

NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA CÂY MỘC KÝ NGŨ HÙNG *DENDROPHTOE PENTANDRA* (L.) MIQ., HỌ CHÙM GỬI (LORANTHACEAE) KÝ SINH TRÊN CÂY MÍT *ARTOCARPUS* *INTEGRIFOLIA* VÀ CÂY NA *ANNONA SQUAMOSA*

Nguyễn Hoàng Hạt¹, Nguyễn Công Hào², Nguyễn Cửu Khoa²

¹Đại học Sư phạm Tp. HCM

²Viện Công nghệ Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 12-7-2010

Abstract

Six compounds, β -sitosterol (**1**), daucosterol (**2**), 3-friedelanol (**3**), glyxerol-1,2-dihexadecanoat-3-O- β -D-glucopyranose (**4**), heptacosanoic acid (**5**) and hesperidin (**6**), were isolated from leaves and stems of *Dendrophloe pentandra*, which is a parasitic plant on *Artocarpus integrifolia* and *Annona squamosa* in Vietnam. Their structures were determined by means of ESI-MS and NMR spectroscopic.

1. MỞ ĐẦU

Cây chùm gửi kí sinh trên một hay một vài loại cây khác nhau ở những vùng ôn đới, nhiệt đới [1]. Từ lâu chùm gửi đã được dùng để chữa tai biến mạch máu, đau đầu [2] và trị các bệnh về khớp [3]. Artany và cộng sự đã tách được quercitrin và quercetin từ chùm gửi [4, 8].

Cây mộc ký ngũ hùng, còn gọi là chùm gửi năm cánh, có tên khoa học là *Dendrophloe pentandra* (L.) Miq., thuộc họ chùm gửi (Loranthaceae) là cây thân gỗ, bán ký sinh trên các loài thực vật bậc cao, phân bố chủ yếu ở vùng nhiệt đới [1, 3]. Trong bài báo này, chúng tôi thông báo kết quả cô lập và xác định cấu trúc của 5 hợp chất **1 - 6** từ dịch chiết EtOH của cây mộc ký ngũ hùng.

2. THỰC NGHIỆM

Cây mộc ký ngũ hùng ký sinh trên cây mít và cây na được thu hái tại huyện Xuân Lộc – Đồng Nai vào tháng 12 năm 2007, mẫu được định danh bởi tiến sĩ Phạm Văn Ngọt, giảng viên khoa Sinh học, trường Đại học Sư phạm Tp. HCM.

Toàn thân cây, sau khi thu hái, được rửa sạch, cắt ngắn, sấy khô ở 50 – 60°C đến khối lượng không đổi (5,0 kg) được ngâm dầm với EtOH ở nhiệt độ phòng và cất loại dung môi dưới áp suất kém thu được 7g cao chiết (MM). Cao này được nạp cột silica gel dùng dung môi giải ly lần lượt thu được các chất cao khác nhau, từ cao chloroform tiến hành sắc ký cột và sắc ký điều chế, chúng tôi thu được 6 hợp chất đánh số thứ tự **1 - 6**.

Các hợp chất **1 - 6** được xác định bởi được xác định cấu trúc bằng các phương pháp phân tích hiện đại: Phổ cộng hưởng từ nhân (NMR): ¹H-NMR (500 MHz) và ¹³C-NMR (125 MHz) được đo trên máy Bruker AM500 FT-NMR Spectrometer.

