

Các hợp chất phenolic glycoside Phân lập từ cây đại cà dục (*Brugmansia suaveolens*)

Nguyễn Thị Mai¹, Nguyễn Thị Cúc², Phạm Hải Yến², Bùi Hữu Tài^{2*}

¹Đại học Giao thông Vận tải, 3 Cầu Giấy, Láng Thượng, Đống Đa, Hà Nội

²Viện Hóa sinh biển, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 5-5-2016; Chấp nhận đăng 25-10-2016

Abstract

Six phenolic glycosides, kaempferol 3-*O*- α -L-arabinopyranoside 7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (**1**), kaempferol 3-*O*- β -D-glucopyranoside 7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (**2**), kaempferol 3-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside 7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (**3**), benzyl- α -L-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (**4**), 2,6-dimethoxy-4-hydroxyphenol 1-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (**5**), and 2,6-dimethoxy-4-hydroxyphenol 1-*O*- β -D-glucopyranoside (**6**) were isolated from the methanol extract of *Brugmansia suaveolens*. Their chemical structures were characterized by 1D-, 2D-NMR, ESI-MS spectra, and as well as in comparison with those reported in the literature. This is the first report of these compounds from *B. suaveolens*.

Keywords. *Brugmansia suaveolens*, phenolic glycoside, kaempferol.

1. MỞ ĐẦU

Cây đại cà dục (*Brugmansia suaveolens* (Humb. & Bonpl. ex Willd.) Bercht. & J.Presl, 1820) còn gọi là cà độc dục quả nhẵn, cà độc dục cảnh thuộc họ Cà (Solanaceae) được trồng làm cảnh và sử dụng làm dược liệu. Tuy nhiên, do chứa nhiều các hợp chất dạng tropane alkaloid nên cây có độc tính hoặc gây dị ứng khi tiếp xúc hoặc sử dụng với liều lượng cao. Trong những năm gần đây, nhiều hoạt chất đã được phát hiện từ loài này như: phenolic, alkaloid, triterpenoid...[1, 2]. Nhằm góp phần làm sáng tỏ thành phần hóa học và tìm kiếm các chất có hoạt tính sinh học, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu thành phần hóa học loài *B. suaveolens*. Bài báo này thông báo kết quả phân lập và xác định cấu trúc của 6 hợp chất phenolic glycoside từ dịch chiết metanol của cây đại cà dục.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Mẫu thực vật

Phần trên mặt đất cây đại cà dục (*B. suaveolens*) được thu hái vào tháng 3 năm 2015, tại Sa Pa, Lào Cai. Tên khoa học được TS. Bùi Văn Thanh, Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật giám định. Mẫu tiêu bản được lưu giữ tại Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật và Viện Hóa sinh biển.

2.2. Hóa chất thiết bị

Sắc ký lớp mỏng (TLC): Thực hiện trên bản mỏng tráng sẵn DC-Alufolien 60 F₂₅₄ (Merck 1,05715), RP18 F_{254s} (Merck); phát hiện vết chất bằng đèn tử ngoại ở hai bước sóng 254 nm và 365 nm hoặc dùng thuốc thử là dung dịch H₂SO₄ 10 % được phun đều lên bản mỏng, sấy khô rồi hơi nóng từ từ đến khi hiện màu.

Sắc ký cột (CC): Được tiến hành với chất hấp phụ là silica gel pha thường và pha đảo. Silica gel pha thường có cỡ hạt là 0,040-0,063 mm (240-430 mesh) và silica gel pha đảo RP-18 (150 μ m, Fuji Silysia Chemical Ltd.).

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR): Đo trên máy Bruker AM500 của Viện Hóa học.

Phổ khối lượng (LC-MS): Đo trên máy AGILENT 1100 series của Viện Hóa sinh biển.

