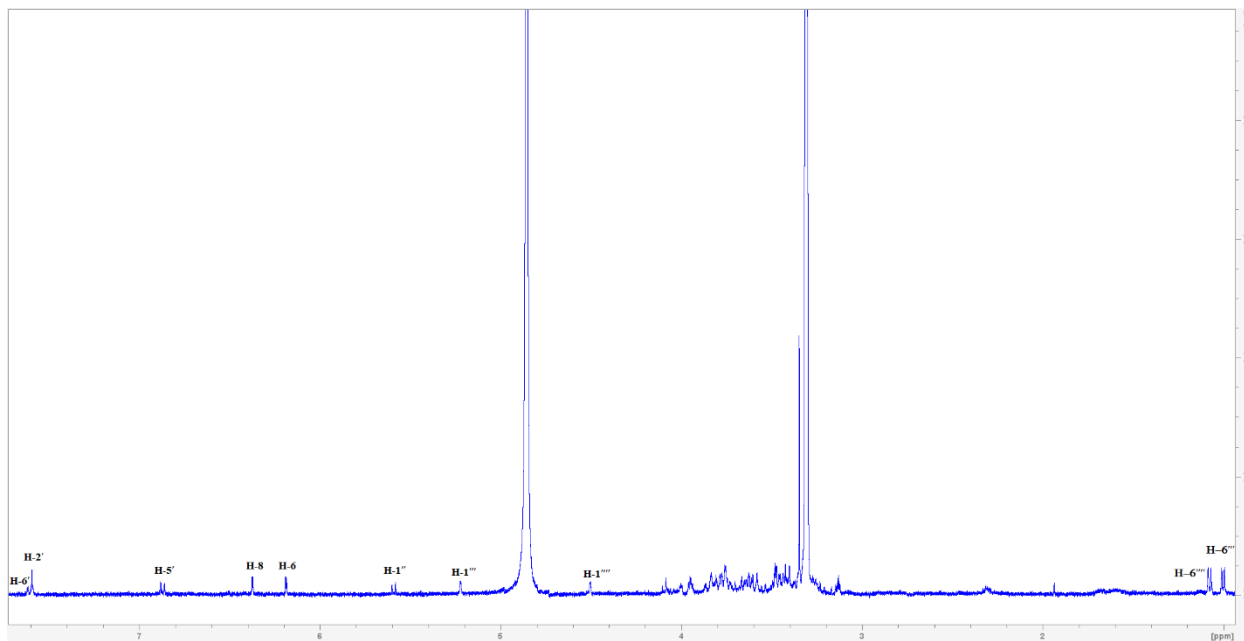
Από το φάσμα HMBC ταυτοποιήθηκαν οι τεταρτοταγείς άνθρακες, ενώ λήφθηκαν και οι εξής διευκρινιστικές πληροφορίες:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης ( $\delta_H$  5.59) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  133.7 (C-3), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 3 του άγλυκου.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της ραμνόσης I ( $\delta_H$  5.23) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  79.9 (C-2''), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 2 της γλυκόσης.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'''' της ραμνόσης II ( $\delta_H$  4.50) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_C$  68.1 (C-6''), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 6 της γλυκόσης.

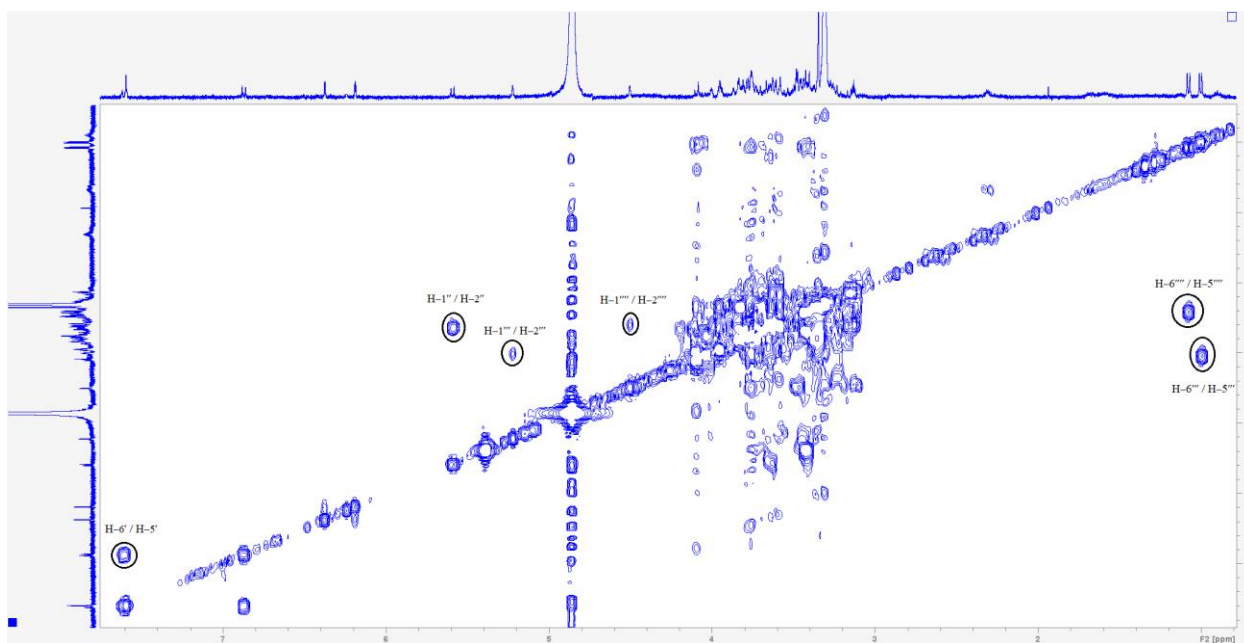
**Πίνακας Γ.2.3.1. Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 6 (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).**

Θέση	$\delta_C$ (ppm)**	$\delta_H$ (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)	HMBC
<b>Άγλυκο</b>				
3	133.7	-	-	-
5	163.2	-	-	-
6	99.5	6.19	d (2.1)	C-5, C-8, C-10
7	165.6	-	-	-
8	94.4	6.38	d (2.1)	C-6, C-7, C-9,
9	158.1	-	-	-

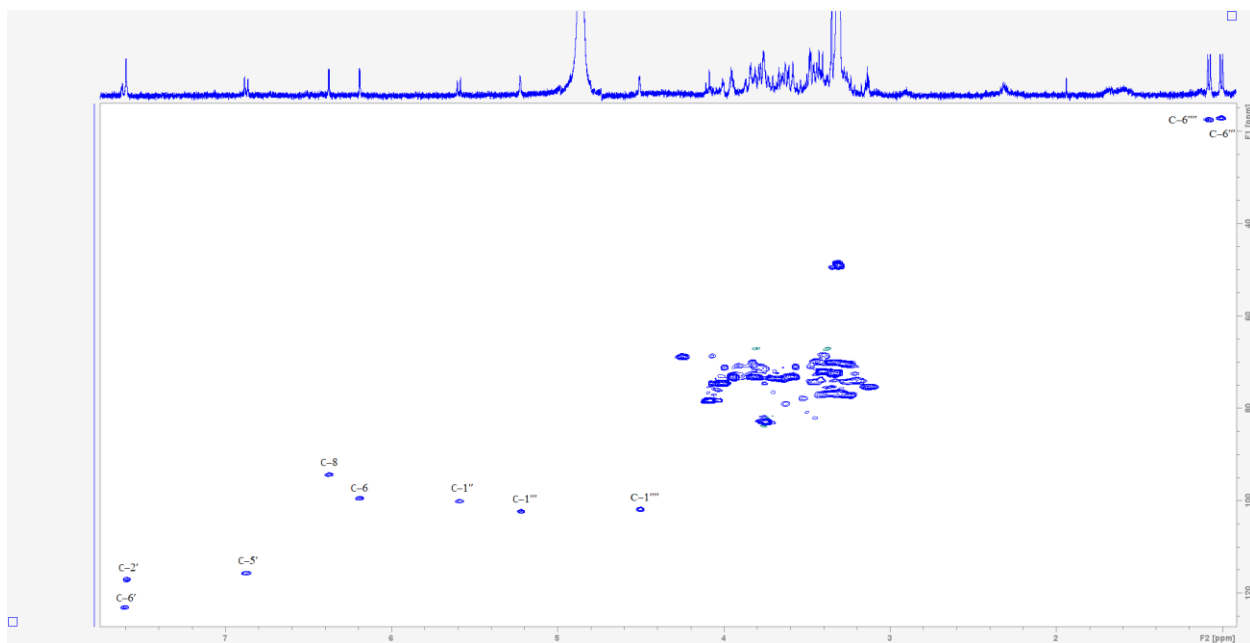
10	105.0	-	-	-
1'	123.7	-	-	-
2'	117.2	7.60	d (2.1)	C-3', C-4', C-6'
3'	149.5	-	-	-
4'	145.7	-	-	-
5'	115.7	6.87	d (8.0)	C-1', C-4'
6'	123.2	7.62	dd (8.0, 2.1)	C-2'
<b>Γλυκόση</b>				
1''	100.2	5.59	d (7.8)	C-3
2''	79.9	3.64	*	
3''	78.6	3.54	t (8.9)	
4''	71.4	3.27	*	
5''	77.2	3.32	*	
6''a	68.1	3.39	*	
6''b		3.82	dd (12.1, 2.2)	
<b>Ραμνóση I</b>				
1'''	102.4	5.23	br s	C-2''
2'''	72.2	4.02	dd (3.0, 1.6)	
3'''	72.1	3.80	*	
4'''	73.5	3.35	*	
5'''	69.7	4.08	m	
6'''	17.3	1.00	d (6.2)	C-4'', C-5''
<b>Ραμνóση II</b>				
1''''	101.9	4.50	br s	C-6''
2''''	71.9	3.58	dd (3.1, 1.7)	
3''''	73.6	3.48	*	
4''''	73.4	3.23	*	
5''''	69.5	3.42	*	
6''''	17.6	1.08	d (6.2)	C-4''', C-5'''
* επικαλυπτόμενα σήματα, ** από φάσμα HSQC και HMBC				



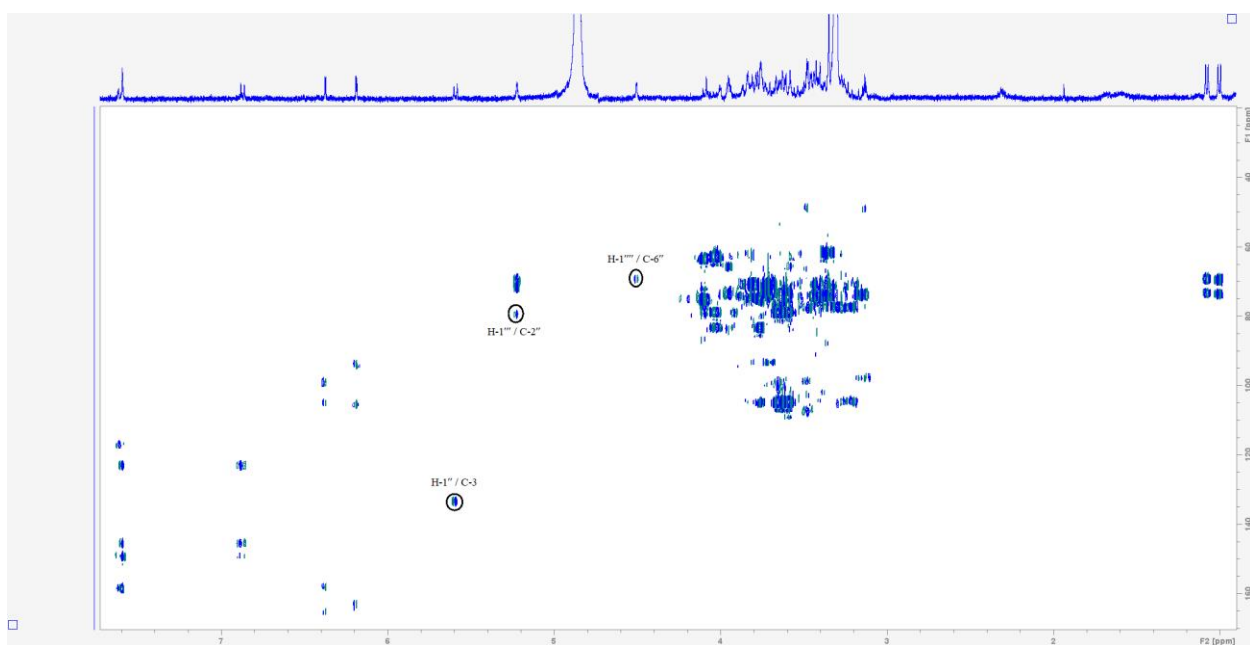
Εικόνα Γ.2.3.1: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της ουσίας **6** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).



Εικόνα Γ.2.3.2: Φάσμα COSY της ουσίας **6** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).