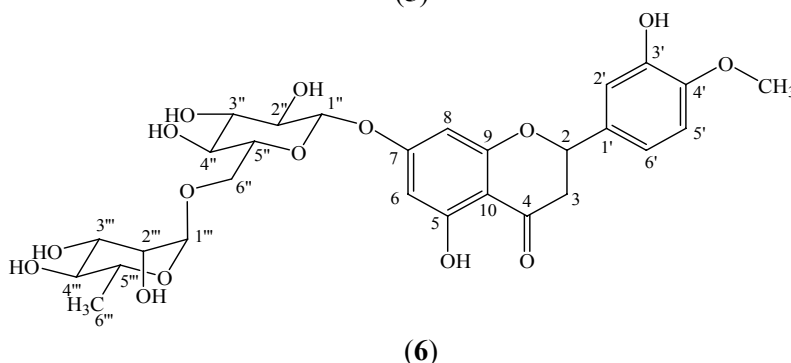
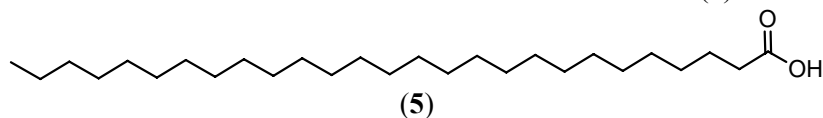
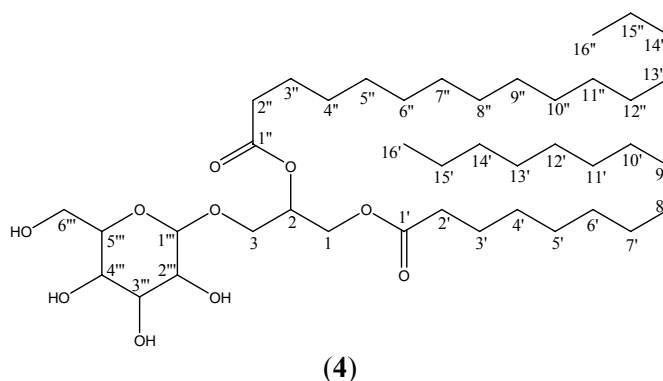
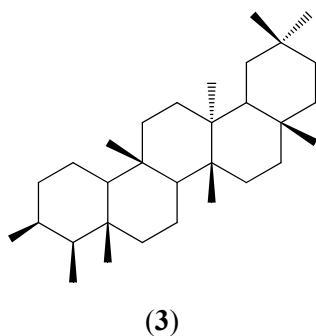
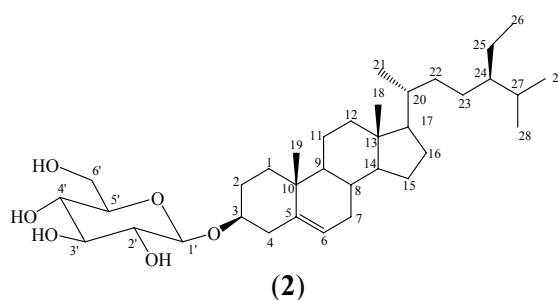
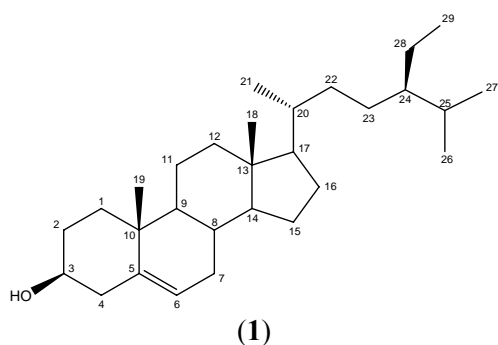
β -sitosterol (1): bột màu trắng. Mp 140 - 142°C. $[\alpha]_D^{20}$ -29,2 (CDCl₃). R_f 0,43 (CHCl₃); ¹H-NMR (500 Mhz, CDCl₃), δ (ppm): 3,52 (1H, m, H-3); 5,35 (1H, dd; 3,0 Hz, 3,0 Hz, H-6); 0,68 (3H, s, H-18); 1,01 (3H, s, H-19); 0,9 (3H, d, J = 7,0 Hz, H-21); 0,82 (3H, d, J = 7,0 Hz, H-26); 0,84 (3H, d, J = 7,0 Hz, H-27); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 37,3 (C-1); 31,7 (C-2); 71,8 (C-3); 42,3 (C-4); 140,8 (C-5); 121,7 (C-6); 31,9 (C-7); 31,9 (C-8); 50,2 (C-9); 36,5 (C-10); 21,1 (C-11); 39,8 (C-12); 42,3 (C-13); 56,8 (C-14); 24,3 (C-15); 28,3 (C-16); 56,1 (C-17); 12,0 (C-18); 19,8 (C-19); 36,2 (C-20); 18,8 (C-21); 34,0 (C-22); 26,1 (C-23); 45,9 (C-24); 29,2 (C-25); 19,1 (C-26); 19,4 (C-27); 23,1 (C-28); 12,0 (C-29).