2.3. Phân lập các hợp chất

Phần trên mặt đất cây đại cà dục được phơi khô, nghiền thành bột (5,0 kg), và chiết với metanol (3 lần \times 10 lít) trên thiết bị chiết siêu âm (ở 50 $^{\circ}$ C, mỗi lần 1 giờ). Dịch chiết được lọc qua giấy lọc, gom lại và loại bỏ dung môi dưới áp suất giảm thu được 300 g cặn chiết metanol. Phân bố cặn chiết metanol vào 2 lít nước cất sau đó chiết lần lượt với diclometan (2 lần \times 3 lít) và etyl axetat (2 lần \times 3

lít) thu được cặn diclometan (30 g), cặn etyl axetat (12 g), và lớp nước. Phân tách sơ bộ lớp nước qua cột trao đổi ion (Diaion HP-20) và giải hấp phụ với hệ dung môi tăng dần nồng độ metanol trong nước (25, 50, 75, và 100 %; v/v) thu được 4 phân đoạn W1 (22 g), W2 (12 g), W3 (10 g), và W4 (30 g). Phân đoạn W2 tiếp tục được phân tách thành 5 phân đoạn W2.1-W2.5 bằng sắc ký cột silica gel và rửa giải với hệ dung môi diclometan/metanol/nước (4/1/0,1; v/v/v). Tiến hành sắc ký cột silica gel pha đảo RP-18 với hệ dung môi metanol/nước (1/5, v/v) để phân tách tiếp phân đoạn W2.4 thành 3 phân đoạn nhỏ hơn W2.4.1-W2.4.3. Hợp chất **5** (6 mg) và **6** (8 mg) thu được từ phân đoạn W2.4.1 bằng sắc ký cột silica gel sử dụng hệ dung môi rửa giải etyl axetat/metanol (5/1, v/v). Hợp chất **4** (8 mg) thu được sau khi tinh chế phân đoạn W2.4.2 bằng sắc ký cột silica gel sử dụng hệ dung môi rửa giải diclometan/metanol/nước (3/1/0,1; v/v/v). Tiếp đó, phân đoạn W4 (12 g) được phân tách thành 5 phân đoạn W4.1-W4.5 trên cột sắc ký sử dụng chất hấp phụ silica gel và giải hấp phụ với hệ dung môi diclometan/metanol tăng dần độ phân cực (100/1, 50/1, 20/1, 5/1, và 0/1; v/v). Hợp chất **1** (30 mg), **2** (35 mg) và **3** (25 mg) thu được từ phân đoạn W4.4 sau khi phân tách trên cột sắc ký pha đảo RP-18 với hệ dung môi axeton/nước (1/3, v/v) và tinh chế lại bằng sắc ký cột silica gel sử dụng hệ dung môi rửa giải etyl axetat/metanol/nước (3/1/0,1, v/v/v).

Kaempferol 3-O- α -L-arabinopyranoside 7-O- α -L-rhamnopyranoside (1): Bột vô định hình màu vàng. ESI-MS: m/z 587 $[M+Na]^+$. Công thức phân tử $C_{26}H_{28}O_{14}$ ($M = 564$). 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) và ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): xem bảng 1.

Kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside 7-O- α -L-rhamnopyranoside (2): Bột vô định hình màu vàng. ESI-MS: m/z 617 $[M+Na]^+$. Công thức phân tử $C_{27}H_{30}O_{15}$ ($M = 594$). 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) và ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6), xem bảng 1.

Kaempferol 3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside 7-O- α -L-rhamnopyranoside (3): Bột vô định hình màu vàng. ESI-MS: m/z 779 $[M+Na]^+$. Công thức phân tử $C_{33}H_{40}O_{20}$ ($M = 756$). 1H -NMR (500 MHz, CD $_3$ OD) và ^{13}C -NMR (125 MHz, CD $_3$ OD), xem bảng 1.