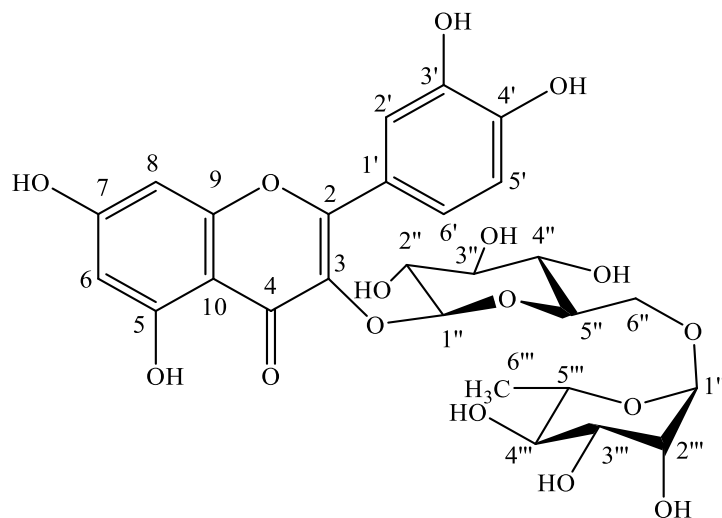


Εικόνα Γ.2.3.3: Φάσμα HSQC της ουσίας **6** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



Εικόνα Γ.2.3.4: Φάσμα HMBC της ουσίας **6** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).

#### Γ.2.4. Ουσία 7: Ρουτίνη (κερκετινο-3-O-β-D-ρουτινοσίδης)



Η ουσία 7 απομονώθηκε ως κίτρινη κόνις και η ταυτοποίησή της έγινε με την βοήθεια φασματοσκοπικών τεχνικών 1D και 2D NMR ( $^1\text{H-NMR}$  και COSY) καθώς και με τη σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Hung et al., 2012; Mouthé Harri et al., 2022). Επιπλέον πραγματοποιήθηκε συγχρωματογράφηση της συγκεκριμένης ουσίας με πρότυπη ουσία και σύγκριση φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$ .

Ανήκει στην κατηγορία των γλυκοσιδών των φλαβονολών και απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1842 από το είδος *Ruta graveolens* L. (Frutos et al., 2019). Είναι η πρώτη φορά που απομονώνεται από το είδος *L. atropurpurea*, ενώ έχει απομονωθεί από διάφορα είδη το γένους (βλ. Δρογοχημεία). Σημαντικές πηγές ρουτίνης αποτελούν τα είδη *Vitis vinifera* L. και *Fagopyrum esculentum* Moench. Η συγκεκριμένη ουσία εμφανίζει ποικίλες φαρμακολογικές δράσεις, όπως αντιοξειδωτική και αντιφλεγμονώδη δράση, ενώ έχει μελετηθεί και για νευροπροστατευτική δράση έναντι νευροεκφυλιστικών νόσων όπως της νόσου Alzheimer (Frutos et al., 2019).

Από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  εντοπίστηκε η ύπαρξη ενός ABX υποκατεστημένου αρωματικού συστήματος, που υποδηλώνει την ύπαρξη υποκαταστατών στις θέσεις 3' και 4' του Β δακτυλίου. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  7.67 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2' ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J = 2.0 \text{ Hz}$ , μετα-σύζευξη).

- Σε  $\delta_H$  7.64 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6' ως μια διπλώς διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 7.9, 2.0$  Hz, *ορθο- & μετα-σύζευξη*).
- Σε  $\delta_H$  6.88 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 7.9$  Hz, *ορθο-σύζευξη*).

Τα πρωτόνια του Α δακτυλίου εμφανίζονται ως διπλές κορυφές με μικρές σταθερές συζεύξεις ( $J= 2.2$  Hz, *μετα-σύζευξη*) σε  $\delta_H$  6.41 (H-8) και σε  $\delta_H$  6.22 (H-6), αντίστοιχα.

Στην μεσαία περιοχή του φάσματος διακρίνονται σήματα που υποδηλώνουν την παρουσία σακχάρων ( $\delta_H$  5.10 - 3.27).

- Σε  $\delta_H$  5.10 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 7.6$  Hz, *ax-ax* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  4.52 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της ραμνόσης ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 1.5$  Hz, *eq-eq* σύζευξη).
- Σε  $\delta_H$  1.15 εμφανίζεται το μεθύλιο της ραμνόσης H-6''' της ραμνόσης ως μια διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια ( $J= 6.3$  Hz).

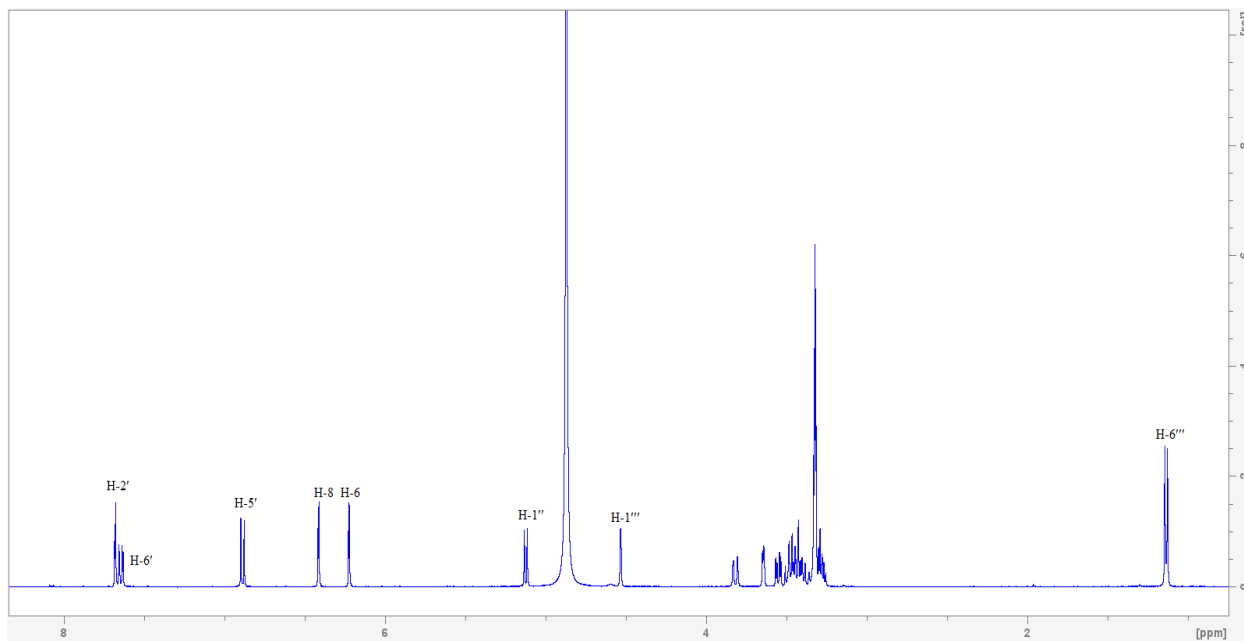
Η απουσία σήματος υπό μορφή απλής κορυφής στην αρωματική περιοχή επιβεβαιώνει την απουσία του H-3. Επιπλέον από τις τιμές  $\delta_H$  των πρωτονίων του δακτυλίου Α υπάρχει η ένδειξη ότι και τα δύο σάκχαρα συνδέονται στη θέση 3 του φλαβονοειδούς. Αν ήταν συνδεδεμένο στη θέση 7, τα σήματα των γειτονικών πρωτονίων H-6 και H-8 θα είχαν μετατοπιστεί προς χαμηλότερα πεδία.

Από το φάσμα COSY βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της γλυκόσης και της ραμνόσης. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

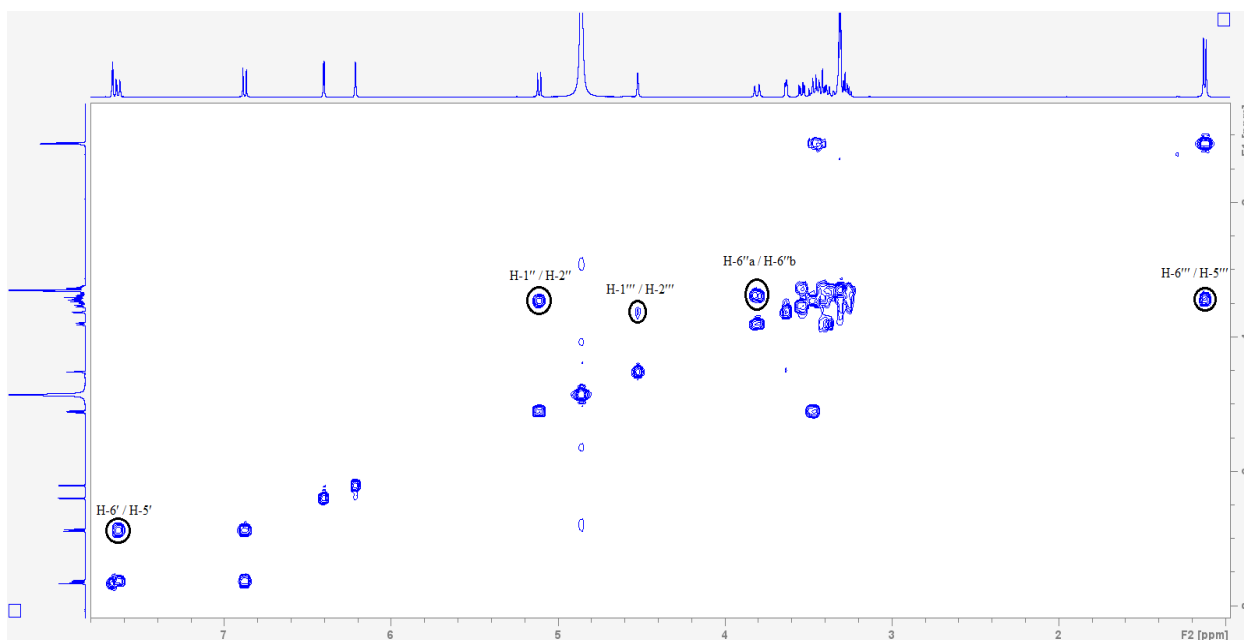
- Το πρωτόνιο H-6' ( $\delta_H$  7.64) του Β δακτυλίου συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-5' ( $\delta_H$  6.88).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' ( $\delta_H$  5.10) της γλυκόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2'' ( $\delta_H$  3.46).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' ( $\delta_H$  4.52) της ραμνόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2''' ( $\delta_H$  3.65).

- Το πρωτόνιο H-6''a ( $\delta_H$  3.82) συζεύγνυται με το δίδυμο πρωτόνιο H-6''b ( $\delta_H$  3.39), ενώ και τα δύο συζεύγνυται με το γειτονικό τους πρωτόνιο H-5'' ( $\delta_H$  3.42).
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-6''' ( $\delta_H$  1.15) συζεύγνυται με το γειτονικό τους πρωτόνιο H-5''' ( $\delta_H$  3.46).

Πίνακας Γ.2.4.1. Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 7 (CD <sub>3</sub> OD, 400 MHz).		
Θέση	$\delta_H$ (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Αγλυκο		
6	6.22	d (2.0)
8	6.41	d (2.0)
2'	7.67	d (2.0)
5'	6.88	d (7.9)
6'	7.64	dd (7.9, 2.0)
Γλυκόση		
1''	5.10	d (7.6)
2''	3.46	*
3''	3.37	*
4''	3.27	*
5''	3.42	*
6''a	3.82	br d (10.5)
6''b	3.39	*
Ραμνόση		
1'''	4.52	d (1.5)
2'''	3.65	dd (3.4, 1.5)
3'''	3.56	dd(9.6, 3.4)
4'''	3.36	*
5'''	3.46	dd (9.6, 6.3)
6'''	1.15	d (6.3)
* επικαλυπτόμενα σήματα		



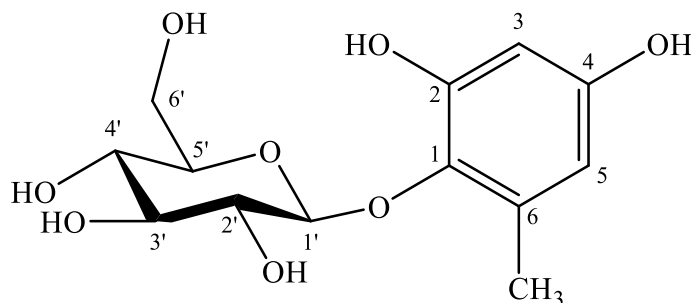
**Εικόνα Γ.2.4.1:** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της ουσίας **7** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).



**Εικόνα Γ.2.4.2:** Φάσμα COSY της ουσίας **7** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).

### Γ.3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΟ ΠΑΡΑΓΩΓΟ

#### Γ.3.1. Ουσία 8: Μυρσινοσίδης Β (2,4-διυδροξυ-6-μεθυλοφαινυλο-β-D-γλυκοκυρανοσίδης)



Η ουσία 8 απομονώθηκε ως λευκή άμορφη κόνις και η ταυτοποίησή της έγινε με την βοήθεια φασματοσκοπικών τεχνικών 1D και 2D NMR ( $^1\text{H-NMR}$ , COSY, HSQC, HMBC,  $^{13}\text{C-NMR}$  και  $^{13}\text{C-DEPT135}$ ) καθώς και με τη σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Zou et al., 2008).

Ανήκει στην κατηγορία των φαινολικών παραγώγων και απομονώθηκε για πρώτη φορά από το είδος *Myrsine africana* L. (Zou et al., 2008). Είναι η πρώτη φορά που απομονώνεται από το είδος *Lysimachia atropurpurea* L. αλλά και από το γένος *Lysimachia*. Σε πρόσφατη μελέτη, υποστηρίζεται η χρήση του μυρσινοσίδη Β ως παράγοντας ικανός να μειώσει τον καταρράκτη διεργασιών που συμβαίνουν κατά την γήρανση στοχεύοντας σε τρεις κρίσιμες διεργασίες που σχετίζονται με τη γήρανση του δέρματος: οξειδωτικό στρες, μη φυσιολογική πρωτεολυτική αποδόμηση και χρόνια φλεγμονή, καθώς και *in vitro* έρευνες επιβεβαιώνουν τη δυνατότητα αφομοίωσης αυτού του παράγοντα στο δέρμα με την εφαρμογή τεχνολογίας μικροβελονών (Fibrich et al., 2020).