Daucosterol (2): bột màu trắng. Mp 283 - 286°C. R_f 0,44 (CHCl₃:MeOH 85:15); ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD), δ (ppm): 3,57 (1H, m, H-3); 5,37 (1H, dd; 3,0 Hz, 3,0 Hz, H-6); 0,67 (3H, s, H-18); 1,01 (3H, s, H-19); 0,93 (3H, d, J = 6,5 Hz, H-21); 0,82 (3H, d, J = 7,0 Hz, H-26); 0,84 (3H, d, J = 6,5 Hz, H-27); 0,85 (3H, t, J = 7,5 Hz, H-29); 4,41 (1H, d, J = 7,5 Hz, H-1'); 3,28 (1H, m, H-2'); 3,57 (1H, m, H-3'); 3,28 (1H, m, H-4'); 3,28 (1H, m, H-5'); 3,84 (1H, dd, J₁ = 3 Hz, J₂ = 12 Hz, H_a-6'); 3,76 (1H, dd, J₁ = 4,5 Hz, J₂ = 12 Hz, H_b-6'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD), δ (ppm): 37,2 (C-1); 29,5 (C-2); 70,1 (C-3); 38,7 (C-4); 140,2 (C-5); 122,1 (C-6); 31,8 (C-7); 31,8 (C-8); 50,1 (C-9); 36,6 (C-10);

21,0 (C-11); 39,7 (C-12); 42,2 (C-13); 56,7 (C-14); 24,2 (C-15); 28,1 (C-16); 55,9 (C-17); 11,8 (C-18); 19,6 (C-19); 36,0 (C-20); 19,1 (C-21); 33,9 (C-22); 26,0 (C-23); 45,8 (C-24); 29,1 (C-25); 18,9 (C-26); 18,6 (C-27); 23,0 (C-28); 11,7 (C-29); 101,0 (C-1'); 75,6 (C-2'); 76,3 (C-3'); 73,4 (C-4'); 79,1 (C-5'); 61,8 (C-6').

3-friedelanol (3): bột màu trắng. Mp 284,7°C. R_f 0,4 (EtOAc:MeOH:H₂O 5:1:0.1); ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD), δ (ppm): 1,89 (1H, m, H-2a); 3,73 (1H, br s, H-3); 1,74 (1H, dt, J₁ = 12,5 Hz, J₂ = 3,0 Hz, H-6a); 0,90 (1H, m, H-10); 0,95 (3H, s, H-23

trùng lấp với 29); 0,97 (3H, s, H-24); 0,85 (3H, s, H-25); 0,99 (3H, s, H-26 trùng lấp với 30); 1,01 (3H, s, H-27); 1,17 (3H, s, H-28); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD), δ (ppm): 15,89 (C-1); 36,20 (C-2); 72,811 (C-3); 49,33 (C-4); 37,95 (C-5); 41,88 (C-6); 17,64 (C-7); 53,32 (C-8); 37,24 (C-9); 61,53 (C-10); 35,45 (C-11); 30,72 (C-12); 39,79 (C-13); 38,49 (C-14); 32,46 (C-15); 35,68 (C-16); 30,12 (C-17); 43,00 (C-18); 35,35 (C-19); 28,23 (C-20); 32,97 (C-21); 39,35 (C-22); 11,62 (C-23); 16,44 (C-24); 18,29 (C-25); 20,15 (C-26); 18,65 (C-27); 32,16 (C-28); 35,04 (C-29); 31,85 (C-30).



Hình 1: Cấu trúc các hợp chất 1 - 6

1,2-dihexadecanoyl-3-O-β-D-galactopyranosylglycerol (4): bột màu trắng. Mp 178 – 180°C. R_f 0,5 (CHCl₃:MeOH 8:2); ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD), δ (ppm): 4,12 (1H, dd, J₁ = 6,0 Hz, J₂ = 10,5 Hz, H-1a); 3,60 (1H, dd, J₁ = 6,0 Hz, J₂ = 10,5 Hz, H-1b); 5,33 (1H, m, H-2); 4,52 (1H, dd,

J₁ = 3,0 Hz, J₂ = 12,0 Hz, H-3a); 4,21 (1H, dd, J₁ = 7,0 Hz, J₂ = 12,0 Hz, H-3b); 2,34 (2H, t, J = 6,0 Hz, H-2'); 1,63 (2H, m, H-3'); 0,92 (6H, t, J = 7,0 Hz, H-16' và H-16''); 2,36 (2H, dt, J₁ = 7,5 Hz, J₂ = 2,5 Hz, H-2''); 1,63 (2H, m, H-3''); 4,78 (1H, d, J = 3,5 Hz, H-1''); 3,43 (1H, dd, J₁ = 4,0 Hz, J₂ = 10,0 Hz,

