

CÁC HỢP CHẤT GLYCOLIPIT VÀ PHENOLIC TỪ CÂY MẠ MÂN (*AGANOPE BALANSAE*)

Đến Tòa soạn 3-3-2009

TRẦN QUỐC TOẢN¹, NGUYỄN DUY THUẬN², NGUYỄN TIẾN ĐẠT³, NGUYỄN PHƯƠNG THẢO³, HOÀNG THANH HƯƠNG³, CHÂU VĂN MINH³, PHAN VĂN KIÊM³

¹Trường Cao đẳng Dược Trung ương Hải Dương, Bộ Y tế

²Viện Dược liệu, Bộ Y tế

³Viện Hóa học các Hợp chất Thiên nhiên, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

In our continuing study on the chemical constituents and biological activity of medicinal plants, a phytochemical investigation of the methanol extract of the roots from *Aganope balansae* led to the isolation of two glycosphingolipids, two glycerogalactolipids, two phenolic compounds together with α -sitosterol and daucosterol. By using spectroscopic methods including ESI-MS, 1D and 2D NMR, their structures were determined to be 1-O- β -D-glucopyranosyl-(2S,3S,4R)-2N-[(2'R)-2'-hydroxyoctadecanoyl]-14(E/Z)-docosene-1,3,4-triol (1), 1-O- β -D-glucopyranosyl-(2S,3S,4R)-2N-[(2'R)-2'-hydroxyoctadecanoyl]-14(E/Z)-tetracosene-1,3,4-triol (2), 1-O-(octadec-4-en-1-oyl)-3-O-[β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-galactopyranoside]-glycerol (3), 1-O-(octadec-4,6-diene-1-oyl)-3-O-[β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-galactopyranoside]-glycerol (4), 5,6-didehydrokawain (5), and 4-hydroxychalcone (6). Compounds 1-4 were newly identified and 5-6 were reported for the first time from this plant.

I - MỞ ĐẦU

Cây mạ mân hay còn gọi là cóc kèn *balansae* có tên khoa học là *Aganope balansae* (Gagnep.) Phan Ke Loc, thuộc họ Đậu (Fabaceae). Đây là một cây gỗ nhỏ phân bố chủ yếu ở miền Bắc nước ta. Theo y học dân tộc, nước sắc của rễ và gỗ cây mạ mân có tác dụng lợi tiểu và dùng để chữa các bệnh gan và vàng da [1]. Theo hiểu biết của chúng tôi, cây này hoàn toàn chưa được nghiên cứu về mặt hoá học cũng như hoạt tính sinh học tại Việt Nam cũng như trên thế giới. Bài báo này thông báo những kết quả nghiên cứu ban đầu về thành phần hoá học của cây mạ mân. Bằng các phương pháp sắc ký kết hợp, tám hợp chất gồm 1-O- β -D-glucopyranosyl-(2S,3S,4R)-2N-[(2'R)-2'-

hydroxyoctadecanoyl]-14(E/Z)-docosene-1,3,4-triol (1), 1-O- β -D-glucopyranosyl-(2S,3S,4R)-2N-[(2'R)-2'-hydroxyoctadecanoyl]-14(E/Z)-tetracosene-1,3,4-triol (2), 1-O-(octadec-4-en-1-oyl)-3-O-[β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-galactopyranoside]-glycerol (3), 1-O-(octadec-4,6-diene-1-oyl)-3-O-[β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-galactopyranoside]-glycerol (4), 5,6-didehydrokawain (5) and 4-hydroxychalcone (6), β -sitosterol (7) và daucosterol (8) đã được phân lập từ dịch chiết metanol từ phần thân và rễ cây mạ mân. Cấu trúc hoá học của chúng được xác định bằng các phương pháp phổ kết hợp trong đó các chất thuộc nhóm glycosphingolipid (1, 2) và

glycerogalactolipid (**3**, **4**) được xác định là những chất mới.

II - THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Phương pháp tách chiết

- Sắc ký lớp mỏng (TLC) được thực hiện trên bản mỏng tráng sẵn DC-Alufoalien 60 F₂₅₄ và RP₁₈ F₂₅₄ (Merck-Đức). Các vết chất được phát hiện bằng đèn tử ngoại ở hai bước sóng 254 và 368 nm hoặc dùng thuốc thử là dung dịch H₂SO₄ 10% phun đều lên bản mỏng rồi sấy ở nhiệt độ cao cho đến khi hiện màu.

- Sắc ký cột (CC) được tiến hành với chất hấp phụ pha thường (Silica gel 240 - 430 mesh, Merck) hoặc pha đảo (ODS-60-14/63, Fujisilisa-Nhật Bản).

2. Các phương pháp phổ

- Phổ khối lượng phun mù điện tử (ESI-MS) được đo trên máy AGILENT 1200 LC-MSD Trap của Viện hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phổ cộng hưởng từ nhân (NMR) được đo trên máy Bruker AM500 FT-NMR Spectrometer, Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. Mẫu thực vật

Thân và rễ cây *Aganope balansae* (Gagnep.) Phan Ke Loc, Fabaceae (mạ mần) được thu hái vào tháng 2 năm 2008 tại Km 07, phường Quang Trung, thị xã Hà Giang. Mẫu được ông Ngô Văn Trại, Phòng Tài nguyên thực vật, Viện Dược liệu giám định tên khoa học. Mẫu tiêu bản được lưu giữ tại Viện Dược liệu.

4. Phân lập các chất

Phần rễ đã phơi khô, xay nhỏ (2 kg) được chiết ba lần với MeOH, dịch chiết được gom lại rồi cô cạn thu được 45 g cạn chiết. Cạn MeOH sau đó được hòa vào nước và chiết phân đoạn bằng CHCl₃ thu được 27 g cạn CHCl₃. Tiến hành sắc ký cột silica gel phân cận này với hệ dung môi gradient CHCl₃-MeOH (0 - 100% MeOH) thu được 3 phân đoạn FA1-3. Phân đoạn FA1 sau khi tiến hành phân tách bằng cột silica gel

với hệ dung môi CHCl₃-MeOH-H₂O (6,5:1:0,1 v/v/v) thu được các hợp chất **3** (8,0 mg) và **4** (24,0 mg). Phân đoạn FA2 để kết tinh trong dung môi hexan-axeton thu được hợp chất **8** (70 mg). Phân đoạn FA3 được phân lập bằng sắc ký cột silica gel với hệ dung môi CHCl₃-MeOH-H₂O (5:1:0,1 v/v/v) thu được các hợp chất **1** (12,0 mg), **2** (24,0 mg).

Phần thân phơi khô, xay nhỏ (2 kg) được chiết phân đoạn tương tự như phần rễ thu được 20 g cạn CHCl₃. Tiến hành sắc ký cột silica gel phân cận này với hệ dung môi gradient CHCl₃-MeOH (0 - 100% MeOH) thu được 4 phân đoạn FB1-4. Hợp chất **6** (4,5 mg) được tinh chế từ phân đoạn FB2 bằng cột sắc ký C-18 với hệ dung môi MeOH:H₂O (20:1, v/v). Phân đoạn FB3 được phân lập bằng sắc ký cột silica gel với hệ dung môi hexan-etyl axetat (5:1 v/v) thu được các hợp chất **5** (50 mg) và **7** (7,0 mg).

1-O-β-D-glucopyranosyl-(2S,3S,4R)-2N-[(2'R)-2'-hydroxyoctadecananoyl]-14(E/Z)-docosene-1,3,4-triol (1): C₄₆H₈₉NO₁₀. Chất bột màu trắng; ESI-MS *m/z*: 838 [M+Na]⁺, 816 [M+H]⁺; Phổ ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) và ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD), xem bảng 1.

