

NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC CÂY XÀNG DỪNG CAMBỐT (*ARNICRATEA CAMBODIANA* (PIERRE) N. HALL.) HỌ DÂY GỐI (CELASTRACEAE)

Đến Tòa soạn 29-5-2006

VŨ ĐÌNH HOÀNG¹, ĐÀO THỊ TỐ UYÊN², PHẠM GIA ĐIỀN²

¹Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

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

SUMMARY

Maytensifolin B, α -amyrin and clerolsterol were isolated from stem bark of Arnicratea cambodiana (Pierre) N. Hall. for the first time. Their structures were elucidated by means of spectroscopic methods and comparison with reported data.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Xàng dừng cambốt (*Arnicratea cambodiana* (Pierre) N. Hall.) thuộc họ Dây gối (Celastraceae) là dây leo cao đến 20 m, lá to, phiến thon ngược, dài đến 20 cm, bìa có răng, gân phụ 7 - 8 cặp, cuống dài 1 - 1,5 cm. Cây phân bố ở rừng Biên Hoà, Côn Sơn [1].

Xàng dừng cambốt được dùng trong các bài thuốc dân tộc để chữa một số bệnh viêm đường hô hấp như viêm xoang, viêm phổi...Tuy nhiên thành phần hóa học của cây chưa được đề cập trong tư liệu. Vì vậy chúng tôi đã chọn vỏ cây Xàng dừng cambốt làm đối tượng nghiên cứu.

II - THỰC NGHIỆM

1. Phương pháp nghiên cứu

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹³C-, ¹H-NMR được ghi trên máy Bruker AVANVE 500 MHz, Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Sắc ký lớp mỏng phân tích và điều chế được thực hiện trên bản mỏng silicagel tráng sẵn của Merck. Sắc ký cột dùng chất hấp phụ silicagel Merck 60 (0,040 - 0,063 mm).

Các dung môi hữu cơ tinh khiết phân tích hoặc chất lượng kỹ thuật được cất lại.

2. Mẫu thực vật

Mẫu thực vật được thu hái tại Sơn La vào tháng 3/2004. Tên khoa học của mẫu được nhà thực vật Ngô Văn Trại - Viện Dược Liệu xác định. Mẫu được lưu tại Phòng Công nghệ hoạt chất sinh học- Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. Chiết tách

Vỏ thân *A. cambodiana* được sấy khô ở 50°C, xay nhỏ và chiết bằng MeOH-H₂O (9:1) ở nhiệt độ phòng. Cất loại dung môi và cặn chiết được phân bố lần lượt với các dung môi có độ phân cực tăng dần *n*-hexan, etylaxetat, *n*-butanol, loại dung môi thu được các cặn tương ứng.

Cặn *n*-hexan kết tủa, lọc kết tủa thu được 0,18 g kí hiệu là phần A, phần còn lại có khối lượng 5,01 g kí hiệu là phần B.

Phần A được phân tách theo phương pháp sắc ký cột trên chất hấp phụ là silicagel (Merck 60), cỡ hạt 0,04 - 0,063 mm. Dung môi rửa giải được sử dụng là hỗn hợp *n*-hexan-etylaxetat

lượng etylaxetat từ 0 đến 100%. Từ phân đoạn rửa giải bằng hỗn hợp *n*-hexan-etylaxetat (9 : 1) thu được một chất sạch ký hiệu là **VX1**, với giá trị $R_f = 0,6$ (dung môi *n*-hexan-etylaxetat 7,5 : 2,5).

Phần B cũng được tiến hành phân tách bằng phương pháp sắc ký cột như phần A với hệ dung môi rửa giải là *n*-hexan-etylaxetat với nồng độ etylaxetat tăng dần. Từ phân đoạn rửa giải bằng hệ dung môi 1% etylaxetat trong *n*-hexan thu được một chất sạch ký hiệu là **VX5** ($R_f = 0,45$ dung môi *n*-hexan-etylaxetat 8,5 : 1,5). Phân đoạn được rửa giải bằng hệ dung môi *n*-hexan-etylaxetat 7,5 : 2,5 đem tiến hành sắc ký bản mỏng điều chế trên chất hấp phụ silicagel (*n*-hexan-etylaxetat 9:1) thu được chất **VX7**.