H-2'''); 3,65 (1H, t, $J = 9,0$ Hz, H-3'''); 4,09 (1H, dt, $J_1 = 2,0$ Hz, $J_2 = 6,5$ Hz, H-4'''); 3,13 (1H, dt, $J_1 = 1,0$ Hz, $J_2 = 9,0$ Hz, H-5'''); 3,36 (1H, dd, $J_1 = 2,5$ Hz, $J_2 = 15,0$ Hz, H-6''')a); 2,95 (1H, dd, $J_1 = 9,0$ Hz, $J_2 = 15,0$ Hz, H-6''')b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD), δ (ppm): 67,23 (C-1); 71,83 (C-2); 64,29 (C-3); 175,16 (C-1'); 174,95 (C-1''); 35,24 (C-2'); 35,02 (C-2''); 26,02 (C-3', C-3''); 30,75 (C-4'); 30,21 (C-4''); 30,41 (C-5'); 30,71 (C-5''); 30,61 (C-6'); 30,60 (C-6''); 30,75 (C-7', C-8', C-9', C-10', C-11', C-12', C-7''), C-8''), C-9''), C-10''), C-11''), C-12''); 30,420 (C-13'); 30,410 (C-13''); 33,02 (C-14', C-14''); 23,67 (C-15', C-15''); 14,35 (C-16', C-16''); 100,12 (C-1'''); 73,56 (C-2'''); 75,01 (C-3'''); 69,93 (C-4'''); 75,12 (C-5'''); 54,43 (C-6''').

Heptacosanoic acid (5): tinh thể hình kim màu trắng. Mp. 87°C . R_f 0,52 ($\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ 9:1); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 2,34 (2H, t, $J = 7,5$ Hz, H-2); 1,63 (2H, t, $J = 7,5$ Hz, H-3); 0,88 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, H-27); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 177,92 (C-1); 33,69 (C-2); 24,73 (C-3); 29,08 (C-4); 29,25 (C-5); 29,37 (C-6); 29,60 (C-7); 29,45 (C-24); 31,94 (C-25); 22,70 (C-26); 14,10 (C-27).

Hesperidin (6): $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD), δ_{H} (ppm), (J , Hz): 5,50 (1H, dd, $J_1 = 3,0$ Hz, $J_2 = 12,5$ Hz, H-2), 2,79 (1H, dd, $J_1 = 3,0$ Hz, $J_2 = 17,0$ Hz, H_a -3) và 3,23 (1H, m, H_b -3), 6,14 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), 6,12 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), 6,94 (1H, che lấp, H-2'), 6,93 (1H, che lấp, H-5'), 6,90 (1H, che lấp, H-6'), 3,77 (3H, s, H-4'OMe), 4,97 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1''), 3,23 (1H, m, H-2''), 3,26 (1H, m, H-3''), 3,14 (1H, m, H-4''), 3,53 (1H, t, $J = 9,0$ Hz, H-5''), 3,43 (1H, m, H_a -6'') và 3,81 (1H, m, H_b -6''), 4,53 (1H, che lấp, H-1'''), 3,63 (1H, m, H-2'''), 3,42 (1H, m, H-3'''), 3,14 (1H, m, H-4'''), 3,40 (1H, m, H-5'''), 1,08 (3H, d, $J = 6,0$ Hz, H-6''').

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD), δ (ppm): 78,22 (C-2), 41,94 (C-3), 196,78 (C-4), 162,90 (C-5), 96,30 (C-6), 165,05 (C-7), 95,45 (C-8), 162,36 (C-9), 103,23 (C-10), 130,87 (C-1'), 114,05 (C-2'), 146,41 (C-3'), 147,87 (C-4'), 112,10 (C-5), 117,75 (C-6), 55,65 (MeO-4'), 99,44 (C-1''), 72,91 (C-2''), 76,21 (C-3''), 69,53 (C-4''), 75,46 (C-5''), 65,95 (C-6''), 100,49 (C-1'''), 70,16 (C-2'''), 70,63 (C-3'''), 71,99 (C-4'''), 68,18 (C-5'''), 17,66 (C-6''').

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bột cây khô, ngâm dầm với EtOH ở nhiệt độ phòng và cất loại dung môi dưới áp suất kém thu được cao chiết. Sắc ký cột cao chiết, lần lượt thu được các cao.

Từ cao chloroform của cây mộc ký ngữ hùng ký sinh trên cây mít, tiến hành sắc ký cột, chúng tôi thu

được các chất (1), (2), (3), (4) và (5) tương tự với cây mộc ký ngữ hùng ký sinh trên cây na thu được hợp chất (6).

Hợp chất (1), được phân lập là bột màu trắng. Mp $140 - 142^\circ\text{C}$. $[\alpha]_{\text{D}} -29,2$ (CDCl_3). R_f 0,43 (CHCl_3).