Benzyl- α -L-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (4): Bột vô định hình, màu trắng. ESI-MS: m/z 425 $[M+Na]^+$. Công thức phân tử $C_{18}H_{26}O_{10}$ ($M = 402$). 1H -NMR (500 MHz, CD $_3$ OD) δ_H : 7,44 (2H, d, $J = 7,0$ Hz, H-2 và H-6), 7,35 (2H, dd, $J = 7,0, 7,0$ Hz, H-3 và H-5), 7,29 (1H, dd, $J = 7,0, 7,0$ Hz, H-4), 4,68 (1H, d, $J = 11,5$ Hz, H $_a$ -7), 4,93 (1H, d, $J = 11,5$ Hz, H $_b$ -7), 4,39 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-1'), 3,77 (1H, dd, $J = 5,0, 11,5$ Hz, H $_a$ -6'), 4,14 (1H, dd, $J = 2,0, 11,5$ Hz, H $_b$ -6'), 4,37 (1H, d, $J =$

$= 7,0$ Hz, H-1'), 3,56 (1H, dd, $J = 5,0, 12,0$ Hz, H $_a$ -6'), và 3,88 (1H, dd, $J = 3,0, 12,0$ Hz, H $_b$ -6'); ^{13}C -NMR (125 MHz, MeOD- d_4) δ_C : 139,09 (C-1), 129,28 (C-2 và C-6), 129,19 (C-3 và C-5), 128,67 (C-4), 71,94 (C-7), 103,40 (C-1'), 75,09 (C-2'), 77,95 (C-3'), 71,69 (C-4'), 76,97 (C-5'), 69,46 (C-6'), 105,18 (C-1''), 72,39 (C-2''), 74,18 (C-3''), 69,53 (C-4''), và 66,68 (C-5'').

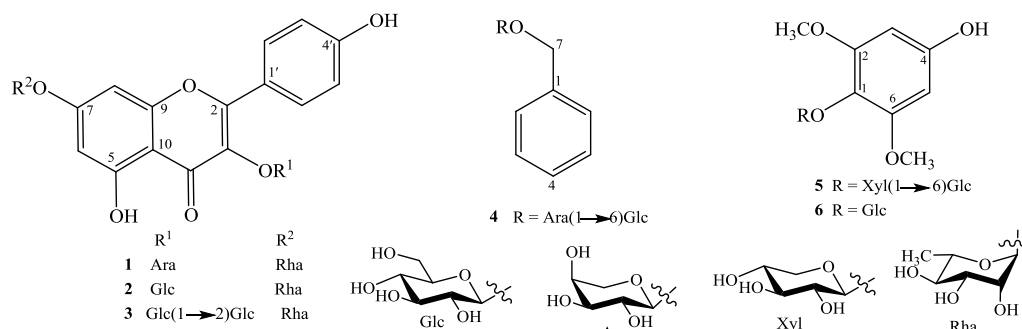
2,6-Dimethoxy-4-hydroxyphenol 1-O- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (5): Bột vô định hình, màu trắng. ESI-MS: m/z 487 $[M+Na]^+$. Công thức phân tử $C_{19}H_{28}O_{13}$ ($M = 464$). 1H -NMR (500 MHz, CD $_3$ OD) δ_H : 6,15 (2H, s, H-3 và H-5), 3,82 (6H, s, 2-OCH $_3$ và 6-OCH $_3$), 4,27 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1'), 3,76 (1H, dd, $J = 5,5, 11,5$ Hz, H $_a$ -6'), 4,03 (1H, dd, $J = 2,0, 11,5$ Hz, H $_b$ -6'), 4,67 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1''), 3,19 (1H, dd, $J = 2,5, 12,0$ Hz, H $_a$ -6'') và 3,85 (1H, dd, $J = 5,0, 12,0$ Hz, H $_b$ -6''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD $_3$ OD) δ_C : 129,48 (C-1), 154,83 (C-2 và C-6), 94,59 (C-3 và C-5), 155,95 (C-4), 56,82 (2-OCH $_3$ và 6-OCH $_3$), 105,10 (C-1'), 75,58 (C-2'), 77,72 (C-3'), 71,32 (C-4'), 77,39 (C-5'), 69,33 (C-6'), 105,98 (C-1''), 74,83 (C-2''), 77,43 (C-3''), 71,20 (C-4''), và 66,73 (C-5'').