Από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός τετραϋποκατεστημένου αρωματικού συστήματος. Τα πρωτόνια του αρωματικού δακτυλίου δίνουν τα εξής σήματα:

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  6.15 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-3 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 2.8 \text{ Hz}$ , μετα-σύζευξη).
- Σε  $\delta_{\text{H}}$  6.09 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J= 2.8 \text{ Hz}$ , μετα-σύζευξη).

Επίσης παρατηρήθηκε η ύπαρξη μεθυλομάδας σε  $\delta_{\text{H}}$  2.27 ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.

Στην μεσαία περιοχή του φάσματος διακρίνονται σήματα που υποδηλώνουν την παρουσία σακχάρου ( $\delta_{\text{H}}$  4.44 - 3.25).

- Σε  $\delta_{\text{H}}$  4.44 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της γλυκόσης ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο ( $J = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $ax-ax$  σύζευξη).

Από το φάσμα COSY βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της γλυκόσης. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' ( $\delta_{\text{H}}$  4.44) της γλυκόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2' ( $\delta_{\text{H}}$  3.45).

- Το πρωτόνιο H-6'a ( $\delta_{\text{H}}$  3.84) συζεύγνυται με το δίδυμο πρωτόνιο H-6'b ( $\delta_{\text{H}}$  3.73), ενώ και τα δύο συζεύγνυται με το γειτονικό τους πρωτόνιο H-5' ( $\delta_{\text{H}}$  3.25).

Από το φάσμα HSQC βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονιωμένων ανθράκων του σκελετού του μορίου (Πίνακας Γ.3.1.1).

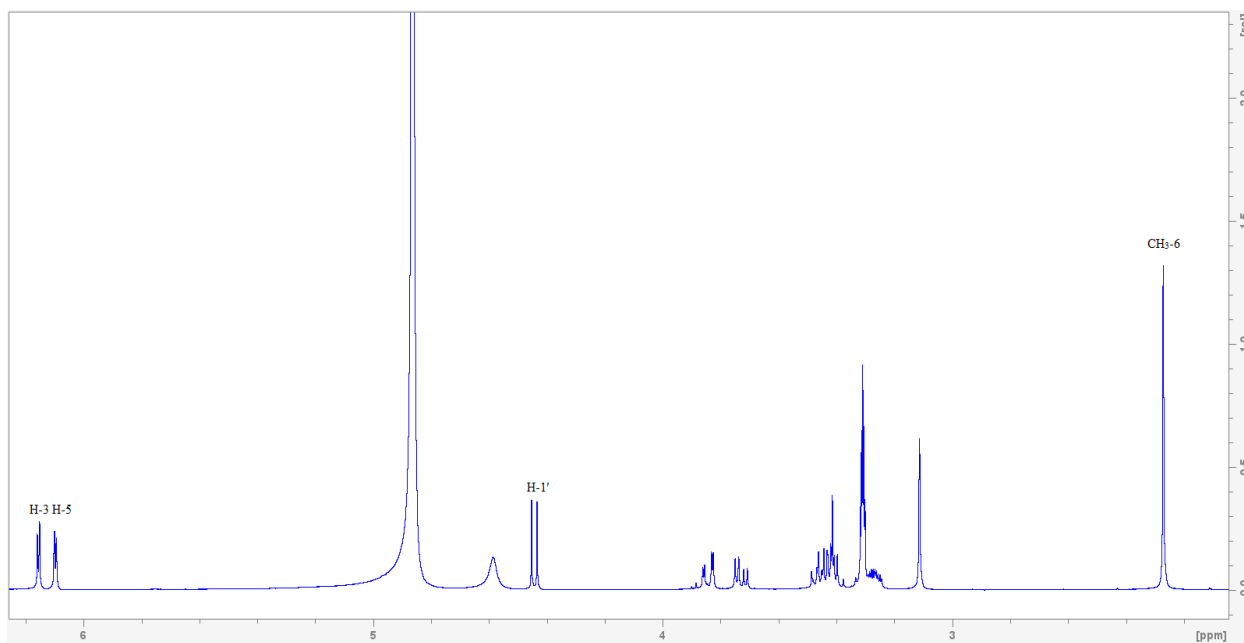
Από το φάσμα HMBC ταυτοποιήθηκαν οι τεταρτοταγείς άνθρακες, ενώ λήφθηκαν και οι εξής διευκρινιστικές πληροφορίες:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της γλυκόσης ( $\delta_{\text{H}}$  4.44) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε  $\delta_{\text{C}}$  138.7 (C-1), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 1 του άγλυκου.

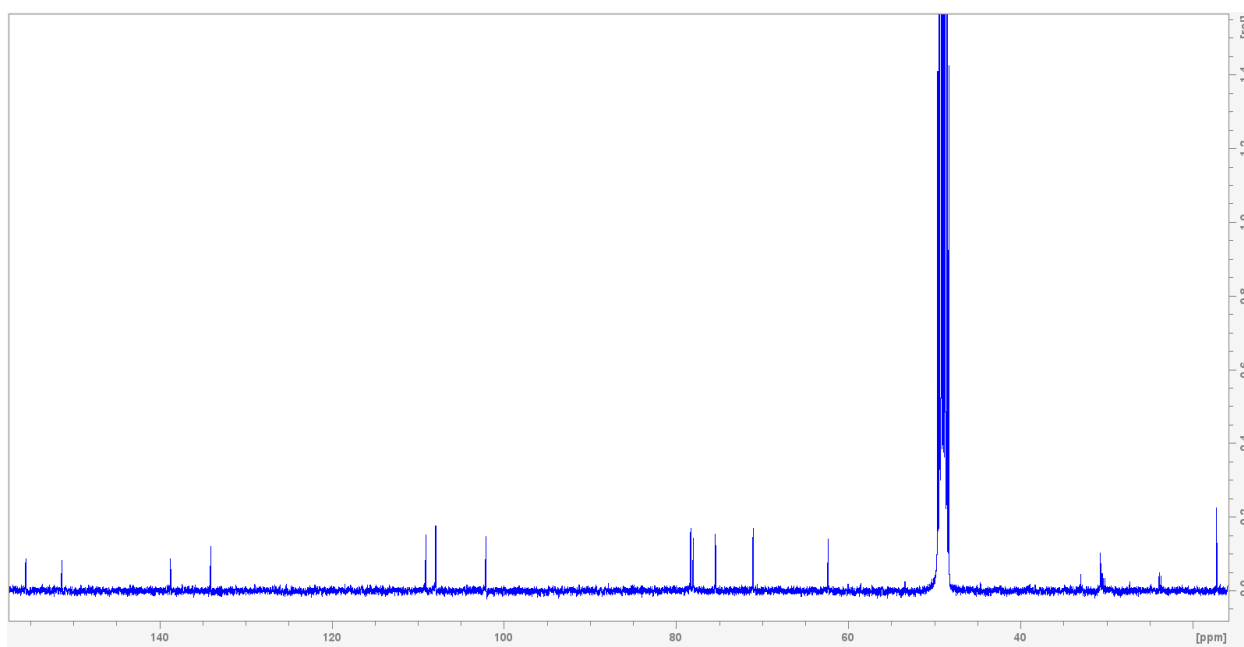
- Τα πρωτόνια του μεθυλίου με χημική μετατόπιση  $\delta_{\text{H}}$  2.27 δίνουν σήμα διασταύρωσης με τους άνθρακες C-1 ( $\delta_{\text{C}}$  138.7), C-5 ( $\delta_{\text{C}}$  109.1), C-6 ( $\delta_{\text{C}}$  134.1), καθώς και το πρωτόνιο H-5 δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα του μεθυλίου σε  $\delta_{\text{C}}$  17.3, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μεθύλιο συνδέεται στην θέση 6 του αρωματικού δακτυλίου.

**Πίνακας Γ.3.1.1. Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 8 (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).**

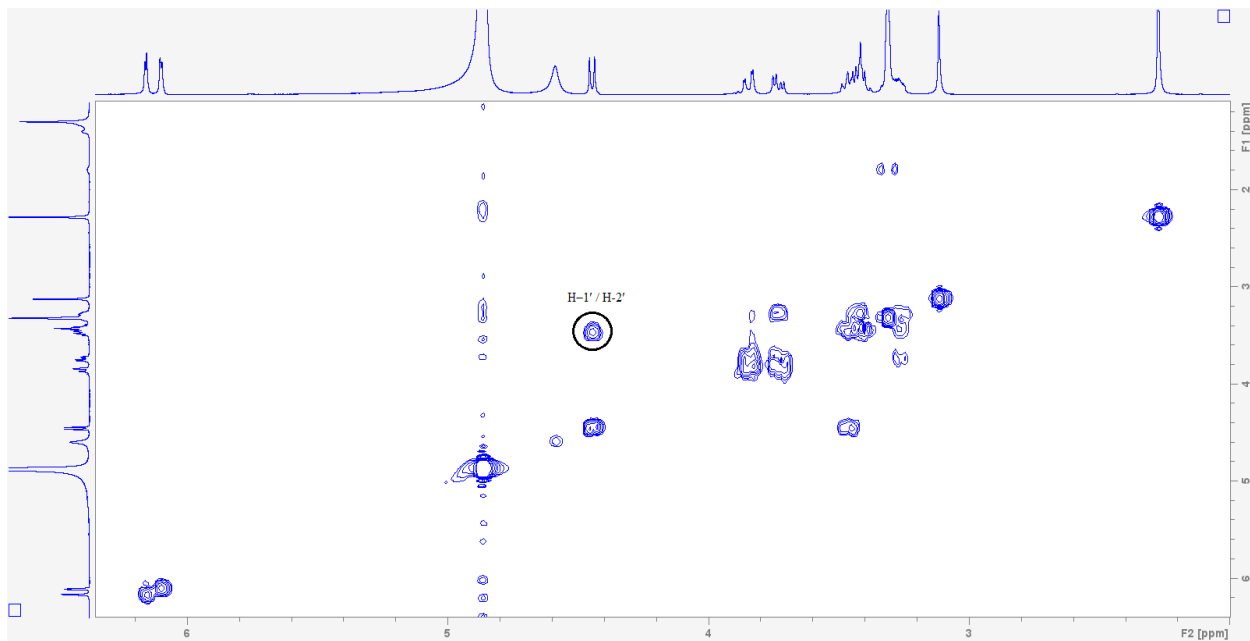
Θέση	δ <sub>C</sub> (ppm)	δ <sub>H</sub> (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)	HMBC
<b>Άγλυκο</b>				
1	138.7	-	-	
2	151.4	-	-	
3	102.1	6.15	d (2.8)	C-1, C-5
4	155.6	-	-	
5	109.1	6.09	d (2.8)	C-1, C-3, CH <sub>3</sub> -6
6	134.1	-	-	
6-CH <sub>3</sub>	17.3	2.27	s	C-1, C-5, C-6
<b>Γλυκόση</b>				
1'	108.0	4.44	d (7.5)	C-1, C-3'
2'	75.5	3.45	*	
3'	78.0	3.40	*	
4'	71.1	3.42	*	
5'	78.4	3.25	*	
6'a	62.4	3.84	dd (12.0, 2.5)	C-4', C-5'
6'b		3.73	dd (12.0, 4.8)	C-4', C-5'
<b>* επικαλυπτόμενα σήματα</b>				



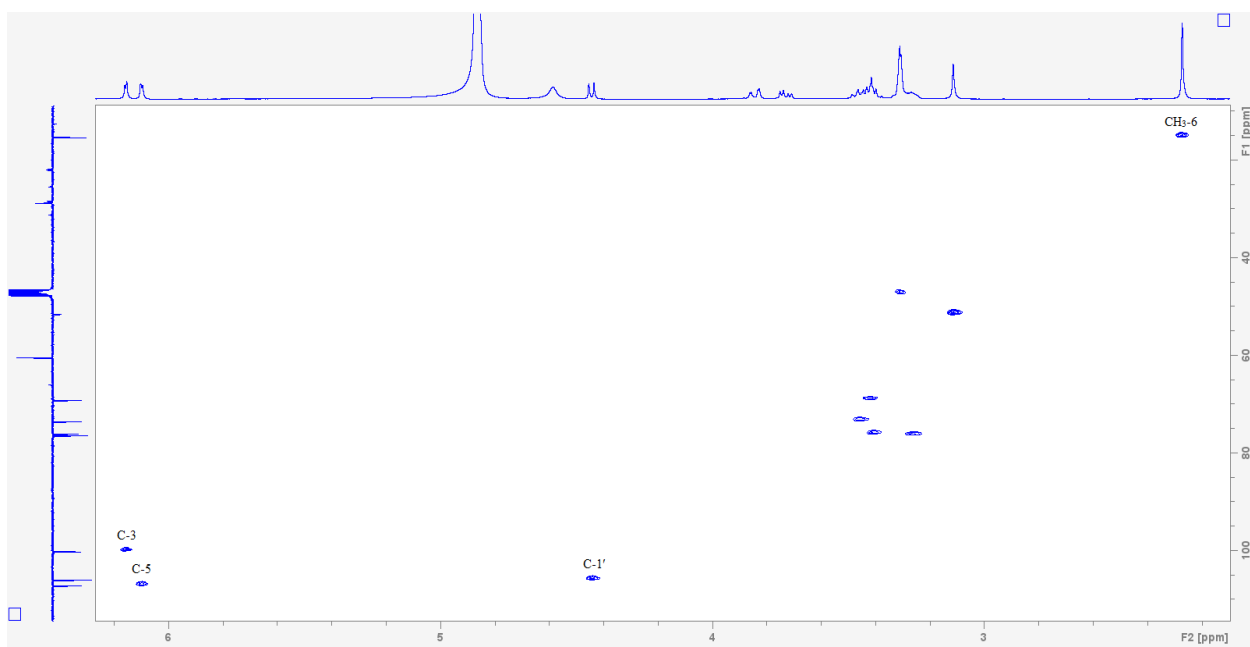
Εικόνα Γ.3.1.1: Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR της ουσίας **8** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).