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất (1) xuất hiện tín hiệu của 6 nhóm methyl tại δ_{H} 0,68 và 1,01; 0,85 (3H, t, $J = 7,5$ Hz); 0,82 (3H, d, $J = 7,0$ Hz); 0,93 (3H, d, $J = 6,5$ Hz); 0,82 (3H, d, $J = 7,0$ Hz) và 0,84 (3H, d, $J = 6,5$ Hz), xuất hiện tín hiệu của một proton lefin tại δ_{H} 5,35 (1H, dd; 3,0 Hz, 3,0 Hz), tín hiệu của một metin mang oxi tại δ_{H} 3,52 (1H, m).

Trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ cho thấy sự xuất hiện của 29 cacbon, xuất hiện tín hiệu của liên kết olefin tại δ_{C} 140,8 (C-5) và 121,7 (C-6); tín hiệu của 6 nhóm methyl tại δ_{C} 12,0 (C-18); 19,8 (C-19); 18,8 (C-21); 19,1 (C-26); 19,4 (C-27) và 12,0 (C-29) cùng với tín hiệu của một nhóm metin mang oxi tại δ_{C} 71,8 (C-3).

So sánh số liệu phổ NMR của hợp chất (1) với hợp chất β -sitosterol [5], thấy hoàn toàn phù hợp. Do đó hợp chất (1) được xác định là β -sitosterol.

Hợp chất (2), được phân lập là bột màu trắng. Mp $283 - 286^\circ\text{C}$. $R_f = 0,44$ ($\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ 85:15).

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất (2) xuất hiện tín hiệu của 6 nhóm methyl tại δ_{H} 0,67 và 1,01; 0,85 (3H, t, $J = 7,5$ Hz); 0,82 (3H, d, $J = 7,0$ Hz, H-26); 0,93 (3H, d, $J = 6,5$ Hz); 0,82 (3H, d, $J = 7,0$ Hz) và 0,84 (3H, d, $J = 6,5$ Hz), xuất hiện tín hiệu của một proton lefin tại δ_{H} 5,37 (1H, dd; 3,0 Hz, 3,0 Hz), tín hiệu của một metin mang oxi tại δ_{H} 3,57 (1H, m), một proton anome tại δ_{H} 4,41 (1H, d, $J = 7,5$ Hz), metylen mang oxi tại δ_{H} 3,84 (1H, dd, $J_1 = 3$ Hz, $J_2 = 12$ Hz) và 3,76 (1H, dd, $J_1 = 4,5$ Hz, $J_2 = 12$ Hz), điều này dự đoán xuất hiện một đường monosacarit.

Trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất (2) cho thấy sự xuất hiện của 35 cacbon trong đó có 29 cacbon của aglycon và 6 cacbon của một nhánh đường. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ xác nhận tín hiệu của liên kết olefin tại δ_{C} 140,2 (C-5) và 122,1 (C-6); tín hiệu của 6 nhóm methyl tại δ_{C} 11,8 (C-18); 19,6 (C-19); 19,1 (C-21); 18,9 (C-26); 18,6 (C-27) và 11,7 (C-29) cùng với tín hiệu của một nhóm metin mang oxi của aglycon tại δ_{C} 70,1 (C-3). Ngoài ra phổ có tín hiệu của một cacbon anome tại δ_{C} 101,0 (C-1'); một metylen gắn oxi tại δ_{C} 61,8 (C-6') cùng với 4 metin mang oxi thuộc vùng đường tại δ_{C} 75,6 (C-2'); 76,3 (C-3'); 73,4 (C-4') và 79,1 (C-5'), kết hợp với các số liệu trên phổ $^1\text{H-NMR}$ xác nhận sự có mặt của đường β -glucopyranose, kết hợp các phân tích trên cho dự đoán rằng hợp chất (2) là một tritecpen khung prostan có gắn các thêm một nhánh đường β -glucopyranose.

So sánh các số liệu phổ NMR của hợp chất (2) với hợp chất daucosterol [7] thấy kết quả phù hợp hoàn toàn. Do đó hợp chất (2) được xác định là daucosterol.

Hợp chất (3), được phân lập là tinh thể hình kim, Mp 284 - 285°C; Rf 0,60 (CHCl₃).

Trên phổ ¹H-NMR của hợp chất (3) xuất hiện 8 tín hiệu proton của nhóm methyl dạng mũi đơn tại δ_H 0,945 [tín hiệu bị che lấp]; 0,968; 0,846; 0,995 [tín hiệu che lấp]; 1,009 và 1,173. Đồng thời trên phổ xuất hiện tín hiệu của proton của nhóm metin mang oxi dạng mũi đa với cường độ yếu tại δ_H 3,728 [1H, brs].