2,6-Dimethoxy-4-hydroxyphenol 1-O- β -D-glucopyranoside (6): Bột vô định hình, màu trắng. ESI-MS: m/z 355 $[M+Na]^+$. Công thức phân tử $C_{14}H_{20}O_9$ ($M = 332$). 1H -NMR (500 MHz, CD $_3$ OD) δ_H : 6,15 (2H, s, H-3 và H-5), 3,81 (6H, s, 2-OCH $_3$ và 6-OCH $_3$), 4,69 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1'), 3,70 (1H, dd, $J = 5,0, 12,0$ Hz, H $_a$ -6') và 3,82 (1H, dd, $J = 2,5, 12,0$ Hz, H $_b$ -6'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD $_3$ OD) δ_C : 129,65 (C-1), 154,75 (C-2 và C-6), 94,63 (C-3 và C-5), 156,09 (C-4), 56,82 (2-OCH $_3$ và 6-OCH $_3$), 106,25 (C-1'), 75,73 (C-2'), 77,82 (C-3'), 71,35 (C-4'), 78,26 (C-5'), và 62,63 (C-6').

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hợp chất **1** thu được dưới dạng bột vô định hình màu vàng. Trên phổ 1H -NMR của **1** xuất hiện hai tín hiệu thuộc hệ tương tác spin-spin AA'BB' tại δ_H 6,90 (2H, d, $J = 9,0$ Hz) và 8,10 (2H, d, $J = 9,0$ Hz) gợi ý cho sự có mặt của một vòng thơm thế *para*. Bên cạnh đó, hai tín hiệu xuất hiện tại δ_H 6,44 (1H, s) và 6,81 (1H, s) lần lượt đặc trưng cho tín hiệu của hai proton H-6 và H-8 ở vòng A của một hợp chất flavone. Ngoài ra, trên phổ 1H -NMR của **1** còn quan sát thấy tín hiệu của hai proton anome tại δ_H 5,32 (1H, d, $J = 5,5$ Hz), 5,55 (1H, br s), và một nhóm methyl tại δ_H 1,11 (3H, d, $J = 6,0$ Hz).

Phổ ^{13}C -NMR và DEPT của **1** xuất hiện tín hiệu của 26 nguyên tử cacbon, trong đó có 9 nguyên tử cacbon không liên kết với hydro (C), 15 cacbon



Hình 1: Cấu trúc hoá học của hợp chất 1-6

metin (CH), 1 cacbon metylen (CH₂) và 1 cacbon methyl (CH₃). Ngoại trừ tín hiệu của hai cacbon anome [δ_C 101,38 (C-1'') và 98,48 (C-1''')], sự xuất hiện tín hiệu của 15 cacbon ở vùng C_{sp²} (δ_C 94,74~177,84) cũng cho thấy đây là một hợp chất dạng flavone glycoside khung kaempferol (Bảng 1). Tín hiệu của 11 cacbon còn lại thuộc hợp phần đường cho thấy sự có mặt của một đơn vị đường pentose và một đơn vị đường hexose. Trong đó, tín hiệu của 5 cacbon tại δ_C 101,38 (C-1''), 70,92 (C-2''), 71,76 (C-3''), 66,22 (C-4'') và 64,50 (C-5''); và tín hiệu của 6 cacbon khác tại δ_C 98,48 (C-1'''), 70,19 (C-2'''), 70,39 (C-3'''), 71,76 (C-4'''), 69,91 (C-5'''), và 18,02 (C-6'''); cùng với dạng tín hiệu của proton anome [δ_H 5,32 (d, $J = 5,5$ Hz) và 5,55 (br s)] lần lượt phù hợp với sự có mặt của hai đơn vị đường α -L-arabinopyranoside và α -L-rhamnopyranoside thường gặp trong các hợp chất phân lập từ tự nhiên. Mặt khác, trên phổ HMBC của **1** nhận thấy có tương tác giữa proton anome H-1'' (δ_H 5,32) với cacbon C-3 (δ_C 133,95) và giữa proton anome H-1''' (δ_H 5,55) với cacbon C-7 (δ_C 161,76) (hình 2). Qua đó cho phép xác định hai đường α -L-arabinopyranose và α -L-rhamnopyranose liên kết với khung aglycone lần lượt tại C-3 và C-7. Từ phân tích trên cho phép xác định hợp chất **1** là kaempferol 3-*O*- α -L-arabinopyranoside 7-*O*- α -L-rhamnopyranoside. Các số liệu ¹³C-NMR của hợp chất **1** cũng hoàn toàn phù hợp với các số liệu đã được công bố [3]. Đồng thời, khối lượng phân tử của **1** (C₂₆H₂₈O₁₄, M = 564) cũng phù hợp với sự xuất hiện của pic ion giả phân tử m/z 587 [M+Na]⁺ trên phổ ESI-MS.

