

EUDESMAN SESQUITECPEN TỪ CÂY CẢI ĐỒNG (*GRANGEA MADERASPATANA* L. POIR.)

Đến Tòa soạn 31-10-2006

ĐỖ QUỐC VIỆT, TRẦN VĂN SÙNG

Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

From the CHCl_3 extract of *Grangea maderaspatana* L. Poir. growing in Quang Ninh - Vietnam, two eudesmane sesquiterpenes were isolated and identified on the basis of their spectral data (IR, ESI-MS, ^1H -, ^{13}C -NMR, COSY, DEPT, HMQC, HMBC). For the first time, eudesmane type sesquiterpenes were isolated from *Grangea maderaspatana* L. Poir.

Keywords: *Grangea maderaspatana*, phytosterols, eudesmane sesquiterpenes.

I - MỞ ĐẦU

Trong một bài báo trước đây, chúng tôi đã công bố kết quả chiết tách và xác định cấu trúc một số hợp chất (1-5) từ cận dịch chiết *n*-hexan của cây Cải đồng (*Grangea maderaspatana* Poir.) [1]. Ở bài báo này chúng tôi tiếp tục thông báo việc xác định 2 sesquitecpen khác cũng có khung eudesman từ cận dịch chiết CHCl_3 của cây này.

II - THỰC NGHIỆM

Mẫu cây Cải đồng [*Grangea maderaspatana* L. Poir - (452 g)] được làm khô bằng không khí rồi ngâm chiết trong hỗn hợp $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ ở nhiệt độ phòng. Loại dung môi dưới áp suất giảm thu được 45 g cận chiết thô. Với 20 g cận chiết thô, hoà vào nước rồi chiết lần lượt bằng các dung môi có độ phân cực tăng dần: *n*-hexan, CHCl_3 , loại dung môi dưới áp suất giảm, thu cận (*n*-hexan: 4,15 g; CHCl_3 : 0,84 g). Từ 0,840 g cận chiết CHCl_3 , phân tách bằng sắc ký cột trên silicagel, rửa giải bằng hỗn hợp dung môi $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (từ 98:2 đến 95:5), thu được một phân đoạn P3. Phân tách sắc ký cột lặp lại trên

silicagel phân đoạn P3, rửa giải bằng hỗn hợp dung môi $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (từ 90:10 đến 60:40), thu được 73 mg 6 và 26 mg 7.

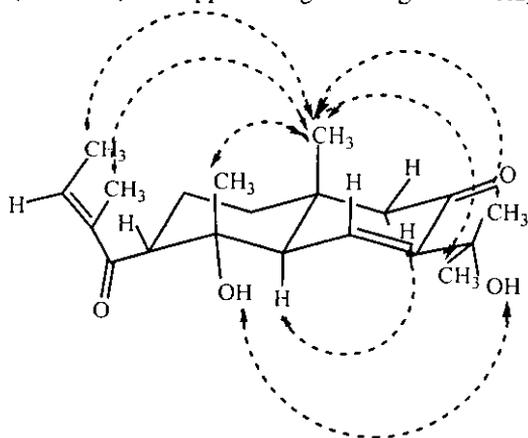
6: *3 α -angeloyloxy-4 α -acetoxy-6,7-dehydroeudesmane-11-hydroxy-8-one*. Dạng dầu không màu. Hàm lượng $\approx 0,001\%$ (so với nguyên liệu khô). $\text{IR}\nu_{\text{max}}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: 3450, 1735, 1720, 1650. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz); $\delta(\text{ppm})$: 4,99 (1H, *t*, $J = 2,8$ Hz, H-3 α); 2,80 (1H, *d*, $J = 2,1$ Hz, H-5 α); 7,07 (1H, *d*, $J = 2,2$ Hz, H-6); 6,16 (1H, *qq*, $J = 1,4$; 7,3 Hz, H-3'); 2,02 (1H, *dd*, $J = 1,5$; 7,5 Hz, H-4'); 1,92 (1H, *t*, $J = 1,5$ Hz, H-5'); 2,04 (4- CH_3CO) 4,19 (1H, 11-OH). Phổ ^1H - và ^{13}C -NMR xem bảng 1.