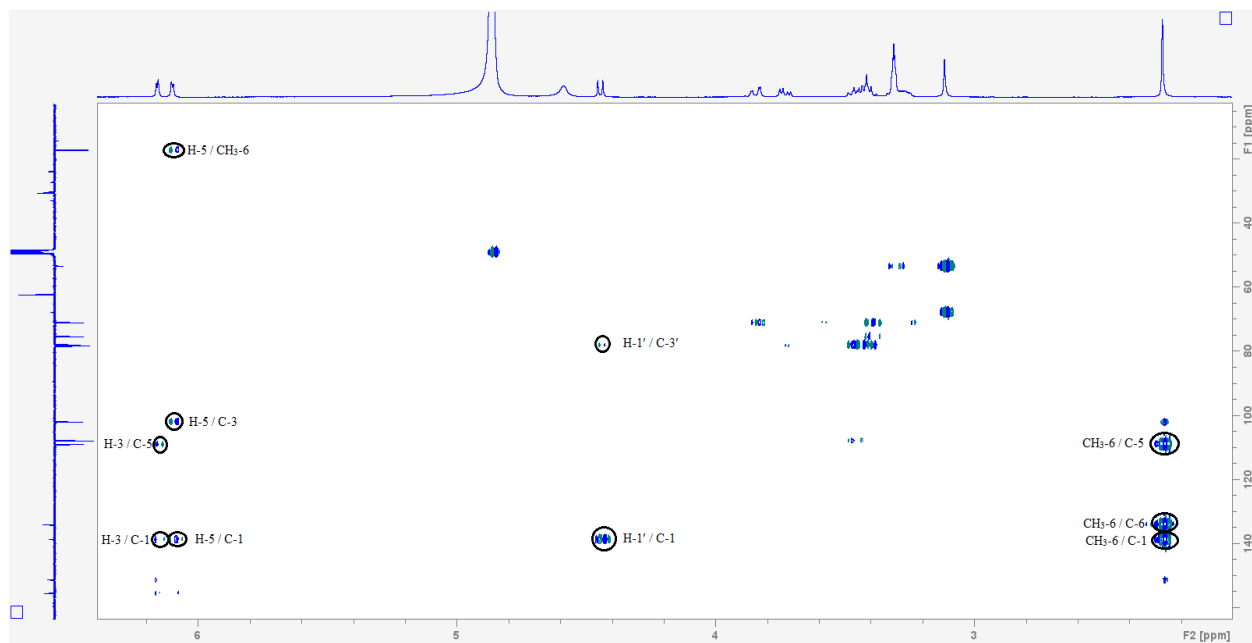
Εικόνα Γ.3.1.2: Φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR της ουσίας **8** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).



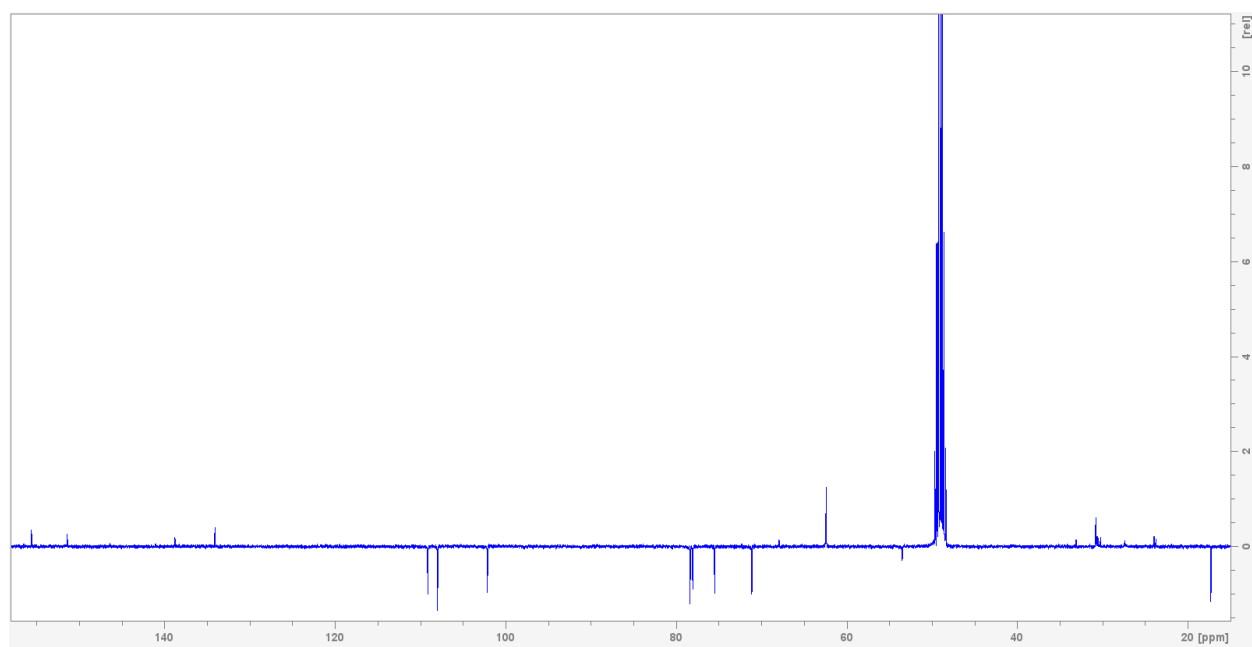
Εικόνα Γ.3.1.3: Φάσμα COSY της ουσίας **8** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



Εικόνα Γ.3.1.4: Φάσμα HSQC της ουσίας **8** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



Εικόνα Γ.3.1.5: Φάσμα HMBC της ουσίας **8** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).



Εικόνα Γ.3.1.6: Φάσμα <sup>13</sup>C-NMR DEPT135 της ουσίας **8** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).

## **Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

## **Δ.1. Γενικά συμπεράσματα**

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε με σκοπό τη φυτοχημική μελέτη του είδους *Lysimachia atropurpurea* L. (Myrsinaceae), από αυτοφυείς πληθυσμούς. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε το εκχύλισμα (95% αιθανόλη) των υπέργειων τμημάτων του φυτού το οποίο συλλέχθηκε στην περιοχή Ζαγορίου (Ιωάννινα). Η διαδικασία της απομόνωσης καθοδηγήθηκε με την χρήση της φασματοσκοπίας <sup>1</sup>H-NMR.

Το αιθανολικό εκχύλισμα μελετάται για δεύτερη φορά. Πιο συγκεκριμένα είχε μελετηθεί προηγουμένως από τους Ulusoylu et al. (2003) στην Τουρκία. Στη μελέτη τους απομόνωσαν και ταυτοποίησαν συνολικά πέντε φλαβονοειδή από το συγκεκριμένο φυτικό εκχύλισμα. Ως εκ τούτου, προκειμένου να διερευνηθούν περαιτέρω τα ευρήματά τους, στην τρέχουσα μελέτη παρουσιάζεται μια δεύτερη έρευνα, με στόχο να εμβαθύνει στην χημική του σύσταση και να εντοπίσει πρόσθετες βιοδραστικές ενώσεις.

Τα φλαβονοειδή που απομονώθηκαν στην πρώτη μελέτη:

1. Καιμπερόλη
2. Κερκετίνη
3. Απιγενινο-7-O-β-D-γλυκοσίδης
4. Λουτεολίνη
5. Καιμπερολο-3-O-β-D-γαλακτοσίδης (Τριφολίνη)

Στην παρούσα μελέτη απομονώθηκαν 8 ουσίες που ανήκουν σε διάφορες χημικές κατηγορίες:

### I. Τριτερπενικές σαπωνίνες:

- **Στραλυσαπωνίνη Α** (ουσία 1)
- **Στραλυσαπωνίνη Β** (ουσία 2)
- **Στραλυσαπωνίνη Γ** (ουσία 3)

### II. Φλαβονοειδή:

- **Καιμπερόλη** (ουσία 4)
- **Τριφολίνη** (ουσία 5)
- **Μανγκασλίνη** (ουσία 6)
- **Ρουτίνη** (ουσία 7)

### III. Φαινολικό παράγωγο:

- **Μυρσινοσίδης Β** (ουσία 8)

Με βάση τα αποτελέσματα της φυτοχημικής ανάλυσης του υπό μελέτη φυτού, ειδικά μέσω της χρήσης φασματοσκοπίας NMR οι ουσίες **ρουτίνη** (ουσία 7) και **μυρσινοσίδης Β** (ουσία 8) χαρακτηρίστηκαν ως τα κύρια προϊόντα του εκχυλίσματος.

Επιπλέον οι ουσίες 1 - 3 απομονώθηκαν και ταυτοποιήθηκαν για πρώτη φορά από το φυτό *L. atropurpurea*. Οι ουσίες αυτές αποτελούν **νέα φυσικά προϊόντα** τα οποία ανήκουν στην χημική κατηγορία των τριτερπενικών σαπωνινών τύπου ολεανίου και έχουν χαρακτηριστικό δακτύλιο εποξειδίου. Η ταυτοποίησή τους έγινε με την χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, η παρούσα μελέτη ενισχύει προηγούμενες αναφορές που έδειξαν ότι οι σαπωνίνες με εποξειδικό δακτύλιο (13,28) εμφανίζονται σε είδη των οικογενειών Myrsinaceae και Primulaceae, συμπεριλαμβανομένου του γένους *Lysimachia*, και μπορούν να θεωρηθούν ως ένας χημειοταξονομικός δείκτης για αυτές τις οικογένειες των φυτών (Foubert et al., 2008).

Σχετικά με την παραδοσιακή χρήση του συγκεκριμένου είδους δεν βρέθηκαν πρόσφατες βιβλιογραφικές αναφορές, ωστόσο όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή διάφορα είδη του γένους χρησιμοποιούνται ευρέως στην κινεζική λαϊκή θεραπευτική κυρίως για δερματικές παθήσεις, προβλήματα του ουροποιητικού και του πεπτικού συστήματος, για την αμηνόρροια, αλλά και την απομάκρυνση πέτρας από ζωτικά όργανα.

Σε φαρμακολογικό επίπεδο πρέπει να αναφερθεί ότι δεν έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες ξεχωριστά για εκχυλίσματα του φυτού *L. atropurpurea* και στην συνέχεια των κλασμάτων τους. Όπως, αναφέρθηκε στην εισαγωγή τα διάφορα είδη του γένους έχουν υποβληθεί σε φαρμακολογικές μελέτες (κυρίως αντιοξειδωτική και κυτταροτοξική) που δεν σχετίζονται άμεσα με τις παραδοσιακές χρήσεις. Παρόλο που το συγκεκριμένο είδος δεν έχει κάποια γνωστή παραδοσιακή χρήση θα μπορούσε να αποτελέσει στόχο μελετών για τις κύριες φαρμακολογικές δράσεις που μελετάται το γένος, αλλά και σε πιο εξειδικευμένες δράσεις που αφορούν τις παραδοσιακές χρήσεις ειδών που έχουν κοντινή συγγένεια.