1-O-β-D-glucopyranosyl-(2S,3S,4R)-2N-[(2'R)-2'-hydroxyoctadecananoyl]-14(E/Z)-tetracosene-1,3,4-triol (2): C₄₈H₉₃NO₁₀. Chất bột màu trắng; ESI-MS *m/z*: 866 [M+Na]⁺ và 844 [M+H]⁺; Phổ ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) và ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD), xem bảng 1.

1-O-(octadec-4-en-1-oyl)-3-O-[β-D-galactopyranosyl-(1→6)-β-D-galactopyranoside]-glycerol (3): C₃₃H₆₀O₁₄. Chất bột màu trắng; ESI-MS *m/z*: 703 [M+Na]⁺; Phổ ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃-CD₃OD) và ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃-CD₃OD), xem bảng 2.

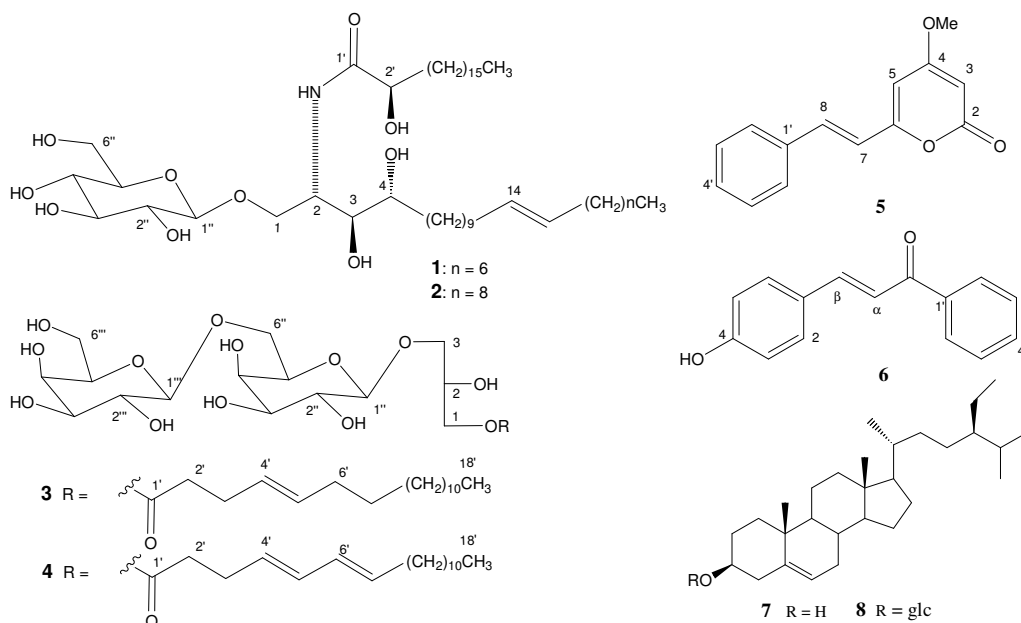
1-O-(octadec-4,6-diene-1-oyl)-3-O-[β-D-galactopyranosyl-(1→6)-β-D-galactopyranoside]-glycerol (4): C₃₃H₅₈O₁₄. Chất bột màu trắng; ESI-MS *m/z*: 701 [M+Na]⁺; Phổ ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃-CD₃OD) và ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃-CD₃OD), xem bảng 2.

5,6-Dehydrokawain (5): C₁₄H₁₂O₃. Chất bột màu trắng; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H 5,49 (1H, d, *J* = 2,0 Hz, H-3), 5,94 (1H, d, *J* = 2,0 Hz,

H-5), 6,59 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-7), 7,50 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-8), 7,31 - 7,51 (5H, m, H-2'-6'), 3,82 (3H, s, OMe); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ_{C} 163,9 (C-2), 88,8 (C-3), 171,0 (C-4), 101,3 (C-5), 158,6 (C-6), 118,6 (C-7), 135,8 (C-8), 135,2 (C-1'), 127,4 (C-2', 6'), 128,9 (C-3', 5'), 129,4 (C-4') và 55,9 (OMe).