(7) *3 α -angeloyloxy-4 α ,11-hydroxy-6,7-dehydroeudesmane-8-one*. Dạng dầu không màu. Hàm lượng 0,00034% (so với nguyên liệu khô). $\text{IR}\nu_{\text{max}}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: 3497, 1722, 1665, 1395, 1156, 978. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz); $\delta(\text{ppm})$: 4,99 (1H, *t*, $J = 2,8$ Hz, H-3 α); 2,80 (1H, *d*, $J = 2,1$ Hz, H-5 α); 7,07 (1H, *d*, $J = 2,2$ Hz, H-6); 6,16 (1H, *qq*, $J = 1,4$; 7,3 Hz, H-3'); 2,02 (1H, *dd*, $J = 1,5$; 7,5 Hz, H-4'); 1,95 (1H, *t*, $J = 1,5$ Hz, H-5'); 2,21 (1H, 4-OH*) 4,38 (1H, 11-OH*). Phổ ^1H - và ^{13}C -NMR, xem bảng 1.

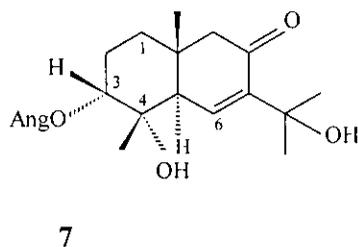
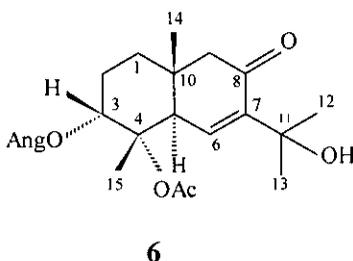
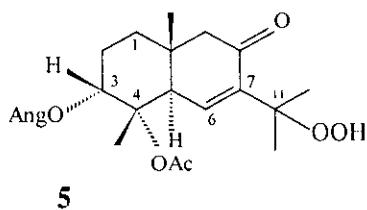
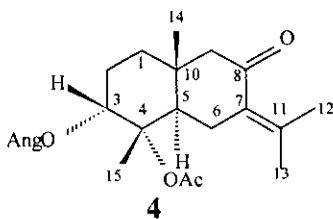
Bảng 1: Số liệu phổ ^{13}C -NMR của chất 4, 5, 6 và (7) (CDCl_3 , TMS, 125 MHz)

STT	4	5	6	7
1	33,14 <i>t</i>	32,44 <i>t</i>	32,46 <i>t</i>	33,05 <i>t</i>
2	22,92 <i>t</i>	23,09 <i>t</i>	23,01 <i>t</i>	23,95 <i>t</i>
3	72,01 <i>d</i>	71,48 <i>d</i>	71,38 <i>d</i>	75,71 <i>d</i>
4	83,19 <i>s</i>	81,83 <i>s</i>	71,74 <i>s</i>	71,91 <i>s</i>
5	45,30 <i>d</i>	49,30 <i>d</i>	49,16 <i>d</i>	50,65 <i>d</i>
6	25,80 <i>t</i>	143,69 <i>d</i>	141,67 <i>d</i>	142,48 <i>d</i>
7	130,13 <i>s</i>	142,46 <i>s</i>	145,18 <i>s</i>	144,98 <i>s</i>
8	201,55 <i>s</i>	197,39 <i>s</i>	200,26 <i>s</i>	200,95 <i>s</i>
9	60,15 <i>t</i>	58,31 <i>t</i>	58,02 <i>t</i>	57,94 <i>t</i>
10	35,78 <i>s</i>	38,99 <i>s</i>	39,18 <i>s</i>	39,14 <i>s</i>
11	146,02 <i>s</i>	83,50 <i>s</i>	81,74 <i>s</i>	71,24 <i>s</i>
12	23,59 <i>q</i>	24,56 <i>q</i>	29,30 <i>q</i>	29,33 <i>q</i>
13	22,92 <i>q</i>	24,50 <i>q</i>	28,63 <i>q</i>	28,73 <i>q</i>
14	19,07 <i>q</i>	18,19 <i>q</i>	18,16 <i>q</i>	17,85 <i>q</i>
15	18,09 <i>q</i>	18,93 <i>q</i>	18,97 <i>q</i>	20,81 <i>q</i>
1'	166,22 <i>s</i>	166,13 <i>s</i>	166,03 <i>s</i>	167,27 <i>s</i>
2'	127,82 <i>s</i>	127,73 <i>s</i>	127,67 <i>s</i>	127,54 <i>s</i>
3'	137,99 <i>d</i>	138,33 <i>d</i>	138,52 <i>d</i>	139,37 <i>d</i>
4'	15,72 <i>q</i>	15,83 <i>q</i>	15,85 <i>q</i>	16,02 <i>q</i>
5'	20,70 <i>q</i>	20,74 <i>q</i>	20,71 <i>q</i>	22,61 <i>q</i>
4- CH_3CO	22,00 <i>q</i>	22,08 <i>q</i>	21,98 <i>q</i>	
4- CH_3CO	169,42 <i>s</i>	169,46 <i>s</i>	169,30 <i>s</i>	