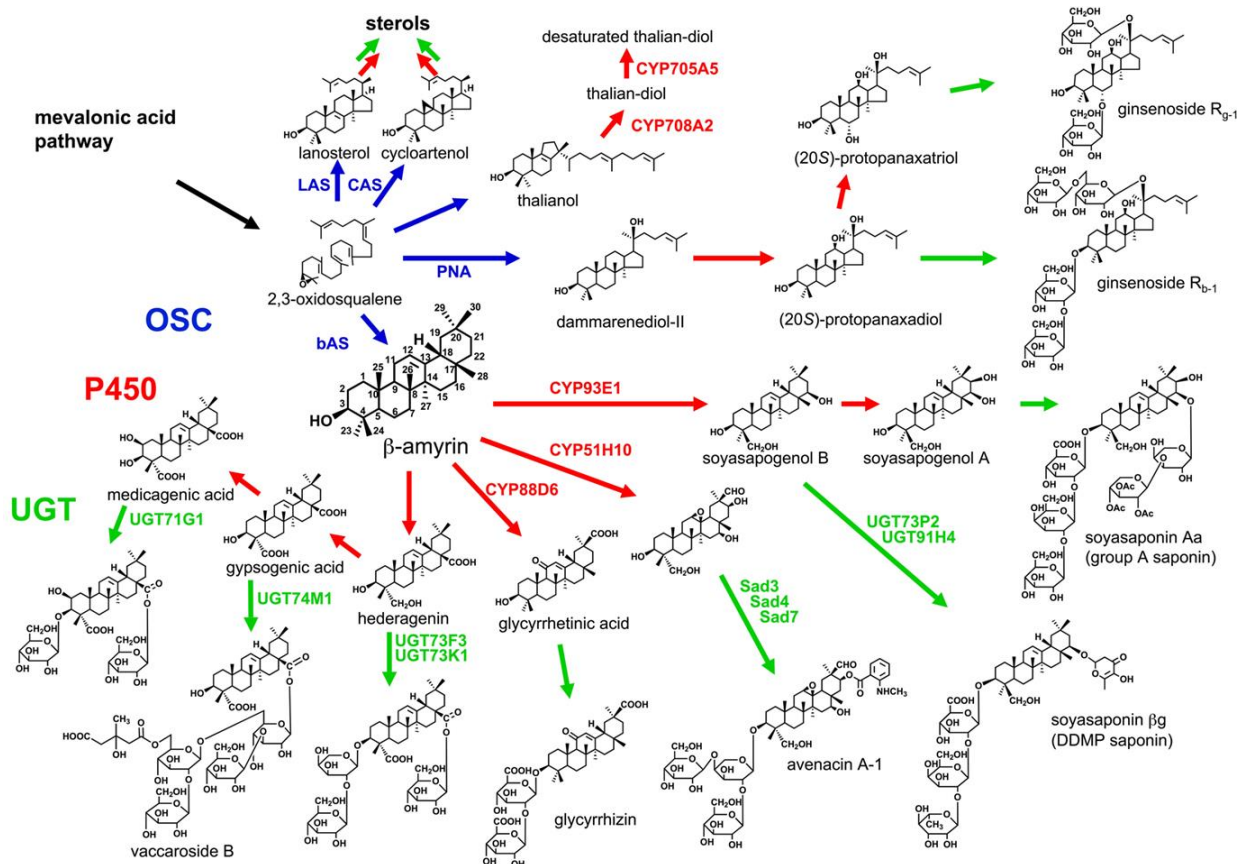
## **Δ.2. Συμπεράσματα που αφορούν τις απομονωμένες ουσίες**

### Τριτερπενικές σαπωνίνες

Τα τερπένια είναι μια μεγάλη και δομικά ποικιλόμορφη οικογένεια φυσικών προϊόντων που προέρχονται από μονάδες ισοπρενίου C<sub>5</sub> ενωμένες κεφαλή με ουρά. Οι βιοχημικά ενεργές μονάδες ισοπρενίου που συμμετέχουν στην βιοσύνθεση των τερπενίων είναι οι διφωσφορικοί (πυροφωσφορικοί) εστέρες: πυροφωσφορικό διμεθυλαλλύλιο (DMAPP) και πυροφωσφορικό ισοπεντενύλιο (IPP). Τα τερπενοειδή αποτελούν τη μεγαλύτερη ομάδα φυσικών προϊόντων, με περισσότερες από 35.000 γνωστές δομές. Οι βιοχημικές μονάδες ισοπρενίου μπορούν να προέρθουν από δύο μονοπάτια: μέσω του μεβαλονικού οξέος (MVA) ή της 4-φωσφορικής 2-C-μεθυλο-D-ερυθριτόλης (φωσφορική μεθυλοερυθριτόλη MEP). Τα τριτερπενοειδή και τα σεσκιτερπενοειδή βιοσυντίθενται κυρίως μέσω της οδού MVA, ενώ τα μονοτερπενοειδή, τα διτερπενοειδή και τα τετρατερπενοειδή βιοσυντίθενται κυρίως μέσω της οδού MEP. Το μεβαλονικό οξύ (MVA) είναι προϊόν μεταβολισμού από το βιοσυνθετικό μονοπάτι του οξικού οξέος (Dewick, 2009).

Πιο συγκεκριμένα οι τριτερπενικές σαπωνίνες είναι μια ετερογενής κατηγορία οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στα φυτά και λειτουργούν ως φυσικοί αμυντικοί μηχανισμοί ενάντια στα επιβλαβή μικρόβια και τα φυτοφάγα ζώα. Λόγω των διάφορων ευεργετικών ιδιοτήτων τους για τον άνθρωπο, οι σαπωνίνες βρίσκουν εφαρμογή και στην φαρμακευτική επιστήμη (Sawai & Saito, 2011).

Η βιοσύνθεση των σαπωνινών περιλαμβάνει τρία κύρια ένζυμα: τις κυκλάσες οξειδοσκουαλενίου (oxidosqualene cyclases), οι οποίες είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό του βασικού τριτερπενικού σκελετού, τις μονο-οξυγενάσες του κυτοχρώματος P450 (cytochrome P450 monooxygenases), που διευκολύνουν τις αντιδράσεις οξείδωσης και τις εξαρτώμενες από τη διφωσφορική ουριδίνη γλυκοσυλοτρανσφεράσες (uridine diphosphate-dependent glycosyltransferases), οι οποίες καταλύουν τη διαδικασία της γλυκοσυλίωσης (Sawai & Saito, 2011).



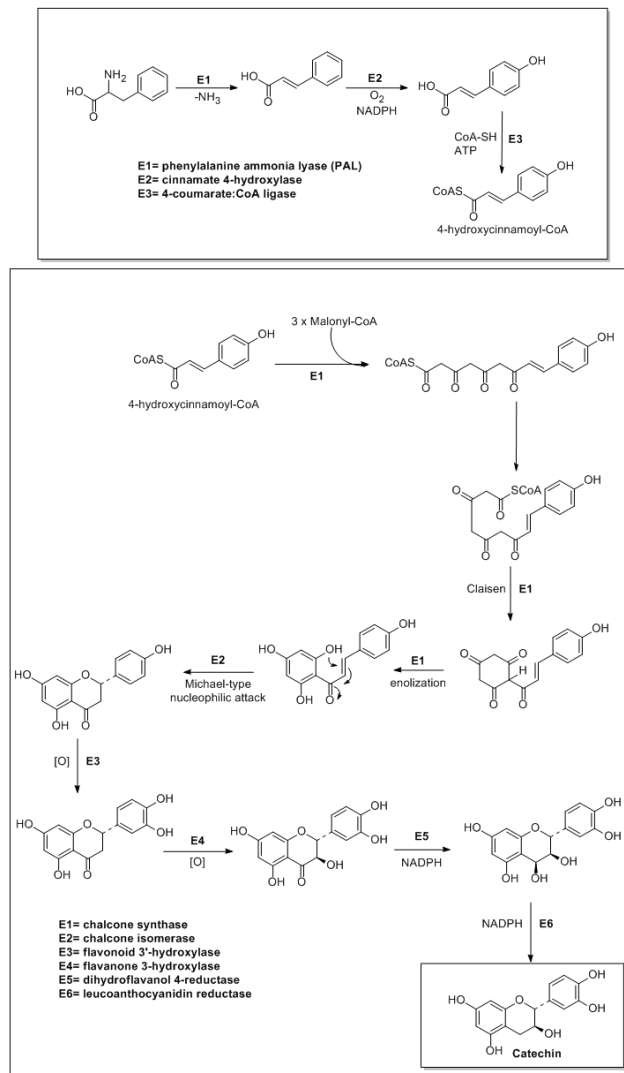
**Εικόνα Δ.2.1:** Βιοσυνθετικό μονοπάτι τριτερπενικών σαπωνινών

([www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2011.00025/full](http://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2011.00025/full)).

Η απομόνωση και ταυτοποίηση τριών νέων τριτερπενικών σαπωνινών σε αυτή τη μελέτη παρουσιάζει μια ευκαιρία να διερευνηθεί η πιθανή κυτταροτοξική τους δράση. Αυτό δικαιολογείται από τις καλά τεκμηριωμένες κυτταροτοξικές επιδράσεις, που επιδεικνύονται από δομικά παρόμοιες σαπωνίνες (σκελετός ολεανίου) σε διάφορες *in vitro* φαρμακολογικές δοκιμασίες (Corea et al., 2004; Lanzotti et al., 2012; Nhiem et al., 2012). Επομένως, η διερεύνηση της κυτταροτοξικότητας αυτών των ενώσεων θα παράσχει πολύτιμες γνώσεις για τις φαρμακολογικές τους ιδιότητες και την πιθανή εφαρμογή τους ως αντικαρκινικοί παράγοντες.

## Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή είναι μια μεγάλη κατηγορία πολυμελετημένων φυσικών προϊόντων με φαινολικές δομές που απαντώνται σε καρπούς, ρίζες, μίσχους, άνθη και άλλα μέρη του φυτού. Τα φλαβονοειδή συντίθενται μέσω του βιοσυνθετικού μονοπατιού των φαινυλοπροπανοειδών, μέσω μετατροπής της φαινυλαλανίνης σε 4-κουμαροΐλο-CoA, το οποίο τελικά εισέρχεται στην οδό βιοσύνθεσης φλαβονοειδών (Εικόνα Δ.2.2). Το πρώτο ένζυμο ειδικό για την οδό των φλαβονοειδών, η συνθάση της χαλκόνης, παράγει σκελετούς χαλκόνης από τους οποίους προέρχονται όλα τα φλαβονοειδή.



Εικόνα Δ.2.2: Βιοσύνθεση της κατεχίνης

Είναι πολύ γνωστά για τις ευεργετικές ιδιότητες του και έχουν ενσωματωθεί σε μια πληθώρα σκευασμάτων όπως συμπληρώματα διατροφής, καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα. Αυτό αποδίδεται στις αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις, αντι-μεταλλαξιογόνες και αντικαρκινικές ιδιότητές τους σε συνδυασμό με την ικανότητά τους να ρυθμίζουν τη λειτουργία των βασικών κυτταρικών ενζύμων. Η έρευνα για τα φλαβονοειδή έλαβε μια πρόσθετη ώθηση με την ανακάλυψη του χαμηλού ποσοστού καρδιαγγειακής θνησιμότητας και επίσης την πρόληψη της στεφανιαίας νόσου (Panche et al., 2016).

### Φαινολικό παράγωγο

Η ουσία μυρσινοσίδης Β, όπως έχει ήδη αναφερθεί έχει απομονωθεί μόνο μια ακόμη φορά από το είδος *Myrsine africana* L. (Zou et al., 2008) και είναι κύρια συστατική ένωση στο αιθανολικό εκχύλισμα του υπό μελέτη είδους *L. atropurpurea*. Το βιοσυνθετικό μονοπάτι της ουσίας παραμένει άγνωστο για αυτό δεν μπορεί να ενταχθεί σε κάποια χημική κατηγοριοποίηση. Ωστόσο λόγω της χημικής του δομής είναι πιθανό να ανήκει στα παράγωγα φαινολικών οξέων ή στα παράγωγα βενζοκινόνης. Πέρα από την μελέτη που αναφέρθηκε (βλ. Αποτελέσματα) υπάρχουν 2 ακόμη φαρμακολογικές μελέτες με την απομονωμένη ουσία, αλλά και με τα εκχυλίσματα του φυτού *M. africana* σχετικές με τη δερματολογία. Στην πρώτη μελέτη των Kishore et al. (2018) το εκχύλισμα του φυτού και διάφορες απομονωμένες ουσίες συμπεριλαμβανομένου του μυρσινοσίδη Β μελετήθηκαν ως προς την αντιοξειδωτική τους δράση με DPPH δοκιμασία και για την ανασταλτική τους δράση στο ένζυμο τυροσινάση μανιταριού. Ενώ στο δεύτερο άρθρο μελετάται η αντιγηραντική δράση του φυτικού εκχυλίσματος κυρίως μέσω κλινικών δοκιμασιών αλλά και της καθαρής ουσίας μυρσινοσίδη Β μέσω δοκιμασίας αναστολής ελαστάσης (Lall et al., 2017). Παρόμοιες μελέτες με το φυτό *L. atropurpurea* θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν για την μελέτη του ως προς αντιγηραντική δράση, καθώς εκτός από το γεγονός ότι ο μυρσινοσίδης Β είναι από τα κύρια συστατικά, περιέχει και αρκετά φλαβονοειδή που θα μπορούσαν να συμβάλλουν μέσω αντιοξειδωτικής δράσης.

### Δ.3. NMR κατευθυνόμενη απομόνωση φυσικών προϊόντων

Η φασματοσκοπία NMR είναι ένα πανίσχυρο εργαλείο που έχει την ικανότητα να παρέχει λεπτομερείς δομικές πληροφορίες και να διευκρινίζει τις συνδέσεις των ατόμων μέσα σε ένα μόριο. Για αυτό το λόγο στην παρούσα μελέτη, η φασματοσκοπία NMR έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην καθοδήγηση ολόκληρης της διαδικασίας απομόνωσης αλλά και στην ταυτοποίηση νέων και ήδη γνωστών βιοδραστικών ενώσεων από το εκχύλισμα του φυτού *L. atropurpurea* (Εικόνα Δ.3.1).