Maytensifolin B MS m/z 440 $[M]^+$ tinh thể màu trắng, kết tinh từ MeOH/CHCl₃ (1: 1). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ 2926; 2876; 1715; 1686; 1457; 1394. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 6,8 (C-23); 14,6 (C-24); 16,2 (C-27); 17,4 (C-25); 18,6 (C-7); 20,3 (C-26); 22,2 (C-1); 27,4 (C-28); 27,6 (C-20); 29,1 (C-12); 30,7 (C-22); 31,1 (C-29); 31,6 (C-21); 35,2 (C-30); 35,3 (C-11); 35,4 (C-19); 37,6 (C-9); 39,1 (C-13); 40,4 (C-14); 40,9 (C-6); 41,4 (C-2); 42,0 (C-5); 43,9 (C-18); 45,3 (C-17); 50,2 (C-15); 52,3 (C-8); 58,1 (C-4); 59,2 (C-10); 212,8 (C-3); 219,1 (C-16). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 0,74 (3H, s); 0,89 (3H, d); 0,89 (3H, s); 0,90 (3H, s); 0,96 (3H, s); 1,05 (3H, s); 1,20 (3H, s); 1,30 (3H, s); 1,21 - 1,57 (14H, m); 1,65 - 1,81 (3H, m); 1,93 - 2,01 (1H, m); 2,04 - 2,12 (2H, m); 2,22 - 2,44 (4H, m).

α -Amyrin MS m/z 426 $[M]^+$, tinh thể màu trắng kết tinh từ MeOH. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ 3292; 2948; 1655; 1459; 1381. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 15,6 (C-24); 15,7 (C-25); 16,9 (C-26); 17,5 (C-29); 18,4 (C-6); 21,4 (C-30); 23,3 (C-27); 23,4 (C-11); 26,6 (C-16); 27,3 (C-2); 28,1 (C-23); 28,1 (C-28); 28,8 (C-15); 31,7 (C-21); 33,0 (C-7); 38,8 (C-17); 36,9 (C-10); 38,8 (C-1); 38,8 (C-4); 39,6 (C-20); 39,6 (C-19); 40,0 (C-8); 41,5 (C-22); 42,1 (C-14); 47,7 (C-9); 55,2 (C-5); 59,1 (C-18); 79,0 (C-3); 124,4 (C-12); 139,5 (C-13). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 0,79 (3H, s); 0,80 (3H, d); 0,87 (3H, s); 0,91 (3H, s); 0,96 (3H, s); 1,00 (3H, d); 1,00

(3H, s); 1,07 (3H, s); 0,70 - 2,05 (23H, m); 3,22 (1H, dd); 5,13 (1H, t).

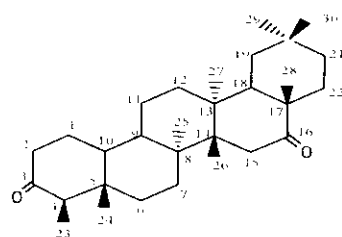
Clerosterol MS m/z 412 $[M]^+$, tinh thể màu trắng kết tinh từ MeOH/CHCl₃ (1 : 1). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ 3427; 2933; 2862; 1642; 1458; 1376. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 11,8 (C-18); 12,0 (C-29); 17,8 (C-27); 18,7 (C-21); 19,4 (C-19); 21,1 (C-11); 24,3 (C-15); 26,5 (C-28); 28,2 (C-16); 29,4 (C-23); 31,7 (C-2); 31,9 (C-8); 31,9 (C-7); 33,7 (C-22); 35,5 (C-20); 36,5 (C-10); 37,2 (C-1); 39,8 (C-12); 42,3 (C-4); 42,3 (C-13); 49,5 (C-24); 50,2 (C-9); 56,1 (C-17); 56,8 (C-14); 71,8 (C-3); 111,3 (C-26); 121,8 (C-6); 140,8 (C-5); 147,6 (C-25). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 0,67 (3H, s); 0,86 (3H, z); 0,90 (3H, d); 1,00 (3H, s); 1,57 (3H, s); 1,00 - 1,60 (24H, m); 1,80 - 2,1 (6H, m); 3,52 (1H, m); 4,64 (1H, d); 4,72 (1H, dd).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