(Độ chuyển dịch hoá học δ = ppm. Hằng số tương tác J = Hz)



Hình 1: Tương tác qua không gian quan sát thấy trong phổ NOESY của chất 7



Như vậy từ các phân đoạn dịch chiết của cây Cải đồng Việt Nam, lần đầu tiên chúng tôi đã phân lập và xác định cấu trúc được một nhóm 4 sesquiterpen có khung eudesman.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cặn chiết CHCl_3 của cây Cải đồng được phân tách trên cột silica gel, rửa giải bằng hỗn hợp dung môi $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ thu được hai chất 6 và 7.

Phổ hồng ngoại (FT-IR) của chất 6 cho đỉnh hấp thụ mạnh ở 3450 cm^{-1} , cho thấy sự có mặt của nhóm hydroxyl, 1750 (OAc) , 1675 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{C}=\text{O}$). Phát quang khi soi UV bản mỏng, gợi ý trong phân tử có các nối đôi liên hợp. Phổ khối ion hoá bụi electron (ESI-MS) cho pic ion phân tử ở m/z : 415 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, có thể suy đoán công thức phân tử là $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$, ngoài ra còn có các pic chính khác ở m/z : 315 $[\text{M}-\text{HOAc}-\text{Me}]^+$, 215 $[\text{M}-\text{HOAc}-\text{Me}-\text{AngOH}]^+$, 83 $[\text{Ang}]^+$. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của chất 6 có dạng gần giống chất 5 [1] với tín hiệu ở δ 5,89 ppm (1H, t, $J = 2,8\text{ Hz}$) của H-3 β , 3,08 (1H, d, $J = 2,1\text{ Hz}$) của H-5 α và 6,96 ppm (1H, d, $J = 2,2\text{ Hz}$) là của H-6. Tín hiệu singulet ở 2,34 ppm (2H, s) được gán cho hai proton H₂-9. Phần este (góc angeloyloxy) gắn với C-3 được thấy rõ qua các tín hiệu ở δ 6,11 (1H, dd, $J = 1,4; 7,2\text{ Hz}$) của H-3', 2,02 (3H, dd, $J = 1,5; 7,3\text{ Hz}$) của H₃-4', 1,92 ppm (3H, t, $J = 1,5\text{ Hz}$) của H₃-5'. Tín hiệu ở δ 2,04

ppm (s) là của nhóm methyl trong phần axetyl gắn vào C-4 (4-OCOCH₃). Sự khác nhau rõ rệt được thấy ở giá trị δ 4,19 lệch về phía trường cao hơn của proton trong nhóm hydroxyl gắn vào C-11 so với proton của nhóm hydroperoxy của (5) (7,99 ppm). Trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ cho thấy sự có mặt của nhóm xeton liên hợp ở δ 200,26 (C-8), hai tín hiệu của nguyên tử carbon sp^2 ở δ 141,67 và 145,18 ppm của C-6 và C-7. Các giá trị ở δ 71,38; 71,74; 81,74 ppm là của các carbon liên kết với nhóm chức oxi C-3, C-4 và C-11. Tín hiệu ở C-11 đã chuyển về phía trường cao hơn so với chất (5) do nhóm -OOH đã được thay thế bằng nhóm hydroxyl (-OH). Các tín hiệu ở δ 21,98 và 169,30 ppm là của hai carbon nhóm axetyl gắn vào C-4.