Hợp chất **2** cũng thu được dưới dạng bột vô định hình màu vàng. Các tín hiệu trên phổ ¹H-NMR của **2** khá tương tự với của **1** cho thấy hợp chất **2** cũng là một kaempferol glycoside (bảng 1). Sự khác biệt tín hiệu phổ ¹H-NMR giữa **2** và **1** là các tín hiệu thuộc hợp phần đường. Mặt khác, phân tích phổ ¹³C-NMR và DEPT hợp chất **2** nhận thấy xuất hiện tín hiệu của 27 nguyên tử cacbon bao gồm: 9 nguyên tử cacbon không liên kết với hydro (C), 16 cacbon metin (CH),

1 cacbon metylen (CH₂) và 1 cacbon methyl (CH₃). Sự xuất hiện thêm tín hiệu của một cacbon thuộc hợp phần đường ở **2** so với **1** và giá trị độ chuyển dịch hóa học của các tín hiệu cacbon tại δ_C 100,82 (C-1''), 74,24 (C-2''), 76,46 (C-3''), 69,94 (C-4''), 77,57 (C-5''), và 60,87 (C-6'') cho thấy sự có mặt của một đường glucose ở **2** thay cho đường arabinose ở **1**. Trên phổ HMBC của **2** cũng nhận thấy có tương tác giữa proton anome H-1'' [δ_H 5,46 (d, $J = 7,5$ Hz)] với cacbon C-3 (δ_C 133,52) và giữa proton anome H-1''' [δ_H 5,55 (br s)] với cacbon C-7 (δ_C 161,63) cùng với giá trị hằng số tương tác spin-spin của các proton anome cho phép xác định đơn vị β -D-glucopyranosyl gắn ở vị trí C-3 và α -L-rhamnopyranosyl gắn ở vị trí C-7 của khung kaempferol (hình 2). Từ các phân tích trên cho phép xác định hợp chất **2** là kaempferol 3-*O*- β -D-glucopyranoside 7-*O*- α -L-rhamnopyranoside, một hợp chất đã được phân lập từ loài *Delphinium hybridum* [3]. Công thức phân tử của **2** (C₂₇H₃₀O₁₅, M = 594) cũng được kiểm tra lại bằng phân tích phổ khối lượng ESI-MS với sự xuất hiện của pic ion giả phân tử m/z 617 [M+Na]⁺.