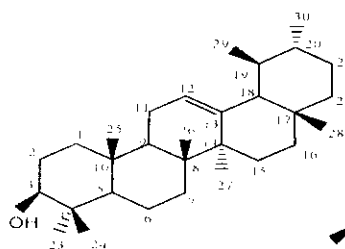
Dịch chiết metanol của vỏ cây được chiết lần lượt với các dung môi có độ phân cực tăng dần *n*-hexan, etylaxetat và *n*-butanol. Các loại dung môi dưới áp suất giảm thu được các cặn tương ứng.

Từ cặn *n*-hexan, bằng phương pháp sắc ký cột trên chất hấp phụ silicagel, chúng tôi đã phân lập được 3 chất sạch, ký hiệu là **VX1**, **VX5** và **VX7**.

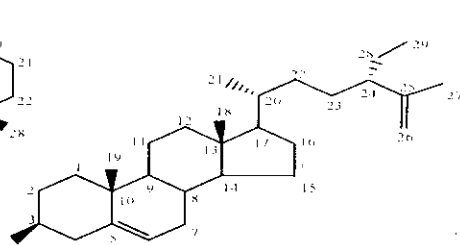
Chất VX1: Phổ hồng ngoại FT-IR của **VX1** có vân hấp thụ ở 2926 và 2876 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm CH no, 1715 cm^{-1} và 1686 cm^{-1} chỉ ra sự có mặt của hai nhóm cacbonyl, 1457 và 1394 cm^{-1} được gán cho nhóm CH₃. Phổ khối EI-MS cho pic ion phân tử m/z 440 $[M]^+$. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT 90, và DEPT 135 chỉ ra sự có mặt của 30 cacbon, trong đó có 8 nhóm CH₃, 10 nhóm CH₂, 4 nhóm CH và 8 cacbon bậc 4. Ngoài hai cacbon có độ chuyển dịch 212,7 và 219,1 ppm chứng tỏ thuộc nhóm cacbonyl, các cacbon còn lại đều nằm trong khoảng 0 - 60 ppm tương ứng với các cacbon no. Như vậy có thể dự đoán công thức phân tử của **VX1** là C₃₀H₄₈O₂ với cấu trúc của một tritecpen 5 vòng có 2 nhóm cacbonyl và 8 nhóm metyl. Phổ $^1\text{H-NMR}$ cho thấy **VX1** có 7 nhóm metyl bậc 3, 1 nhóm metyl bậc 2, phù hợp với cấu trúc của maytensifolin B (xem hình vẽ).



maytensifolin B



α -amyrin



clerolsterol

So sánh dữ liệu phổ ^{13}C -NMR của **VX1** với tư liệu [3] đã khẳng định điều này.

Chất VX5: Phổ hồng ngoại FT-IR của **VX5** có vân hấp thụ ở 3292 cm^{-1} chỉ ra sự có mặt của nhóm OH, 2948 và 2869 cm^{-1} gán cho nhóm CH no, 1655 cm^{-1} của nối đôi C=C, 1459 và 1381 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm CH_3 . Phổ khối EI-MS cho pic ion phân tử m/z 426 $[\text{M}]^+$. Phổ ^{13}C -NMR, DEPT 90, và DEPT 135 cho thấy **VX5** có 30 cacbon trong đó có 8 nhóm CH_3 , 9 nhóm CH_2 , 7 nhóm CH và 6 cacbon bậc 4. Ngoài sự có mặt của một nối đôi và một nhóm CO, các cacbon còn lại đều ở vùng no (0 - 60 ppm) cho phép xác định công thức phân tử của **VX5** là $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ và là một tritécpen có 5 vòng, 1 nối đôi, 1 nhóm OH. Phổ ^1H -NMR chỉ ra sự có mặt của 5 nhóm CH, bậc 3, 3 nhóm CH, bậc 2. Như vậy **VX5** có cấu trúc của α -amyrin (5 α -Urs-12-en-3 β -ol), (xem hình vẽ). Số liệu phổ ^{13}C -NMR của **VX5** trùng khớp với số liệu của α -amyrin [2].