4-Hydroxychalcone (6): $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Chất rắn

màu vàng; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ_{H} 7,90 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, H-2, 6), 7,76 (1H, d, $J = 15,5$ Hz, H- α), 7,48 - 7,59 (5H, m, H-2'-6'), 7,38 (1H, d, $J = 15,5$ Hz, H- β), 6,80 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, H-3, 5). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ_{C} 126,5 (C-1), 130,4 (C-2, 6), 115,9 (C-3, 5), 159,6 (C-4), 138,4 (C-1'), 128,3 (C-2', 3', 5', 6'), 132,5 (C-4'), 119,0 (C- β), 145,5 (C- α) và 191,1 (C=O).



Hình 1: Cấu trúc hóa học của các hợp chất 1 - 8

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hợp chất **1** thu được dưới dạng bột vô định hình màu trắng. Trên phổ ^1H -NMR xuất hiện những tín hiệu đặc trưng cho một gốc đường glucopyranoside với tín hiệu cộng hưởng của proton anome tại δ_{H} 4,30 (1H, d, $J = 7,5$ Hz) và các tín hiệu khác của phân tử đường trong khoảng δ_{H} 3,2 - 4,2. Một mạch dài với các tín hiệu của nhóm CH_3 cuối mạch tại δ_{H} 0,91 (6H, t, $J = 6,5$ Hz), các nhóm CH_2 tại δ_{H} 1,20 - 1,50 (m) và một nối đôi tại δ_{H} 5,37 - 5,43 (2H, m). Phổ ^{13}C NMR của **1** khẳng định sự có mặt của phân tử đường glucopyranoside tại δ_{C} 104,6, 78,0, 77,8, 75,5, 71,5 và 62,6. Hằng số tương tác $J = 7,5$ Hz của proton anome chứng tỏ H-1'' và H-2'' cùng chiếm vị trí *axial*. Ngoài ra, một axit béo

mạch dài cũng được xác định bằng các tín hiệu của nhóm carboxyl tại δ_{C} 177,0, của nối đôi tại δ_{C} 130,7 - 131,5, của nhóm CH_3 tại δ_{C} 15,6. Các tích phân trên phổ ^1H NMR cho thấy chỉ có hai proton của một nối đôi, tuy nhiên trên phổ ^{13}C NMR lại xuất hiện bốn vạch pic tại δ_{C} 130,7-131,5 chứng tỏ hợp chất **1** là hỗn hợp của hai đồng phân *cis* và *trans* [2]. Phổ ESI-MS cho thấy **1** có khối lượng phân tử là 815 với các vạch phổ tại m/z 816 $[\text{M}+\text{H}]^+$ và 838 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Số khối lẻ của **1** chứng tỏ hợp chất này có chứa một số lẻ nguyên tử nitơ. Kết hợp các dữ kiện này cho thấy **1** có dạng khung cerebroside gồm một mạch glycosphingolipid liên kết với một axit béo qua cầu amide, dạng chất này khá phổ biến trong tự nhiên [2 - 4]. Phổ hai chiều HMBC cho thấy tương tác giữa H-1'' (δ_{H} 4,30) với C-1 (δ_{C}

69,9), giữa H-2 (δ_H 4,27) với C-1 (δ_C 69,9)/C-3 (δ_C 75,5)/C-4 (δ_C 73,0) và với C-1' (δ_C 177,0), điều này khẳng định gốc đường được nối vào vị trí C-1 và mạch axit gắn vào vị trí C-2.