Phổ ¹H- và ¹³C-NMR của hợp chất **3** khá tương tự với của hợp chất **1** và **2** ở các tín hiệu phần aglycone (bảng 1), gợi ý **3** cũng là một kaempferol glycoside. Tuy nhiên, trên phổ ¹H-NMR của **3** quan sát thấy tín hiệu của ba proton anome tại δ_H 4,79 (1H, d, $J = 7,5$ Hz), 5,50 (1H, d, $J = 7,5$ Hz) và 5,59 (1H, br s) chứng tỏ cấu trúc của **3** có chứa ba đơn vị đường. Phổ ¹³C-NMR và DEPT xuất hiện tín hiệu của 33 nguyên tử cacbon. Trong đó có 15 nguyên tử cacbon của khung kaempferol, và 18 nguyên tử cacbon còn lại gợi ý cho **3** đơn vị đường hexose. Phân tích và so sánh các số liệu phổ ¹³C-NMR của **3** với hợp chất **2** nhận thấy ở hợp chất **3** xuất hiện thêm các tín hiệu đặc trưng cho một đơn vị đường glucose ở cuối mạch chuỗi saccarit [δ_C 104,75 (C-1'''), 75,57 (C-2'''), 77,88 (C-3'''), 71,23 (C-4'''), 78,29 (C-5'''), 62,59 (C-6''')]. Thêm vào đó, sự dịch chuyển khá mạnh về phía trường thấp của tín hiệu cacbon C-2'' ở chất **3** so với chất **2**

Bảng 1: Dữ kiện phổ NMR của **1-3** và các chất tham khảo

C	1			2			3		
	[#] δ _C	δ _C ^{a,c}	δ _H ^{a,d} (mult., J, Hz)	%δ _C	δ _C ^{a,c}	δ _H ^{a,d} (mult., J, Hz)	[§] δ _C	δ _C ^{b,c}	δ _H ^{b,d} (mult., J, Hz)
2	157,9	156,99	-	157,8	156,84	-	159,5	159,40	-
3	135,9	133,95	-	135,9	133,52	-	135,2	135,14	-
4	179,0	177,84	-	178,8	177,68	-	180,0	179,78	-
5	162,5	160,97	-	162,3	160,91	-	163,0	163,00	-
6	100,4	99,55	6,44 (d, 2,0)	100,4	99,42	6,44 (d, 2,0)	100,7	100,58	6,47 (br s)
7	162,8	161,76	-	162,8	161,63	-	163,6	163,45	-
8	94,8	94,74	6,81 (d, 2,0)	94,8	94,54	6,82 (d, 2,0)	95,6	95,50	6,76 (br s)
9	157,0	156,06	-	156,9	156,03	-	158,2	158,03	-
10	106,9	105,74	-	106,9	105,71	-	107,6	107,51	-
1'	121,6	120,49	-	121,8	120,75	-	122,7	122,54	-
2', 6'	132,0	131,23	8,10 (d, 9,0)	131,9	131,03	8,07 (d, 9,0)	132,5	132,40	8,08 (d, 8,5)
3', 5'	116,4	115,53	6,90 (d, 9,0)	116,2	115,21	6,90 (d, 9,0)	116,4	116,35	6,93 (d, 8,5)
4'	162,2	160,58	-	161,9	160,23	-	161,7	161,82	-
3-O-Ara			3-O-Glc			3-O-Glc			
1''	103,8	101,38	5,32 (d, 5,5)	103,6	100,82	5,46 (d, 7,5)	100,9	100,84	5,50 (d, 7,5)
2''	72,7	70,92	3,75 (dd, 5,5, 7,0)	76,1	74,24	3,19 (m)	82,8	82,64	3,77 (dd, 7,5, 9,0)
3''	73,9	71,76	3,52 (dd, 3,0, 7,0)	78,5	76,46	3,21 (m)	78,0	77,88	3,42 (m)
4''	68,1	66,22	3,66 (m)	71,4	69,94	3,08 (m)	71,3	71,29	3,40 (m)
5''	66,3	64,50	3,21 (dd, 2,5, 11,0) 3,57 (dd, 5,5, 11,0)	79,1	77,57	3,08 (m)	78,4	78,16	3,32 (m)
6''				62,6	60,87	3,32 (m) 3,54 (m)	62,6	62,45	3,51 (dd, 3,5, 12,0) 3,72 (dd, 5,0, 12,0)
7-O-Rha			7-O-Rha			7-O-Rha			
1'''	100,0	98,48	5,55 (br s)	100,0	98,42	5,55 (br s)	99,9	99,77	5,59 (br s)
2'''	71,6	70,19	3,41 (br s)	71,6	70,09	3,42 (br s)	71,8	71,67	4,05 (br s)
3'''	72,4	70,39	3,64 (dd, 3,5, 9,0)	72,4	70,30	3,62 (dd, 3,0, 9,0)	72,2	72,07	3,86 (dd, 3,0, 9,5)
4'''	73,6	71,76	3,30 (t, 9,0)	73,5	71,66	3,30 (m)	73,7	73,59	3,50 (m)
5'''	71,5	69,91	3,84 (m)	71,4	69,84	3,84 (m)	71,3	71,14	3,61 (m)
6'''	18,6	18,02	1,11 (d, 6,0)	18,6	17,94	1,11 (d, 6,0)	18,1	18,05	1,27 (d, 6,0)
							2''-O-Glc		
1''''							104,8	104,75	4,79 (d, 7,5)
2''''							75,7	75,57	3,39 (m)
3''''							78,0	77,88	3,64 (m)
4''''							71,4	71,23	3,40 (m)
5''''							78,3	78,29	3,24 (m)
6''''							62,7	62,59	3,72 (dd, 5,0, 12,0) 3,82 (dd, 2,0, 12,0)