Phổ DEPT xác nhận tín hiệu của 5 nhóm CH, 8 nhóm CH₃, 6 nhóm C bậc bốn và 11 nhóm CH.

Trên phổ ¹³C-NMR xuất hiện tín hiệu của của một cacbon bậc hai mang oxi tại δ_C 72,881 (C-3), 6 tín hiệu cacbon bậc bốn tại δ_C 37,964 (C-5); 37,239 (C-9); 39,788 (C-13); 38,490 (C-14); 30,115 (C-17); 28,228 (C-20) và 6 tín hiệu cacbon bậc một của nhóm methyl từ δ_C 11,620 đến 35,036.

Các số liệu phổ cho phép chúng tôi dự đoán đó là một tritecpen vòng.

Kết hợp kết quả phổ trên cùng với phổ hai chiều và phổ mô phỏng của phần mềm ACD (v.11.01) đồng thời so sánh với tài liệu tham khảo trên chất có cấu tạo tương tự (9), chúng tôi kết luận (3) là 3-friedelanol.

Hợp chất (4), được phân lập dưới dạng bột màu trắng. Mp 178 - 180°C. Rf 0,5 (CHCl₃:MeOH 8:2).

Trên phổ ¹H-NMR của hợp chất (4) xuất hiện tín hiệu proton của 2 nhóm methyl dạng mũi ba tại δ_H 0,917 (6H, t, J = 7,0 Hz, che lấp); hai tín hiệu proton của hai nhóm metilen rất đặc trưng của >CH-CH₂-OOC- tại δ_H 4,123 (1H, dd, J₁ = 6,0 Hz, J₂ = 10,5 Hz); 3,603 (1H, dd, J₁ = 6,0 Hz, J₂ = 10,5 Hz) và tại δ_H 4,520 (1H, dd, J₁ = 3,0 Hz, J₂ = 12,0 Hz), 4,213 (1H, dd, J₁ = 7,0 Hz, J₂ = 12,0 Hz), đồng thời xuất hiện tín hiệu tín hiệu của bốn nhóm metilen khác tại δ_H 2,338 (2H, t, J = 6,0 Hz); 2,364 (2H, dt, J₁ = 7,5 Hz, J₂ = 2,5 Hz); 1,627 (4H, m); ngoài ra xuất hiện tín hiệu anome tại δ_H 4,783 (1H, d, J = 3,5 Hz), cùng với tín hiệu 2 proton của một metylen mang oxi tại δ_H 3,357 (1H, dd, J₁ = 2,5 Hz, J₂ = 15,0 Hz) và 2,949 (1H, dd, J₁ = 9,0 Hz, J₂ = 15,0 Hz) và các tín hiệu của 1 proton của các nhóm metin mang oxi tại δ_H 3,426 (1H, dd, J₁ = 4,0 Hz, J₂ = 10,0 Hz); 3,654 (1H, t, J = 9,0 Hz); 4,093 (1H, dt, J₁ = 2,0 Hz, J₂ = 6,5 Hz) và 3,130 (1H, dt, J₁ = 1,0 Hz, J₂ = 9,0 Hz), điều này dự đoán sự xuất hiện của một đường monosaccarit. Ngoài ra trên phổ còn xuất hiện một các tín hiệu che lấp.

Trên phổ ¹³C-NMR cho thấy sự xuất hiện của 41 cacbon trong đó có 3 cacbon của glyxerol, 6 cacbon của một nhánh đường. Trên phổ xuất hiện hai tín hiệu cacbon cacboxyl tại δ_C 175,156 (C-1') và 174,953 (C-1''); tín hiệu của nhóm methyl tại δ_C

14,354 (C-16', C-16'') Ngoài ra, phổ còn quan sát thấy tín hiệu của một cacbon anome ở δ 100,121 (C-1'''); một metilen gắn với oxi tại δ_C 54,426 (C-6''') và bốn metin gắn với oxi thuộc vùng đường tại δ_C 73,563 (C-2'''); 75,006 (C-3'''); 69,927 (C-4''') và 75,115 (C-5'''), kết hợp với các số liệu trên phổ ¹H-NMR xác nhận sự có mặt của đường β-galactopyranose. Kết hợp các phân tích trên cho dự đoán rằng hợp chất (4) là một dieste của glyxerol có gắn thêm một nhánh đường β-galactopyranose.