Bảng 1: Số liệu phổ ^1H và ^{13}C NMR của hợp chất **1** và **2**

C	1		2	
	$\delta_H J$, Hz	δ_C	$\delta_H J$, Hz	δ_C
Sphingolipid				
1	3,84/4,09 m	69,9	3,83/4,08 m	69,9
2	4,28 m	51,6	4,27 m	51,7
3	3,62 t (6,0)	75,5	3,61 t (6,0)	75,7
4	3,56 m	73,0	3,55 m	73,0
5	2,00 m	33,0	2,00 m	33,0
6-13, 16-21	1,31 m	29,9-30,8	1,30 m	30,0-30,8
14-15	5,37-5,43 m	130,7-131,5	5,36-5,43 m	130,7-131,5
22, 23	0,92 t (6,5)	14,4	1,30 m	30,0
24	-	-	0,91 t (6,5)	14,3
Axit béo				
1'	-	177,0	-	177,1
2'	4,04 m	73,0	4,05 m	73,0
3'	1,70 m	32,8	1,70 m	33,1
4'-17'	1,31 m	29,0-30,0	1,30 m	30,0-30,8
18'	0,92 t (6,5)	14,4	0,91 t (6,5)	14,3
Glc				
1''	4,31 d (7,5)	104,6	4,30 d (7,5)	104,7
2''	3,20 m	75,0	3,19 m	75,0
3''	3,30 m	78,0	3,30 m	78,0
4''	3,30 m	71,5	3,30 m	71,6
5''	3,38 m	77,9	3,37 m	78,0
6''	3,70/3,90 m	62,6	3,69/3,89 m	62,7

Trên phổ khối lượng ESI-MS của **1** xuất hiện các pic m/z 816 $[\text{M}+\text{H}]^+$ và 838 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ tương ứng với công thức phân tử $\text{C}_{46}\text{H}_{89}\text{NO}_{10}$. Mảnh ion m/z 301 có cường độ lớn nhất được nhận định là của phân axit béo khá bền còn lại sau khi đã bị cắt khỏi phân glycosphingolipid. Điều này chứng tỏ mạch axit béo là 2-hydroxyoctadecanamide và mạch sphingolipid gồm một chuỗi 22 carbon. Mảnh phổ tại m/z

691 $[\text{M}-124+\text{H}]^+$ tương ứng với ion $[\text{C}_{37}\text{H}_{72}\text{NO}_{10}]^+$ chứng tỏ nối đôi của mạch sphingolipid nằm ở vị trí C14/15. Hóa học lập thể của **1** được xác định là 2*S*,3*S*,4*R*,2'*R* bằng việc so sánh các giá trị phổ ^1H -, ^{13}C -NMR cũng như hằng số tương tác J của **1** với các giá trị tương ứng của (2*S*,3*S*,4*R*)-2-[(2*R*)-2-hydroxytetracosanoylamino]-1,3,4-hexadecanetriol [13] cũng như với các hợp chất

cerebroside có cùng cấu trúc (2*S*,3*S*,4*R*,2'*R*) khác [14, 15]. Như vậy, hợp chất **1** được xác định là 1-*O*- β -D-glucopyranosyl-(2*S*,3*S*,4*R*)-2*N*-[(2'*R*)-2'-hydroxyoctadecanoyl]-14(*E*/*Z*)-docosene-1,3,4-triol.

Hợp chất **2** được tách ra dưới dạng bột vô định hình màu trắng. Phổ ¹H và ¹³C NMR của **2** hoàn toàn trùng khớp với phổ của **1** chứng tỏ cấu trúc của **2** cũng là một cerebroside với cấu trúc hóa học tương tự và có hóa học lập thể (2*S*,3*S*,4*R*,2'*R*) giống như hợp chất **1**. Phổ khối lượng ESI-MS của **2** cho thấy có pic ion *m/z* 844 [M+H]⁺ và 866 [M+Na]⁺ tương ứng với công thức phân tử C₄₈H₉₃NO₁₀. Như vậy cấu trúc của **2** có thêm hai nhóm CH₂ so với **1**. Các tín hiệu pic khác trên phổ MS của **2** rất giống với **1** trong đó mảnh *m/z* 301 chứng tỏ **2** chứa nhóm 2-hydroxyoctadecanamide và mạch sphingolipid là mạch tetracosene. Mảnh ion *m/z* 691 [M-154+H]⁺ khẳng định nối đôi của mạch sphingolipid nằm ở vị trí C14/15. Như vậy, hợp chất **2** được xác định là 1-*O*- β -D-glucopyranosyl-(2*S*,3*S*,4*R*)-2*N*-[(2'*R*)-2'-hydroxyoctadecanoyl]-14(*E*/*Z*)-tetracosene-1,3,4-triol.