Chất VX7: Phổ hồng ngoại FT-IR của **VX7** có vân hấp thụ ở 3427 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm OH, 2933 và 2862 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm CH no, 1642 cm^{-1} chỉ ra sự có mặt của nối đôi C=C, 1458 và 1376 cm^{-1} gán cho nhóm CH_3 . Phổ khối EI-MS cho pic ion phân tử m/z 412 $[\text{M}]^+$. Phổ ^{13}C -NMR, DEPT 90, và DEPT 135 cho thấy **VX1** có tất cả 29 cacbon, trong đó có 5 nhóm CH_3 , 12 nhóm CH_2 , 8 nhóm CH và 4 cacbon bậc 4. Phổ ^{13}C -NMR cũng thể hiện sự có mặt của hai liên kết đôi ($111,3$; $121,7$; $140,8$ và $147,6\text{ ppm}$) và cacbon nối với nguyên tử oxi ($71,8\text{ ppm}$), cho phép xác định công thức phân tử của **VX7** là $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$. Ngoài những cacbon thuộc liên kết đôi và cacbon liên kết với nguyên tử oxi, các nguyên tử cacbon còn lại đều thuộc vùng 0 - 60 ppm tương ứng với cacbon no, chỉ ra rằng **VX7** là một sterol gồm 4 vòng, 2 nối đôi và một

nhóm OH. Phổ ^1H -NMR cho thấy sự có mặt của nhóm $\text{CH}_2=$ của nối đôi cuối mạch với hai tín hiệu ở $4,64\text{ ppm}$ (1H, d, $J = 7,5\text{ Hz}$) và $4,72\text{ ppm}$ (1H, dd, $J = 7,5\text{ Hz}$; $1,5\text{ Hz}$). Điều này hoàn toàn phù hợp với số liệu phổ DEPT 135. Phổ ^1H -NMR cũng cho tín hiệu của một proton vinylic của nhóm $-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ là một triplet ở $5,35\text{ ppm}$ ($J = 7,5\text{ Hz}$). Những phân tích trên dẫn đến cấu trúc của **VX7** là clerolsterol (proriferasta-5,25-dien-3 β -ol) (xem hình). Điều này được khẳng định sau khi so sánh với tư liệu [4, 5].

Như vậy, lần đầu tiên đã phân lập được 3 chất tinh khiết từ cặn *n*-hexan của cây Xàng dùng củ (Arnicratea cambodiana (Pierre) N. Hall.). Bằng các phương pháp phổ ^{13}C -NMR, ^1H -NMR đã xác định được cấu trúc của chúng là maytensifolin B, α -amyrin và clerolsterol. Đây cũng là nghiên cứu hóa học đầu tiên được công bố về loài cây này.

Lời cảm ơn: Công trình thực hiện với sự giúp đỡ tài chính của Chương trình nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Hoàng Hộ. Cây cỏ Việt Nam, quyển II, tập 1, Nxb. Montréal (1992).
2. L. John Goad, Toshihiro Akihisa. Analysis of sterol. Blackie Academic and Professional (1997).
3. Shashi B. Mahato, Asish P. Kundu. Phytochem., 37(6), 1571 - 1575. (1994)
4. Viqar Uddin Ahmad, Rahma Aliya, Shaista Perveen, Mustafa Shameel. Phytochem., 33(5), 1189 - 1192 (1993).
5. Helena Gaspar, Fernando M. S. Brito Palma, Maria C. De La Torre and Benjamin Rodriguez. Phytochem., 43(3), 613 - 615 (1996).