Kết hợp kết quả phổ trên cùng với phổ hai chiều và phổ mô phỏng của phần mềm ACD (v.11.01), chúng tôi kết luận (4) là 1,2-dihexadecanoyl-3-O-β-D-galactopyranosylglyxerol, và khi tra trên scifinder, chúng tôi tìm được tài liệu [8] tổng hợp các hợp chất tương tự nhưng chưa tra được tài liệu nào công bố cấu trúc của hợp chất này và nhất là chưa có tài liệu công bố việc cô lập được 1,2-dihexadecanoyl-3-O-β-D-galactopyranosylglyxerol từ tự nhiên.

Hợp chất (5) được phân lập là tinh thể hình kim màu trắng. Mp. 87°C. R_f 0,52 (CHCl₃:MeOH 9:1).

Trên phổ ¹H-NMR của hợp chất (5) xuất hiện 1 tín hiệu proton nhóm methyl tại δ_H 0,88 (3H, t, J = 7,0 Hz); hai tín hiệu proton của nhóm metilen, trong đó có một tín hiệu proton ở vị trí α so với cacbon cacboxyl tại δ_H 2,34 (2H, t, J = 7,5 Hz) và một tín hiệu proton ở vị trí β với cacbon cacboxyl tại δ_H 1,63 (2H, t, J = 7,5 Hz).

Trên phổ DEPT xác nhận hợp chất có dạng mạch hở, không nhánh, kết hợp với phổ ¹H-NMR cho một mũi đơn trải rộng δ_H 1,25 (46H, m) cho thấy hợp chất có 23 nhóm nhóm metilen tương đương.

Trên phổ ¹³C-NMR của hợp chất (5) xuất hiện tín hiệu của 1 cacbon cacboxyl tại δ_C 177,92 (C-1). Kết hợp các phân tích trên cho dự đoán rằng hợp chất (5) có công thức hóa học là: CH₃(CH₂)₂₅COOH.

So sánh các số liệu phổ NMR của hợp chất (5) với axit heptacosanoic (theo phần mềm Chemoffice Ultra 2007), thấy kết quả phù hợp hoàn toàn. Do đó hợp chất (5) được xác định là axit heptacosanoic.

Trên phổ ¹H-NMR của hợp chất (6) xuất hiện 2 tín hiệu doublet của một vòng thơm có hệ tương tác AX [δ_H 6,14 và 6,12 (J = 2,0 Hz)] và tín hiệu của 3 proton bị che lấp của một vòng thơm có hệ tương tác ABX [δ_H 6,90, 6,93 và 6,94]. Trên phổ còn xuất hiện tín hiệu proton của một nhóm metin mang oxi tại δ_H 5,50 (1H, dd, J = 3,0, 12,5 Hz), tín hiệu của 2 proton anome tại δ_H 4,97 (1H, d, J = 7,5 Hz) và 4,53 (tín hiệu bị che lấp) cho thấy sự có mặt của 2 đường monosaccarit. Phổ cũng xác nhận tín hiệu proton của một nhóm metoxi tại δ_H 3,77 (3H, s), 1 nhóm methyl tại δ_H 1,08 (3H, d, J=6,0 Hz) cùng với các tín hiệu proton thuộc vùng đường.

Phổ DEPT xác nhận tín hiệu của 16 nhóm CH, 2 nhóm CH₂, 2 nhóm CH₃ và 8 C không dính với H.

Trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ xuất hiện tín hiệu của một cacbon carbonyl tại δ_{C} 196,78 (C-4), tín hiệu của 1 nhóm metylen tại δ_{C} 41,94 (C-3) cùng với 1 nhóm metin mang oxi ở δ_{C} 78,22 (C-2), điều này cho dự đoán hợp chất (6) có dạng khung flavanon. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ cũng xác nhận sự có mặt của một vòng benzen thế 1,3,4 trong đó có 2 tín hiệu cacbon bậc ba mang oxi [δ_{C} 146,41 (C-3') và 147,87 (C-4')], 1 cacbon bậc bốn tại δ_{C} 130,87 (C-1') và 3 nhóm metin của vòng thơm [δ_{C} 114,05 (C-2'), 112,10 (C-5') và 117,75 (C-6')]. Các tín hiệu của 2 nhóm metin của vòng thơm tại δ_{C} 96,30 (C-6) và 95,45 (C-8), 3 cacbon bậc ba mang oxi [δ_{C} 162,90 (C-5), 165,05 (C-7) và 162,36 (C-9)] cùng với 1 cacbon bậc bốn tại δ_{C} 103,23 (C-10) xác nhận sự có mặt của một vòng benzen có hệ tương tác AX. Ngoài ra trên phổ còn xuất hiện tín hiệu của 2 cacbon anome tại δ_{C} 99,44 (C-1'') và 100,49 (C-1'''), 8 tín hiệu CH thuộc vùng đường, cùng với 1 tín hiệu của nhóm metyl tại δ_{C} 17,66 (C-6''') xác nhận sự có mặt của 1 đường α -rhamnopyranose. Bên cạnh đó trên phổ còn có một tín hiệu của một nhóm metylen mang oxi tại δ_{C} 65,95 (C-6''), kết hợp với dữ kiện phổ $^1\text{H-NMR}$ xác nhận sự có mặt của một đường β -glucopyranose. Độ dịch chuyển hóa học của tín hiệu nhóm metylen của đường β -glucopyranose cao hơn bình thường cho dự đoán rằng đường α -rhamnopyranose liên kết với đường β -glucopyranose qua liên kết ete tại nhóm metylen này. Ngoài ra phổ cũng xác nhận sự có mặt của một nhóm metoxi tại δ_{C} 55,65. Kết hợp các phân tích trên cho dự đoán rằng hợp chất (6) là một flavanon mang đường rutinose.