Η εφαρμογή της απομόνωσης καθοδηγούμενης από NMR αποτελεί μια συστηματική προσέγγιση, ξεκινώντας με την λήψη φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  του αρχικού εκχυλίσματος LAE για την αξιολόγηση του φυτοχημικού προφίλ του. Στη συνέχεια, ένας συνδυασμός μονοδιάστατων και διδιάστατων πειραμάτων NMR, όπως  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , COSY, HSQC και HMBC, πραγματοποιήθηκε στα εκχυλίσματα LAEB και LAEO για να ληφθούν ολοκληρωμένα χημικά προφίλ και να συγκριθούν μεταξύ τους. Να σημειωθεί ότι το εκχύλισμα LAEW δεν παρουσίασε ιδιαίτερο ενδιαφέρον με βάση το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  και για αυτό δεν ελήφθησαν διδιάστατα φάσματα. Από τα δυο εκχυλίσματα που παρουσίασαν μεγαλύτερο ενδιαφέρον προέκυψαν κλάσματα μέσω της αναλυτικής τεχνικής VLC, όπου τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  συγκρίθηκαν μεταξύ τους (βλ. Πειραματικό μέρος). Από τα δεδομένα των φασμάτων αυτών εντοπίστηκαν κορυφές που αντιστοιχούν σε διαφορετικές χημικές ομάδες και ενδιαφέροντα δομικά μοτίβα, ενώ παρατηρήθηκε ότι τα δύο αυτά εκχυλίσματα ομοιάζουν.

Από αυτά τα δυο εκχυλίσματα επιλέχθηκε το LAEB λόγω μεγαλύτερης ποσότητας για την ευκολότερη διαχείρισή του. Συγκρίνοντας τα προφίλ  $^1\text{H-NMR}$  των κλασμάτων του LAEB, διευκρινίστηκαν ομοιότητες και διαφορές στη χημική τους σύνθεση, επιτρέποντας την ιεράρχηση τους με διακριτά ή μοναδικά φασματικά χαρακτηριστικά. Επιπλέον, τα δεδομένα των φασμάτων αυτών επέτρεψαν την αναγνώριση βασικών σημάτων που σχετίζονται με δυνητικά βιοδραστικές ενώσεις μέσα στο κάθε πολύπλοκο χημικό μείγμα. Χρησιμοποιήθηκαν έτσι, στοχευμένες στρατηγικές κλασμάτωσης και απομόνωσης μεμονωμένων καθαρών φυσικών προϊόντων. Οι απομονωμένες ενώσεις χαρακτηρίστηκαν περαιτέρω χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία 1D- και 2D-NMR για να ταυτοποιηθεί η χημική τους δομή και να εκτιμηθεί η καθαρότητά τους.

Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$  των καθαρών ουσιών με αυτά των προηγούμενων κλάσμάτων από τα οποία προήλθαν. Η παρατήρηση του ίδιου μοτίβου κορυφών στα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  των προηγούμενων κλάσμάτων και του απομονωμένου φυσικού προϊόντος υποστηρίζει σθεναρά τον ισχυρισμό ότι οι ουσίες **ρουτίνη** (ουσία **7**) και **μυρσινοσίδης B** (ουσία **8**) είναι κύρια προϊόντα (Εικόνες Δ.3.2 - Δ.3.3). Η συνοχή των παρατηρούμενων κορυφών σε πολλαπλά κλάσματα υποδεικνύει ότι η ένωση διατηρείται σταθερά και εμπλουτίζεται σε όλη τη διαδικασία απομόνωσης. Αυτή η συνέπεια των παρατηρούμενων κορυφών υποδηλώνει ότι η ένωση έχει σημαντική συγκέντρωση σε σύγκριση με άλλες ενώσεις που υπάρχουν στα κλάσματα. Η διατήρηση του ίδιου μοτίβου κορυφών καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας κλασμάτωσης και απομόνωσης υποδηλώνει περαιτέρω τη σταθερότητα και την αντοχή των ενώσεων αυτών στην αποικοδόμηση ή στους χημικούς μετασχηματισμούς. Η επαναληψιμότητα της παρατήρησης, που αποδεικνύεται από τη συνεπή παρουσία του ίδιου μοτίβου κορυφών σε πολλαπλά και ανεξάρτητα φάσματα από την διαδικασία απομόνωσης, ενισχύει την βεβαιότητα στον προσδιορισμό της ένωσης ως κύριο προϊόν. Αυτή η συνεπής παρατήρηση στα φάσματα υπογραμμίζει τη στιβαρότητα και την αξιοπιστία του ευρήματος. Επιπλέον, η σύγκριση των εντάσεων κορυφής υποστηρίζει τον χαρακτηρισμό της ένωσης ως κύριο προϊόν.

Τέλος, η ταυτοποίηση των 3 νέων φυσικών προϊόντων **στραλυσαπωνίνη A** (ουσία **1**), **στραλυσαπωνίνη B** (ουσία **2**) και **στραλυσαπωνίνη Γ** (ουσία **3**), που ανήκουν στην χημική κατηγορία των τριτερπενικών σαπωνινών, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι 3 αυτές ουσίες είναι δομικά παρόμοιες, καθώς η αλληλουχία των σακχάρων είναι η ίδια και στο κομμάτι του άγλυκου υπάρχουν πολύ λίγες δομικές διαφορές. Έτσι, για να διερευνηθούν οι λεπτές διαφορές στις χημικές δομές των τριών στενά συνδεδεμένων νέων ενώσεων, χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$ . Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν οι παρακάτω χαρακτηριστικές διαφορές στην περιοχή του φάσματος από 4.0 έως 5.5 ppm (Εικόνα Δ.3.4):

- Η απουσία ή παρουσία υδροξυλίου στην θέση 28 του σκελετού επηρεάζει την χημική μετατόπιση του πρωτονίου H-16.
  - Απουσία υδροξυλίου στην θέση 28 → Στραλυσαπωνίνη A → H-16 (4.31 ppm)
  - Παρουσία υδροξυλίου στην θέση 28 → Στραλυσαπωνίνη B και Γ → H-16 (4.26 ppm)

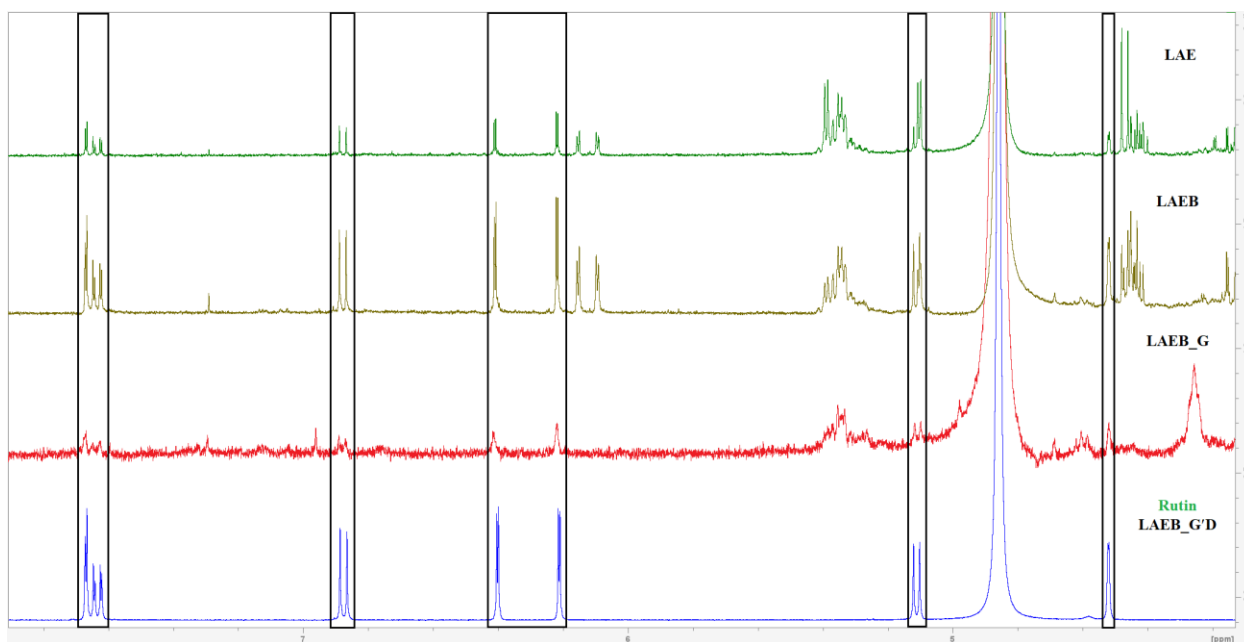
- Η απουσία ή παρουσία ακετυλίου στην θέση 22 του σκελετού επηρεάζει την χημική μετατόπιση του πρωτονίου H-28 όταν υπάρχει υδροξύλιο στην θέση αυτή.
  - Απουσία ακετυλίου στην θέση 22 → Στραλυσσαπωνίνη Β → H-28 (4.78 ppm)
  - Παρουσία ακετυλίου στην θέση 22 → Στραλυσσαπωνίνη Γ → H-28 (4.70 ppm)
  - Απουσία υδροξυλίου στην θέση 28 → Στραλυσσαπωνίνη Α → Απουσία απλής κορυφής στην περιοχή 4.80 - 4.68 ppm.
  
- Η απουσία ή παρουσία ακετυλίου στην θέση 22 του σκελετού επηρεάζει την χημική μετατόπιση του πρωτονίου H-22.
  - Απουσία ακετυλίου στην θέση 22 → Στραλυσσαπωνίνη Α και Β → Απουσία σήματος στην περιοχή 5.31 - 5.23 ppm.
  - Παρουσία ακετυλίου στην θέση 22 → Στραλυσσαπωνίνη Γ → H-22 (5.30 ppm)

Αυτά τα ευρήματα συμβάλλουν στην κατανόησή μας για τις διαφορές στη χημική δομή και παρέχουν μια βάση για περαιτέρω διερεύνηση των πιθανών βιολογικών δραστηριοτήτων και των φαρμακολογικών ιδιοτήτων τους (σχέση δομής – δράσης).

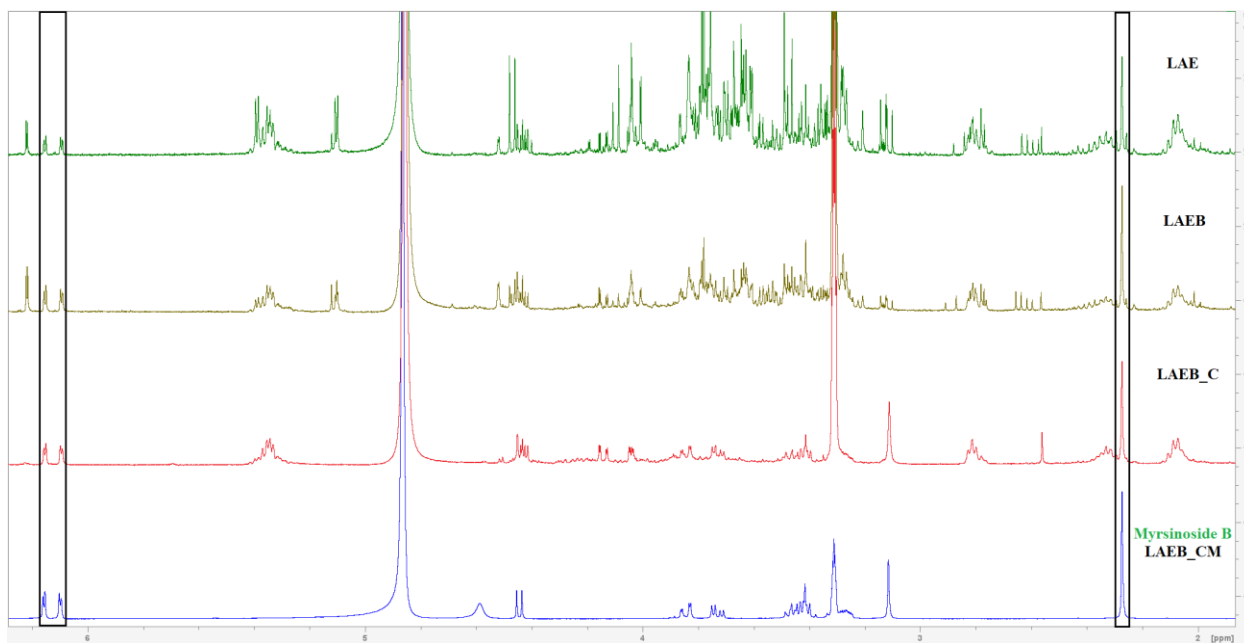
Συνολικά, η ενσωμάτωση της ανάλυσης  $^1\text{H-NMR}$  στην καθοδηγούμενη από NMR προσέγγιση απομόνωσης παρείχε ένα συστηματικό και αποτελεσματικό μέσο για την καθοδήγηση της επιλογής και της απομόνωσης βιοδραστικών φυσικών προϊόντων, διευκολύνοντας έτσι την εξερεύνηση του θεραπευτικού δυναμικού τους στο μέλλον και συμβάλλοντας στον τομέα της ανακάλυψης φαρμάκων φυσικών προϊόντων.