Hợp chất **3** là một chất bột vô định hình màu trắng. Phổ ¹H NMR của **3** cho thấy có mặt của một mạch axit béo không no với tín hiệu của nhóm CH₃ (δ_{H} 0,88), chùm CH₂ (δ_{H} 1,29) và proton của nối đôi (δ_{H} 5,34). Các tín hiệu đặc trưng của hai gốc đường galactose cũng được xác nhận qua hai tín hiệu của proton anome tại δ_{H} 4,32 và 4,96 cùng với các tín hiệu khác trong khoảng δ_{H} 3,3 - 4,1. Phổ ¹³C NMR và DEPT của **3** khẳng định rõ ràng mạch axit béo không no với tín hiệu của nhóm carboxyl (δ_{C} 174,2), một nối đôi (δ_{C} 129,5 và 129,8), các nhóm CH₂ (δ_{C} 29,5) và nhóm CH₃ (δ_{C} 13,8). Hai tín hiệu cacbon anome của gốc đường cũng xuất hiện rõ ràng tại δ_{C} 103,6 và 98,9. Các tín hiệu của các nhóm cacbon khác trong gốc đường xuất hiện trong vùng trường tương đối cao δ_{C} 61,5 đến 72,7 chứng tỏ đây là các gốc đường galactose. Độ dịch chuyển hoá học của cacbon C-6' của gốc đường galactose thứ nhất bị dịch chuyển lên 66,2 cho thấy gốc đường galactose thứ hai gắn vào vị trí C-6'. Ngoài ra trên phổ ¹³C NMR và

DEPT còn thấy sự có mặt mạch glycerol với tín hiệu của một nhóm oximethin (δ_{C} 68,3) và hai nhóm oximetylen (δ_{C} 64,8 và 71,6). Những dữ kiện trên cho thấy **3** là một glycerogalactolipid liên kết với một axit béo không no, một nhóm chất cũng tương đối phổ biến trong thiên nhiên [5 - 7]. Phổ khối ESI-MS xuất hiện pic ion *m/z* 703 [M+Na]⁺ chứng tỏ **3** có công thức phân tử C₃₃H₆₀O₁₄. Theo đó, **3** sẽ là este digalactosyl-glycerol otadecenoat. Vị trí của nối đôi trong mạch axit béo được xác định là tại vị trí C-4/C-5 dựa vào pic ion *m/z* 507 [M-196+Na]⁺ là của mảnh phân tử bị cắt tại vị trí C-4. Như vậy, **3** được xác định là 1-*O*-(octadec-4-en-1-oyl)-3-*O*-[β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-galactopyranoside]-glycerol.

Hợp chất **4** thu được dưới dạng bột màu trắng và có khối lượng phân tử 944 dựa vào phổ khối lượng ESI-MS. Sự tương đồng về dữ liệu phổ ¹H và ¹³C NMR của **4** và **3** cho thấy **4** cũng là một glycolipid liên kết với một axit béo không no. Sự khác nhau duy nhất là tín hiệu proton của nối đôi trong mạch axit béo có cường độ tích phân tương đương 4H trên phổ ¹H NMR, đồng thời có 4 vạch pic tại δ_{C} 127,7; 127,8; 129,8 và 130,0 trên phổ ¹³C NMR. Điều này chứng tỏ **4** có chứa hai nối đôi trong mạch axit béo. Phổ khối ESI-MS xuất hiện pic ion *m/z* 701 [M+Na]⁺ tương ứng với công thức phân tử C₃₃H₅₈O₁₄. Như vậy hợp chất **4** có cấu trúc giống với **3** và có thêm một nối đôi trong mạch dài. Mảnh ion tại *m/z* 533 [M-168+Na]⁺ chứng tỏ mạch axit béo bị cắt tại vị trí C-6. Như vậy, **4** được xác định là 1-*O*-(octadec-4,6-diene-1-oyl)-3-*O*-[β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-galactopyranoside]-glycerol.