Các liên kết H-C được gán thông qua phổ HSQC.

Trên phổ HMBC thấy xuất hiện các tương tác giữa δ_{H} 3,77 với δ_{C} 147,87 (C-4') cho thấy nhóm metoxi định vị ở vị trí C-4'. Các vị trí C-2' và C-6' được gán thông qua các tương tác giữa δ_{H} 6,94 (H-2') và 6,90 (H-6') với δ_{C} 78,22 (C-2). Trên phổ cũng xuất hiện tương tác giữa δ_{H} 3,81 (H-6''b) với δ_{C} 100,49 (C-1''') và giữa δ_{H} 4,43 (H-1''') với δ_{C} 65,95 (C-6'') xác nhận sự có mặt của đường rutinose. Nhánh đường rutinose này được xác định liên kết

với vị trí C-7 qua cầu ete do tương tác giữa δ_{H} 4,97 (H-1'') với δ_{C} 165,05 (C-7) được quan sát trên phổ HMBC.

Công thức phân tử của hợp chất (6) được xác định là $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{15}$ thông qua sự xuất hiện của các tín hiệu 609,3 [M-H] trên phổ khối lượng ESI.

Từ những dữ kiện phổ trên cùng với sự phù hợp hoàn toàn khi so sánh số liệu phổ NMR của hợp chất (6) với hợp chất hesperidin [7], hợp chất (6) được xác định là hesperidin.

4. KẾT LUẬN

β -sitosterol (1), daucosterol (2), friedelan (3), 1,2-dihexadecanoyl-3-O- β -D-galactopyranosylglyxerol (4) heptacosanoic axit (5) and hesperidin đã được phân lập từ cây mọc ký ngũ hùng *Dendrophloe pentandra* sống kí sinh trên cây mít *Artocarpus integrifolia* và cây na *Annona squamosa* ở Đồng Nai – Việt Nam. Cấu trúc hóa học của các hợp chất trên được chứng minh bằng các phổ $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ và DEPT.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Võ Văn Chi. Danh mục tra cứu cây cỏ Việt Nam, Nxb. Giáo dục (2008).
2. Đỗ Tất Lợi. Những cây thuốc và Vị thuốc Việt Nam, Nxb. Y học, 721 (2003).
3. Phạm Hoàng Hộ. Cây cỏ Việt Nam, Nxb. Trẻ (2000).
4. Nina Artani, Yelli Ma'arifa and Muhammad Hanafi. Journal of Applied Sciences, 6 (8), 1659 - 1663 (2006).
5. K. Yamaguchi. Spectral Data of Natural products, Elsevier publishing Company, 1, 452 (1970).
6. Xi-ning Zhong, Hideaki Otsuka, Toshinori Ide, Eiji Hirata, Nki Takushi and Yoshio Takeda. Phytochemistry, 46 (5), 943 - 946 (1997).
7. K. R. Markham and B. Ternai. Tetrahedron, 32, 2607 - 2612 (1976).
8. A. Gent and Roy Gigg. Laboratory of Lipid and General Chemistry, National Institute for Medical, Mill Hill, London NW7 1AA.
9. Trinh Thi Thuy, Nguyen Huy Cuong and Tran Van Sung. Journal of Chemistry, 45 (3), 373 - 376 (2007).

Liên hệ: Nguyễn Cửu Khoa

Viện Công nghệ Hóa học

Số 1 Mạc Đĩnh Chi, Quận 1, Tp. Hồ Chí Minh

Email: nckhoavn@yahoo.com.