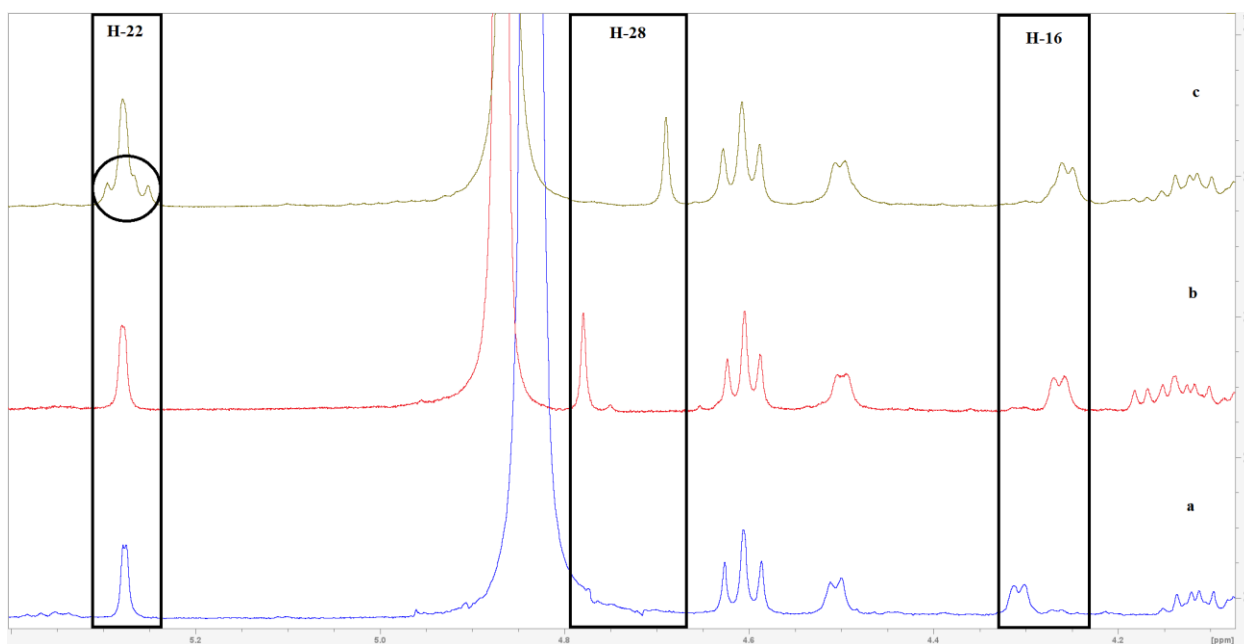
**Εικόνα Α.3.1:** Αλγόριθμος NMR κατευθυνόμενης μελέτης για την απομόνωση φυσικών προϊόντων και για τον καθορισμό των κύριων δευτερογενών μεταβολιτών του φυτού *L. atropurpurea*. (Με πράσινο περίγραμμα απεικονίζονται τα βήματα που χρησιμοποιήθηκαν φάσματα 1D-NMR, ενώ με κόκκινο περίγραμμα τα βήματα που χρησιμοποιήθηκαν φάσματα 1D/ 2D-NMR.)



**Εικόνα Α.3.2:** Χαρακτηριστικές κορυφές της ρουτίνης από το αρχικό εκχύλισμα LAE μέχρι την καθαρή ουσία (LAE→LAEB→LAEB\_G→LAEB\_G'D=Rutin).



**Εικόνα Δ.3.3:** Χαρακτηριστικές κορυφές του μυρσινოსίδη Β από το αρχικό εκχύλισμα LAE μέχρι την καθαρή ουσία (LAE→LAEB→LAEB→C→LAEB\_CM=Myrsinoside B).



**Εικόνα Δ.3.4:** Χαρακτηριστικές διαφορές στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  των 3 νέων φυσικών προϊόντων [Στραλυσαπωνίνη Α (a), Στραλυσαπωνίνη Β (b) και Στραλυσαπωνίνη Γ (c)].

## **Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Anderberg, A. A., Manns, U., & Källersjö, M. (2007). Phylogeny and floral evolution of the Lysimachieae (Ericales, Myrsinaceae): evidence from ndhF sequence data. *Willdenowia*, 37(2), 407. <https://doi.org/10.3372/wi.37.37202>

Aouane, C., Kabouche, A., Voutquenne-Nazabadioko, L., Sayagh, C., Martinez, A., Alabdul Magid, A., & Kabouche, Z. (2022). Triterpenoid saponins from *Anagallis monelli* ssp. *linifolia* (L.) Maire and their chemotaxonomic significance. *Phytochemistry*, 202, 113305. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2022.113305>

Arisawa, M., Ohmura, K., Kobayashi, A., & Morita, N. (1989). A cytotoxic constituent of *Lysimachia japonica* Thunb. (Primulaceae) and the structure-activity relationships of related compounds. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 37(9), 2431–2434. <https://doi.org/10.1248/cpb.37.2431>

Berendes J. (1970), *Des Pedanios Dioskurides aus Anazarbos Arzneimittellehre*, σελ. 367-368. Wiesbaden. (Stuttgart, 1902, ανατύπωση Dr. Martin Sändig)

Çalis, I., Yürüker, A., Rügger, H., Wright, A. D., & Sticher, O. (1992). Triterpene Saponins from *Primula veris* subsp. *macrocalyx* and *Primula elatior* subsp. *meyeri*. *Journal of Natural Products*, 55(9), 1299–1306. <https://doi.org/10.1021/np50087a019>

Carnoy A. (1959), *Dictionnaire étymologique des noms grecs de plantes*, σελ. 167. Louvain.

Chen, F.H., Hu, C.M., 1979. Taxonomic and phylogeographic studies on Chinese species of *Lysimachia*. *Acta Phytotax. Sin.* 17, 21– 53.

Corea, G., Iorizzi, M., Lanzotti, V., Cammareri, M., Conicella, C., Laezza, C., & Bifulco, M. (2004). Astersedifolioside A–C, three new olean-type saponins with antiproliferative activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 12(18), 4909–4915. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2004.06.042>

Cronquist A. (1981). An integrated system of classification of flowering plants. Columbia University Press, New York

Dai, L.-M., Huang, R.-Z., Zhang, B., Hua, J., Wang, H.-S., & Liang, D. (2017). Cytotoxic triterpenoid saponins from *Lysimachia foenum - graecum*. *Phytochemistry*, 136, 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2017.01.021>

Dewick, P. M. (2009). *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*, 3rd Edition. John Wiley & Sons.

Farzana, M., Hossain, Md. J., El-Shehawi, A. M., Sikder, Md. A. A., Rahman, M. S., Al-Mansur, M. A., Albogami, S., Elseehy, M. M., Roy, A., Uddin, M. A., & Rashid, M. A. (2022). Phenolic Constituents from *Wendlandia tinctoria* var. *grandis* (Roxb.) DC. Stem Deciphering Pharmacological Potentials against Oxidation, Hyperglycemia, and Diarrhea: Phyto-Pharmacological and Computational Approaches. *Molecules*, 27(18), 5957. <https://doi.org/10.3390/molecules27185957>

Fibrich, B., Gao, X., Puri, A., Banga, A. K., & Lall, N. (2020). In Vitro Antioxidant, Anti-Inflammatory and Skin Permeation of *Myrsine africana* and Its Isolated Compound Myrsinoside B. *Frontiers in Pharmacology*, 10. <https://doi.org/10.3389/fphar.2019.01410>

Foubert, K., Theunis, M., Apers, S., Vlietinck, A., & Pieters, L. (2008). Chemistry, Distribution and Biological Activities of 13,28-Epoxy-Oleanane Saponins from the Plant Families Myrsinaceae and Primulaceae. *Current Organic Chemistry*, 12(8), 629–642. <https://doi.org/10.2174/138527208784577376>

Frutos, M. J., Rincón-Frutos, L., & Valero-Cases, E. (2019). Rutin. Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements, 111–117. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812491-8.00015-1>

Gao, F., Zhao, D., & Deng, J. (2013). New Flavonoids from *Lysimachia christinae* Hance. *Helvetica Chimica Acta*, 96(5), 985–989. <https://doi.org/10.1002/hlca.201200328>

Gao, Y.-Y., Zeng, P., Jia, C.-L., Zhang, Y., Zhang, T., Jia, Q., & Li, Y.-M. (2016). Two new phenols from *Lysimachia patungensis*. *Journal of Asian Natural Products Research*, 19(1), 28–34. <https://doi.org/10.1080/10286020.2016.1183652>

Glombitza, K-W., & Kurth, H. (1987). Die Struktur einiger Triterpensaponine aus *Anagallis arvensis*. *Planta Med* 1987, 53(06), 548–555. <https://doi.org/10.1055/s-2006-962809>

Hao, G., Yuan, Y.-M., Hu, C.-M., Ge, X.-J., & Zhao, N.-X. (2004). Molecular phylogeny of *Lysimachia* (Myrsinaceae) based on chloroplast trnL–F and nuclear ribosomal ITS sequences. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 31(1), 323–339. [https://doi.org/10.1016/s1055-7903\(03\)00286-0](https://doi.org/10.1016/s1055-7903(03)00286-0)

Huang, X., & Yang, R.-Z. (2004). A new hydroquinone diglucoside from *Lysimachia fordiana*. *Chemistry of Natural Compounds*, 40(5), 457–459. <https://doi.org/10.1007/s10600-005-0010-5>

Huang, X., Ha, C., Yang, R., Jiang, H., Hu, Y., & Zhang, Y. (2007). A new alkaloid from *Lysimachia patungensis*. *Chemistry of Natural Compounds*, 43(2), 170–172. <https://doi.org/10.1007/s10600-007-0071-8>

Huang, X., Yang, R., & Deng, W. (2008). A New Poly-substituted Benzaldehyde from the Leaves of *Lysimachia fordiana* Oliv. *Molecules*, 12(1), 43–48. <https://doi.org/10.3390/12010043>

Hung, C.-Y., Tsai, Y.-C., & Li, K.-Y. (2012). Phenolic Antioxidants Isolated from the Flowers of *Osmanthus fragrans*. *Molecules*, 17(9), 10724–10737. <https://doi.org/10.3390/molecules170910724>

Hung, N. Q., Hong Anh, N. T., Khang, N. S., Huong, N. T. T., Luyenb, N. T., Hau, D. V., & Dat, N. T. (2021). Undescribed chalcone and stilbene constituents from *Lysimachia baviensis* and their anti-inflammatory effect. *Natural Product Research*, 1–8. <https://doi.org/10.1080/14786419.2021.1994564>

Imran, M., Salehi, B., Sharifi-Rad, J., Aslam Gondal, T., Saeed, F., Imran, A., Shahbaz, M., Tsouh Fokou, P. V., Umair Arshad, M., Khan, H., Guerreiro, S. G., Martins, N., & Estevinho, L. M. (2019). Kaempferol: A Key Emphasis to Its Anticancer Potential. *Molecules*, 24(12), 2277. <https://doi.org/10.3390/molecules24122277>

Kazuma, K., Noda, N., & Suzuki, M. (2003). Malonylated flavonol glycosides from the petals of *Clitoria ternatea*. *Phytochemistry*, 62(2), 229–237. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(02\)00486-7](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(02)00486-7)

Kim, M.-J., Kwon, S.-B., Kim, M.-S., Jin, S. W., Ryu, H. W., Oh, S.-R., & Yoon, D.-Y. (2016). Trifolin induces apoptosis via extrinsic and intrinsic pathways in the NCI-H460 human non-small cell lung-cancer cell line. *Phytomedicine*, 23(10), 998–1004. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2016.05.009>

Kishore, N., Twilley, D., Staden, van, Praveen Chandra Verma, Singh, B., Cardinali, G., Kovacs, D., Picardo, M., Kumar, V., & Lall, N. (2018). Isolation of Flavonoids and Flavonoid Glycosides from *Myrsine africana* and Their Inhibitory Activities against Mushroom Tyrosinase. *Journal of Natural Products*, 81(1), 49–56. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.7b00564>

Koczurkiewicz, P., Podolak, I., Skrzeczyńska-Moncznik, J., Sarna, M., Wójcik, K. A., Ryszawy, D., Galanty, A., Lasota, S., Madeja, Z., Czyż, J., & Michalik, M. (2013). Triterpene saponosides from *Lysimachia ciliata* differentially attenuate invasive potential of prostate cancer cells. *Chemico-Biological Interactions*, 206(1), 6–17. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2013.08.003>

Kohda, H., Takeda, O., & Tanaka, S. (1989). Molluscicidal triterpenoidal saponin from *Lysimachia sikokiana*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 37(12), 3304–3305. <https://doi.org/10.1248/cpb.37.3304>

Lall, N., Kishore, N., Fibrich, B., & Lambrechts, I. (2017). In vitro and In vivo activity of *Myrsine africana* on elastase inhibition and anti-wrinkle activity. *Pharmacognosy Magazine*, 13(52), 583. [https://doi.org/10.4103/pm.pm\\_145\\_17](https://doi.org/10.4103/pm.pm_145_17)

Lanzotti, V., Termolino, P., Dolci, M., & Curir, P. (2012). Pavioides A–H, eight new oleanane type saponins from *Aesculus pavia* with cytotoxic activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 20(10), 3280–3286. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.03.048>

Li, H., Hao, Z., Wang, X., Huang, L., & Li, J. (2009a). Antioxidant activities of extracts and fractions from *Lysimachia foenum-graecum* Hance. *Bioresource Technology*, 100(2), 970–974. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.021>

Li, X.-R., Li, Z.-M., Du, S.-S., Wang, G.-L., & Lin, R.-C. (2009b). Two triterpenes from *Lysimachia foenum-graecum*. *Journal of Asian Natural Products Research*, 11(2), 128–131. <https://doi.org/10.1080/10286020802573859>

Li, X.-R., Li, Z.-M., & Lin, R.-C. (2009c). Two new triterpenes from *Lysimachia foenum-graecum*. *Journal of Asian Natural Products Research*, 11(6), 529–533. <https://doi.org/10.1080/10286020902930884>

Li, X.-R., Xin, B., Wang, G.-L., Dai, Z., & Lin, R.-C. (2010). Two new triterpenes from *Lysimachia foenum-graecum*. *Journal of Asian Natural Products Research*, 12(3), 204–208. <https://doi.org/10.1080/10286020903523258>