^{a)}đo trong DMSO-d₆, ^{b)}đo trong CD₃OD, ^{c)}125 MHz, ^{d)}500 MHz, [#]δ_C của kaempferol 3-O-α-L-arabinopyranoside 7-O-α-L-rhamnopyranoside [3], [%]δ_C của kaempferol 3-O-β-D-glucopyranoside 7-O-α-L-rhamnopyranoside [3], [§]δ_C của kaempferol 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside 7-O-α-L-rhamnopyranoside [4].

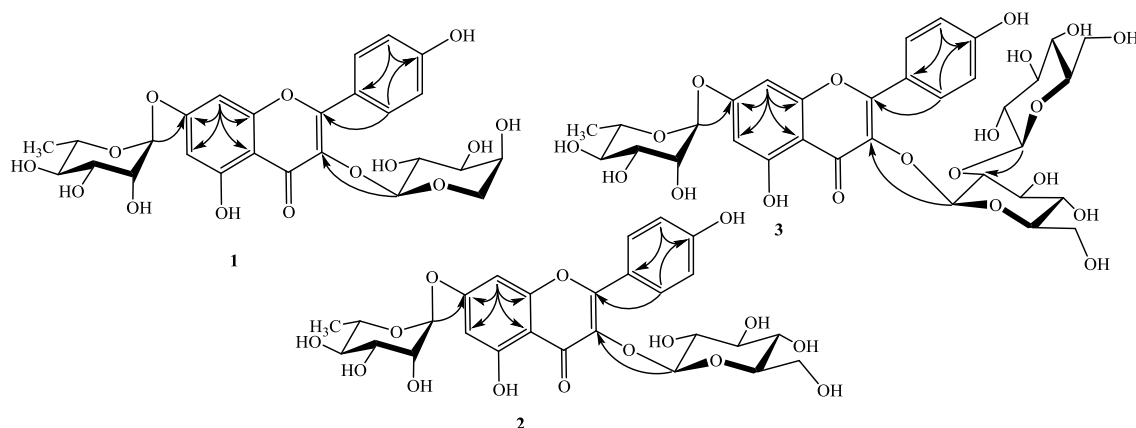
(Δδ_C 8,40 ppm) gợi ý cho một liên kết glycoside tại C-2''. Tương tự hợp chất **1** và **2**, tín hiệu ¹³C-NMR của đường α-L-rhamnopyranosyl của **3** được xác định tại δ_C 99,77, 71,67, 72,07, 73,59, 71,14, 18,05. Tương tác HMBC giữa proton H-1''' (δ_H 5,59) với cacbon C-7 (δ_C 163,45) cho phép xác định đơn vị đường α-L-rhamnopyranosyl gắn vào vị trí C-7 của khung kaempferol (hình 2). Hai tín hiệu proton anome tại δ_H 5,50 (d, J = 7,5 Hz, H-1'') và 4,79 (d, J = 7,5 Hz, H-1''') cùng với tương tác HMBC giữa proton anome H-1''' (δ_H 4,79) với cacbon C-2'' (δ_C 82,64) đã khẳng định sự tồn tại của mảnh cấu trúc disaccarit O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside. Vị trí liên kết với khung