Hợp chất **5** là một chất bột vô định hình màu trắng. Phổ ¹H NMR của **5** cho thấy sự có mặt của một nối đôi có cấu hình *trans* với tín hiệu proton tại δ_{H} 6,59 và 7,50 (mỗi pic 1H, *d*, *J* = 16,0 Hz), hai tín hiệu doublet tại δ_{H} 5,49 và 5,94 (mỗi pic 1H, *d*, *J* = 2,0 Hz), nhóm 5 proton của vòng phenyl tại δ_{H} 7,31 - 7,51 và tín hiệu của một nhóm metoxy tại δ_{H} 3,82. Phổ ¹³C NMR và DEPT của **5** khẳng định sự có mặt của một nhóm metoxy, bốn nhóm cacbon bậc 4 và 7 nhóm metin trong đó có các pic δ_{C} 127,4 và

128,9 là các pic chập. Ba tín hiệu cacbon bậc 4 xuất hiện ở trường tương đối thấp δ_C 171,0, 163,9 và 158,6 cùng với hai tín hiệu doublet của H-3 và H-5 có hằng số liên kết $J = 2,0$ Hz gợi ý khung 2H-pyran-2-one [8, 9]. Như vậy, **5** sẽ có cấu trúc là một vòng pyran nối với một vòng phenyl qua cầu etylen. So sánh với tài liệu tham khảo [9] cho thấy các số liệu phổ của **5** hoàn toàn trùng khớp với các số liệu tương ứng của 5,6-didehydrokawain, một hợp chất đã được phân lập từ cây *Piper methysticum* [9].

Hợp chất **6** được tách ra dưới dạng một chất rắn màu vàng tươi. Trên phổ ^1H NMR xuất hiện hai tín hiệu doublet của vòng *p*-phenyl tại δ_H 7,90 và 6,80 (mỗi pic 2H, d, $J = 8,0$ Hz), hai

tín hiệu proton của một nối đôi cấu hình *trans* tại δ_H 7,38 và 7,76 (mỗi pic 1H, d, $J = 15,5$ Hz). Ngoài ra một chùm pic tại δ_H 7,48 - 7,59 có cường độ tích phân tương đương 5H là tín hiệu của một vòng phenyl.

Phổ ^{13}C NMR và DEPT của **6** cho thấy sự có mặt của 4 nhóm carbon bậc 4 trong đó một nhóm xeton tại δ_C 191,1. Các pic còn lại đều là tín hiệu của nhóm metin trong đó các pic tại δ_C 115,9, 130,4 và 128,3 có cường độ cao do các nhóm carbon đối xứng. Kết hợp các số liệu này cho thấy **6** có dạng khung chalcone có một nhóm thế hydroxy. So sánh với tài liệu tham khảo, chất **6** được xác định là 4-hydroxychalcone [10].