Trên cơ sở các dữ liệu phổ thu được và so sánh với các tài liệu tham khảo, cấu trúc của chất (6) được xác định là 3 α -angeloyloxy-4 α -acetoxyl-6,7-dehydroeudesman-11-hydroxy-8-on. Chất này năm 1982 đã được các tác giả Arriaga-Giner F.J. cùng cộng sự phân lập và xác định cấu trúc từ cây *Pluchea odorata* (Compositae) [2, 3].

Phổ hồng ngoại (FT-IR) của chất 7 cho đỉnh hấp thụ mạnh ở 3497 cm^{-1} , cho thấy sự có mặt nhóm hydroxyl, đỉnh của xeton liên hợp, este ở 1685 và 1748. Phát quang khi soi UV bản mỏng, gợi ý trong phân tử có các nối đôi liên hợp. Phổ khối ion hoá bụi electron (ESI-MS) cho pic ion phân tử ở m/z : 373 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, có thể

suy đoán công thức phân tử là $C_{20}H_{30}O_5$, ngoài ra còn có các mảnh quan trọng khác ở m/z : 315 $[M-HOH-Me]^+$, 215 $[M-HOH-Me-AngOH]^+$, 83 $[Ang]^+$. Tương tự như trên, phổ ^1H-NMR của chất 7 có dạng gần giống 6 với δ 4,99 ppm (1H, t , $J = 2,8$ Hz) của H-3 β , 2,80 (1H, d , $J = 2,1$ Hz) của H-5 α và 7,07 (1H, d , $J = 2,2$ Hz) là của H-6. Tín hiệu singulet ở 2,33 ppm (2H, s) được gán cho hai proton H₂-9. Phần este (angeloyloxy) gắn với C-3 được thấy rõ qua các tín hiệu ở δ 6,15 (1H, dd , $J = 1,4$; 7,3 Hz) của H-3', 2,02 (3H, dd , $J = 1,5$; 7,5 Hz) của H₃-4', 1,95 ppm (3H, t , $J = 1,5$ Hz) của H₃-5'. Sự khác nhau cũng được nhận thấy với hai tín hiệu của 2 proton của 2 nhóm hydroxyl ở δ 2,21 (1H, 4-OH) và 4,38 ppm (1H, 11-OH). Trên phổ $^{13}C-NMR$, cho thấy sự có mặt của nhóm xeton liên hợp ở δ 200,95 (C-8), hai tín hiệu của nguyên tử cacbon sp^2 ở δ 142,48 và 144,98 ppm của C-6 và C-7. Các giá trị ở δ 75,71; 71,91; 71,24 ppm là của các carbon liên kết với nhóm chức oxi C-3, C-4 và C-11. Tín hiệu ở C-11 đã chuyển dịch về phía trường cao hơn do nhóm OOH đã được thay bằng nhóm hydroxyl. Phổ NOESY cho ta thấy rõ hơn các tương tác giữa H-5 và H-9, giữa H-9 với H-4' và H-5'. Phổ ROESY cho phép khẳng định thêm cấu hình ở proton H-3 là β bởi nó

không có một tương tác nào với các proton khác được coi là có cấu hình α .

Trên cơ sở các dữ liệu phổ thu được và so sánh với các tài liệu tham khảo, cấu trúc của chất (7) được xác định là 3 α -angeloyloxy-4 α ,11-hydroxy-6,7-dehydroeudesman-8-on. Chất này lần đầu tiên năm 1985 được các tác giả Jakupovic J. cùng cộng sự, phân lập và xác định cấu trúc từ cây *Pluchea symphytifolia* (Miller) Gills-(Compositae). Sau đó (1988), Maldonado E. lại phân lập được từ cây *Epaltes mexicana* (Compositae) [4, 5].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Đ. Q. Việt, T. V. Sung, P. G. Điền, N. T. H. Anh. Tạp chí Hóa học, T. 44, số 2, Tr. 204 - 207 (2006).
- V. U. Ahmad et al. Phytochemistry, 31 (8), P. 2888 - 2890 (1992).
- Arriaga-Giner et al. Phytochemistry, 22 (8), P. 1767 - 1769 (1983).
- J. Jakupovic et al. Phytochemistry, 24 (12), P. 3053 - 3055 (1985).
- È. Maldonado. Phytochemistry, 28 (7), P. 1973 - 1974 (1989).