Liang, D., Liu, Y., Hao, Z., Zhang, Q., Chen, R., & Yu, D. (2012). Chemical Constituents from the Aerial Parts of *Lysimachia clethroides*. *Chinese Journal of Chemistry*, 30(6), 1269–1272. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201100740>

Liang, D., Hao, Z.-Y., Liu, Y.-F., Luo, H., Wang, Y., Zhang, C.-L., Zhang, Q.-J., Chen, R.-Y., & Yu, D.-Q. (2013a). Bioactive carboxylic acids from *Lysimachia clethroides*. *Journal of Asian Natural Products Research*, 15(1), 59–66. <https://doi.org/10.1080/10286020.2012.745855>

Liang, D., Luo, H., Liu, Y.-F., Hao, Z.-Y., Wang, Y., Zhang, C.-L., Zhang, Q.-J., Chen, R.-Y., & Yu, D.-Q. (2013b). Lysilactones A–C, three 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one glycosides from *Lysimachia clethroides*, total synthesis of Lysilactone A. *Tetrahedron*, 69(9), 2093–2097. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2013.01.029>

Liang, D., Liu, Y.-F., Hao, Z.-Y., Luo, H., Wang, Y., Zhang, C.-L., Chen, R.-Y., & Yu, D.-Q. (2015a). Acylated flavonol glycosides and  $\delta$ -truxinate derivative from the aerial parts of *Lysimachia clethroides*. *Phytochemistry Letters*, 11, 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2014.12.006>

Liang D., Liu, Y.-F., Hao, Z.-Y., Chen, R.-Y., Yu, D.-Q. (2015b). Flavones and Megastigmanes from *Lysimachia clethroides*. *Natural Product Research and Development*, 27(7), 1171. <https://doi.org/10.16333/j.1001-6880.2015.07.009>

Ma, T., Sun, Y., Liu, G., Wang, J., Wu, B., Yan, T., & Jia, Y. (2022). An Investigation of the Anti-Depressive Properties of Phenylpropanoids and Flavonoids in *Hemerocallis citrina* Baroni. 27(18), 5809–5809. <https://doi.org/10.3390/molecules27185809>

Manivannan, R., & Devi, D. S. (2020). Structure Elucidation of New Flavone and Antioxidant, Anti-Inflammatory Activities from Leaves of *Vitex negundo* Linn. *Asian Journal of Chemistry*, 32(5), 1043–1047. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2020.22519>

Matsunami, K., Otsuka, H., & Takeda, Y. (2011). Myrseguinosides A-E, Five New Glycosides from the Fruits of *Myrsine seguinii*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 59 (10) Pages 1274-1280 <https://doi.org/10.1248/cpb.59.1274>

Mouthé Happi, G., Towa Yimtchui, M., Ahmed, S. A., Salau, S., Dzouemo, L. C., Sikam, K. G., & Wansi, J. D. (2022). Chemical Constituents from *Uapaca guineensis* (Phyllanthaceae), and the Computational Validation of Their Antileishmanial and Anti-inflammatory Potencies. *Journal of Chemistry*, 2022, 1–21. <https://doi.org/10.1155/2022/7087110>

Nakabayashi, T. (1952). Flavonoide Pigment “Astragalin” (Kaempferol-3-glucoside) in the Flower of *Astragalus sinicus*, L. *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan*, 26(10), 539–541. <https://doi.org/10.1271/nogeikagaku1924.26.539>

- Nhiem, N. X., Thu, V. K., Van Kiem, P., Van Minh, C., Tai, B. H., Quang, T. H., Cuong, N. X., Yen, P. H., Boo, H.-J., Kang, J.-I., Kang, H.-K., & Kim, Y. H. (2012). Cytotoxic olean-type triterpene saponins from *Glochidion eriocarpum*. *Archives of Pharmacal Research*, 35(1), 19–26. <https://doi.org/10.1007/s12272-012-0102-2>
- Oh, I.-C., Anderberg, A.-L. ., Schönenberger, J., & Anderberg, A. A. (2008). Comparative seed morphology and character evolution in the genus *Lysimachia* (Myrsinaceae) and related taxa. *Plant Systematics and Evolution*, 271(3/4), 177–197. <https://www.jstor.org/stable/23657317>
- Panche, A. N., Diwan, A. D., & Chandra, S. R. (2016). Flavonoids: an overview. *Journal of Nutritional Science*, 5(e47). <https://doi.org/10.1017/jns.2016.41>
- Pereda-Miranda, R., Bautista, E., Lucero Martínez-Fructuoso, & Fragoso-Serrano, M. (2022). From Relative to Absolute Stereochemistry of Secondary Metabolites: Applications in Plant Chemistry. 33(1), 1–48. <https://doi.org/10.1007/s43450-022-00333-y>
- Podolak, I., Koczurkiewicz, P., Galanty, A., & Michalik, M. (2013a). Cytotoxic triterpene saponins from the underground parts of six *Lysimachia* L. species. *Biochemical Systematics and Ecology*, 47, 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2012.10.003>
- Podolak, I., Żmudzki, P., Koczurkiewicz, P., Michalik, M., Zajdel, P., & Galanty, A. (2013b). Minor Triterpene Saponins from Underground Parts of *Lysimachia thyrsoflora*: Structure elucidation, LC-ESI-MS/MS Quantification, and Biological Activity. *Natural Product Communications*, 8(12), 1934578X1300801. <https://doi.org/10.1177/1934578x1300801208>
- Podolak, I., Galanty, A., & Janeczko, Z. (2005). Cytotoxic activity of embelin from *Lysimachia punctata*. *Fitoterapia*, 76(3-4), 333–335. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2005.02.006>
- Podolak, I., Janeczko, Z., Galanty, A., Michalik, M., & Trojanowska, D. (2007). A triterpene saponin from “*Lysimachia thyrsoflora* L.” *Acta Poloniae Pharmaceutica. Drug Research*, 64(1), 39–43. [http://ptfarm.pl/pub/File/Acta\\_Poloniae/2007/1/39.pdf](http://ptfarm.pl/pub/File/Acta_Poloniae/2007/1/39.pdf)

Podolak, I., & Strzałka, M. (2008). Qualitative and Quantitative LC Profile of Embelin and Rapanone in Selected *Lysimachia* Species. *Chromatographia*, 67(5-6), 471–475. <https://doi.org/10.1365/s10337-007-0511-4>

Ray, J.D., 1956. The Genus *Lysimachia* in the New World. Illinois Biological Monographs, 24 (3–4). The University of Illinois Press, Urbana, IL. pp. 1–160.

Ruggiero, M. A., Gordon, D. P., Orrell, T. M., Bailly, N., Bourgoin, T., Brusca, R. C., Cavalier-Smith, T., Guiry, M. D., & Kirk, P. M. (2015). Correction: A Higher-Level Classification of All Living Organisms. *PLOS ONE*, 10(6), e0130114. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0130114>

Sawai, S., & Saito, K. (2011). Triterpenoid Biosynthesis and Engineering in Plants. *Frontiers in Plant Science*, 2. <https://doi.org/10.3389/fpls.2011.00025>

Shen, Y.-H., Weng, Z.-Y., Zhao, Q.-S., Zeng, Y.-Q., Ríos, J.-L., Xiao, W.-L., Xu, G., & Sun, H.-D. (2005). Five New Triterpene Glycosides from *Lysimachia foenum-graecum* and Evaluation of their Effect on the Arachidonic Acid Metabolizing Enzyme. *Planta Medica*, 71(08), 770–775. <https://doi.org/10.1055/s-2005-871289>

Shin-Kim (김진숙), Jin S., Kim (김형자), Hyung J., & Park (박호균) (Ho. (1993). Studies on the Chemical Constituents of *Lysimachia clethroides*. *YAKHAK HOEJI*, 37(4), 325–330. <http://www.yakhak.org/journal/view.html?spage=325&volume=37&number=4>

Shu, N., & Shen, H. (2009). Aroma-impact compounds in *Lysimachia foenum-graecum* extracts. *Flavour and Fragrance Journal*, 24(1), 1–6. <https://doi.org/10.1002/ffj.1908>

Singh, G. (2019). *Plant Systematics*. CRC Press.

Simpson, M. G. (2019). *Plant systematics*. Academic Press.

Sofiane, G. & Nouioua, W. (2022). Antioxidant and Anti-Inflammatory Activities Development of Methanol Extract of *Lysimachia cousiniana* Coss. et DR Growth in Jijel -Algeria. Drug Delivery. Indian Journal of Novel Drug Delivery IJNDD 13. 77-81.

Tian, L.-J., Yang, N.-Y., & Chen, W.-Q. (2008). Triterpene saponins from *Lysimachia christinae*. Journal of Asian Natural Products Research, 10(3), 265–270. <https://doi.org/10.1080/10286020701605265>

Tóth, A., Riethmüller, E., Alberti, Á., Végh, K., & Kéry, Á. (2012). Comparative phytochemical screening of phenoloids in *Lysimachia* species. [http://www.epa.hu/02200/02286/00001/pdf/EPA02286\\_European\\_Chemical\\_Bulletin\\_2012\\_01-02\\_Toht\\_Riethmuller\\_Alberti\\_etal.pdf](http://www.epa.hu/02200/02286/00001/pdf/EPA02286_European_Chemical_Bulletin_2012_01-02_Toht_Riethmuller_Alberti_etal.pdf)

Toth, A., Toth, G., & Kery, A. (2014). Polyphenol Composition and Antioxidant Capacity of Three *Lysimachia* Species. Natural Product Communications, 9(10), 1934578X1400901. <https://doi.org/10.1177/1934578x1400901017>

Tóth, A., Végh, K., Alberti, Á., Béni, S., & Kéry, Á. (2016). A new ultra-high pressure liquid chromatography method for the determination of antioxidant flavonol aglycones in six *Lysimachia* species. Natural Product Research, 30(20), 2372–2377. <https://doi.org/10.1080/14786419.2016.1174233>

Ulusoylu, M., Gürkan, E., & Tuzlacı, E. 2003. Flavonoids of *Lysimachia atropurpurea* L. ACTA Pharmaceutica Scientia, 45(3). Retrieved August 26, 2022, from <http://actapharmsci.com/abstract.php?id=300>

Wei, J., Zhang, Z., Cui, L., & Kang, W. (2017). Flavonoids in Different Parts of *Lysimachia clethroides* Duby Extracted by Ionic Liquid: Analysis by HPLC and Antioxidant Activity Assay. Journal of Chemistry, 2017, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2017/2080738>

Wellmann M. (Ed.), 1958. Dioscuridis P. De Materia Medica, Τόμος IV, σελ. 170. Berlin.

Xu, X.-H., Li, T., Fong, C. M. V., Chen, X., Chen, X.-J., Wang, Y.-T., Huang, M.-Q., & Lu, J.-J. (2016). Saponins from Chinese Medicines as Anticancer Agents. *Molecules*, 21(10), 1326. <https://doi.org/10.3390/molecules21101326>

Yasukawa, K., & Takido, M. (1987). A flavonol glycoside from *Lysimachia mauritiana*. *Phytochemistry*, 26(4), 1224–1226. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(00\)82393-6](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(00)82393-6)

Yasukawa, K., Sekine, H., & Takido, M. (1989). Two flavonol glycosides from *Lysimachia fortunei*. *Phytochemistry*, 28(8), 2215–2216. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(00\)97951-2](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(00)97951-2)

Yildirim, A. B., Guner, B., Karakas, F. P., & Turker, A. U. (2017). Evaluation of antibacterial, antitumor, antioxidant activities and phenolic constituents of field-grown and in vitro-grown *Lysimachia vulgaris* L. *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, 14(2), 177–187. <https://doi.org/10.21010/ajtcam.v14i2.19>

Yves Champavier, Allais, D. P., Chulia, A. J., & Mourad Kaouadji. (2000). Acetylated and Non-acetylated Flavonol Triglycosides from *Galega officinalis*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 48(2), 281–282. <https://doi.org/10.1248/cpb.48.281>

Zhang, S.-L., Yang, Z.-N., He, C., Liao, H.-B., Wang, H.-S., Chen, Z.-F., & Liang, D. (2018). Oleanane-type triterpenoid saponins from *Lysimachia fortunei* Maxim. *Phytochemistry*, 147, 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2017.12.022>

Zhou, D., Wei, H., Jiang, Z., Li, X., Jiao, K., Jia, X., Hou, Y., & Li, N. (2017). Natural potential neuroinflammatory inhibitors from *Alhagi sparsifolia* Shap. 27(4), 973–978. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.12.075>

Zou, Y.-P., Tan, C.-H., Wang, B.-D., Zhu, D.-Y., & Kim, S.-K. (2008). Chemical Constituents from *Myrsine africana* L.. *Helvetica Chimica Acta*, 91(11), 2168–2173. <https://doi.org/10.1002/hlca.200890234>

Καββάδας, Δ. Σ. (2015). Εικονογραφημένον βοτανικόν - Φυτολογικόν λεξικόν, Τόμος Ε, σελ. 2467-2468. Pelekanos Books.

**Ηλεκτρονικές Πηγές:**

<https://portal.cybertaxonomy.org/flora-greece>

<https://www.emplantbase.org>

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

<https://rctportal.niph.go.jp/en>

<https://www.clinicaltrialsregister.eu/>

<https://clinicaltrials.gov/>