kaempferol của chuỗi disaccarit này được xác định tại C-3 do xuất hiện tương tác HMBC giữa proton anome H-1'' (δ_H 5,50) với cacbon C-3 (δ_C 135,14). Căn cứ vào dữ kiện phổ nêu trên, kết hợp so sánh với tài liệu tham khảo [4], và sự phù hợp giữa công thức phân tử với mảnh ion giả phân tử trên phổ ESI-MS (m/z 779 [M+Na]⁺), cấu trúc hóa học của hợp chất **3** được xác định là kaempferol 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside 7-O-α-L-rhamnopyranoside.

Các hợp chất **4-6** lần lượt được xác định là benzyl-α-L-arabinopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (**4**) [5], 2,6-dimethoxy-4-hydroxyphenol 1-O-β-D-xylopyranosyl-(1→6)-β-D-

glucopyranoside (5) [6] và 2,6-dimethoxy-4-hydroxyphenol 1-*O*- β -D-glucopyranoside (6) [7]

bằng cách so sánh dữ kiện phổ NMR và các hằng số vật lý với các hợp chất tương ứng đã được công bố.



Hình 2: Một số tương tác HMBC chính của hợp chất 1-3

4. KẾT LUẬN

Sử dụng kết hợp các phương pháp phổ, cấu trúc hóa học của 6 hợp chất được phân lập lần đầu tiên từ dịch chiết metanol cây đại cà dược (*Brugmansia suaveolens*) được xác định là kaempferol 3-*O*- α -L-rhamnopyranoside 7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (1), kaempferol 3-*O*- β -D-glucopyranoside 7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (2), kaempferol 3-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside 7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (3), benzyl- α -L-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (4), 2,6-dimethoxy-4-hydroxyphenol 1-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (5) và 2,6-dimethoxy-4-hydroxyphenol 1-*O*- β -D-glucopyranoside (6).

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.01-2014.69.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Hoàng Hộ. *Cây cỏ Việt Nam*, Nxb. Trẻ, tập II, tr. 413 (2003).

- Dictionary of Natural Products on DVD, version 18.1, Copyright© 1982-2009 CRC Press.
- H. Yoshimitsu, M. Nishida, F. Hashimoto, M. Tanaka, Y. Sakata, M. Okawa, T. Nohara. *Chromone and flavonol glycosides from Delphinium hybridum cv. Belladonna Casablanca*, J. Nat. Med., **61**, 34-338 (2007).
- G. C. Kite, N. C. Veitch, M. E. Boalch, G. P. Lewis, C. J. Leon, M. S. J. Simmonds. *Flavonol tetraglycosides from fruits of Styphnolobium japonicum (Leguminosae) and the authentication of Fructus sophorae and Flos Sophorae*, Phytochemistry, **70**, 785-794 (2009).
- S. D. Rosa, A. D. Giulio, G. Tommonaro, Aliphatic and aromatic glycosides from the cell cultures of *Lycopersicon esculentum*, Phytochemistry, **42**, 1031-1034 (1996).
- W. Disadee, C. Mahidol, P. Sahakitpichan, S. Sitthimonchai, S. Ruchirawat, T. Kanchanapoom. *Unprecedented furan-2-carbonyl C-glycosides and phenolic diglycosides from Scleropyrum pentandrum*, Phytochemistry, **74**, 115-122 (2012).
- K. Ishimaru, H. Sudo, M. Satake and K. Shimomura. *Phenyl glucosides from a hairy root culture of Swertia japonica*, Phytochemistry, **29**, 3823-3825 (1990).

Liên hệ: Bùi Hữu Tài

Viện Hóa sinh biển
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
E-mail: bhtaiich@gmail.com.