Bảng 2: Số liệu phổ ^1H và ^{13}C NMR của hợp chất **3** và **4**

C	3		4	
	δ_H (J, Hz)	δ_C	δ_H (J, Hz)	δ_C
Glyceryl				
1	4,11 m	64,8	4,10 m	64,9
2	3,84 m	68,3	3,84 m	68,3
3	3,74 m	71,6	3,74m	71,6
Galactose I				
1'	4,32 br s	103,6	4,32 br s	103,6
2'	3,62 m	71,6	3,62 m	71,6
3'	3,62 m	72,7	3,62 m	72,7
4'	3,84 m	68,3	3,84 m	68,3
5'	3,62 m	72,7	3,62 m	72,9
6'	3,68 m/3,90 m	66,2	3,68 m/3,90 m	66,2
Galactose II				
1''	4,96 br s	98,9	4,97 br s	99,0
2''	3,74 m	70,4	3,74 m	70,4
3''	4,02 m	68,7	4,02 m	68,7
4''	4,02 m	69,9	4,02 m	69,9
5''	3,84 m	71,0	3,84 m	71,0
6''	3,60 m/3,88 m	61,5	3,60 m/3,88 m	61,5
Axit béo				
1'''	-	174,2	-	174,2
2'''	2,35 t (9,0)	33,9	2,76 t (9,0)	33,9
4''', 5'''	5,34 m	129,5; 129,8	5,34 m	130,5; 129,8
6''', 7'''	1,29 br s	27,0 - 29,5	5,34 m	127,8; 127,7
8'''-17'''	1,29 br s	27,0 - 29,5	1,29 br s	27,0 - 29,5
18'''	0,88 t (7,0)	13,8	0,88 t (7,0)	13,7

Hai hợp chất α -sitosterol (7) [11] và daucosterol (8) [12] được xác định bằng cách kiểm tra với chất chuẩn trên bản mỏng TLC và so sánh số liệu phổ ^1H NMR với tài liệu tham khảo. Đây là những hợp chất rất phổ biến trong thiên nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Võ Văn Chi. Từ điển cây thuốc Việt Nam, Nxb. Y học (1999), trang 298.
2. J. Ryu, J. S. Kim, S. S. Kang. Arch. Pharm. Res., Vol. 26, 138 - 142 (2003).
3. Tuntiwachwuttikul P, Pootaeng Y, Phansa P, Taylor WC. Chem. Pharm. Bull., Vol. 52, 27 - 32 (2004).
4. T. Park, T. A. Mansoor, P. B. Shinde, B. Bao, J. Hong, J. H. Jung. Chem. Pharm. Bull., Vol. 57, 106 - 111 (2009).
5. Z. Gao, Z. Alli, I. A. Khan. Phytochemistry, Vol. 69, 2856 - 2861 (2008).
6. F. Cateni, J. Zilic, G. Falsone, B. Kralj, L. R. Della, S. Sosa. Pharm. Pharmacol. Lett., Vol. 2, 53 - 57 (2001).
7. N. Murakami, T. Moromoto, H. Imamura, T. Ueda, S. Nagai, J. Sakakibara, N. Yamada. Chem. Pharm. Bull., Vol. 39, 2277 - 2281 (1991).
8. M. G. Pizzolatti, C. Luciano, F. D. Monache. Phytochemistry, Vol. 55, 819 - 822 (2000).
9. H. R. Dharmaratne, N. P. Nanayakkara, I. A. Khan. Phytochemistry, Vol. 59, 429 - 433 (2002).
10. P. K. Agrawal. Carbon-13 NMR of Flavonoids, Elsevier, the Netherlands, 376 - 377 (1989).
11. J. L. Goad and T. Akihisa. Analysis of sterols, Blackie Academic and Professional Pub., First edition, p. 378 (1997).
12. V. Laurence, L. Catherine, M. Georges, S. Thierry, A. H. Hamid. Phytochemistry, Vol. 50, 63 - 69 (1999).
13. Y. Hatanaka, T. Kikuchi, A. Nishi, and K. Tubaki. Chem. Pharm. Bull., 43, 1035 - 1038 (1995).
14. J. Ryu, J. S. Kim, S. S. Kang. Arch. Pharm. Res., 26, 138 - 142 (2003).
15. Kang, S. S., Kim, J. S., Son, K. H., Kim, H. P. and Chang, H. W., Chem. Pharm. Bull., 49, 321 - 323 (2001).

Liên hệ: **Phan Văn Kiệm**

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: phankiem@yahoo.com.