

TRITERPENOID VÀ STEROID PHÂN LẬP TỪ LÁ CÂY XUÂN HOA PSEUDERANTHEMUM PALATIFERUM HỌ ACANTHACEAE

Mai Đình Trị¹, Lê Tiến Dũng¹, Nguyễn Công Hào¹, Phan Phước Hiền²

¹Phân viện Hoá học các Hợp chất Thiên nhiên; ²Trường Đại học Nông Lâm Tp. Hồ Chí Minh

SUMMARY

From the $CHCl_3$ extract of the leaves of *Pseuderanthemum palatiferum* a mixture of stigmasterol and β -sitosterol; β -amyrin and oleanolic acid were isolated and indentified. Their structures were established by analysis of chemical and spectral evidence.

I- MỞ ĐẦU

Cây Xuân Hoa có tên khoa học là *Pseuderanthemum palatiferum* gần đây thường được dùng để chữa những bệnh thuộc đường tiêu hoá, cây có tác dụng rất tốt để điều trị các bệnh nhiễm khuẩn đường ruột, bệnh đại tràng... Trong vài năm gần đây cây được trồng ở nhiều nơi dùng làm thuốc trong gia đình.

Tuy nhiên về thành phần hoá học của cây này chưa được nghiên cứu nhiều. Trong báo cáo này, chúng tôi tiến hành phân lập và xác định cấu trúc một số hợp chất từ lá cây Xuân Hoa mọc tại Tp. Cần Thơ.

II- NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Nguyên liệu

Lá cây Xuân Hoa được thu hái tại Cần Thơ vào tháng 3/2005.

2. Phương pháp nghiên cứu

Phổ khối lượng và chạm electron (EI-MS) được ghi trên máy Hewlett Packard 5989B MS, Varian MAT 44S. Phổ NMR đo trên máy Avance 500 của Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, chất nội chuẩn là TMS (Tetrametyl silan).

* Sắc ký lớp mỏng (TLC)

Sắc ký lớp mỏng được thực hiện trên bản mỏng tráng sẵn DC-Alufoalien 60 F₂₅₄ (Merck), thuốc thử là dung dịch vanilin 1%/ H₂SO₄ 10%.

* Sắc ký cột (CC)

Sắc ký cột được tiến hành với chất hấp phụ là Silica gel pha thường cỡ hạt là 0,040-0,063 mm (240-430 mesh).

* Ly trích và cô lập các hợp chất

Lá khô cây Xuân Hoa (1 kg) được ly trích với etanol 70%. Dịch trích được phân bố lại lần lượt với các dung môi CHCl_3 , *n*-butanol. Cô cạn dung môi dưới áp suất thấp thu được cao CHCl_3 (22,87g) và cao *n*-butanol (42,53g) và phần nước cái (71,06g).

Cao CHCl_3 (10g) được chạy sắc ký cột trên silica gel nhiều lần với dung môi giải ly CHCl_3 ; CH_3OH và hỗn hợp của chúng, thu được 3 hợp chất: 1 (38,2 mg); 2 (26,8 mg) và 3 (18,9mg).

III- KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hợp chất 3 cho phản ứng dương tính với thuốc thử Liebermann-Burchard. Phổ hồng ngoại cho các mũi hấp thu đặc trưng 3414,43 (dao động O – H); 2937,39; 2873,30 (dao động C – H bão hoà); 1687,39 (dao động C = O); 1458,99 (dao động C = C); 1030 (C – O). Phổ ^1H NMR cho tín hiệu đặc trưng của 7 nhóm methyl gắn trên carbon bậc 4 δ 0,75 (s, 3H); 0,77 (s, 3H); 0,90 (s, 3H); 0,91 (s, 3H); 0,92 (s, 3H); 0,98 (s, 3H); 1,13 (s, 3H). Tín hiệu cộng hưởng ở δ 5,28 (t, 1H, $J = 3,5\text{Hz}$) của proton olefin trong khi proton gắn vào C_3 xuất hiện ở δ 3,22 (t, 1H, $J = 4\text{ Hz}$). Phổ ^{13}C NMR kết hợp với kỹ thuật DEPT cho thấy 3 có 30 carbon, trong đó có 8 carbon bậc 4; 5 carbon bậc 3; 10 carbon bậc 2 và 7 carbon bậc 1. Hợp chất 2 cho phản ứng dương tính với NaHCO_3 chứng tỏ trong phân tử có nhóm –COOH. Từ đó, công thức phân tử dự đoán của 3 là $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$.

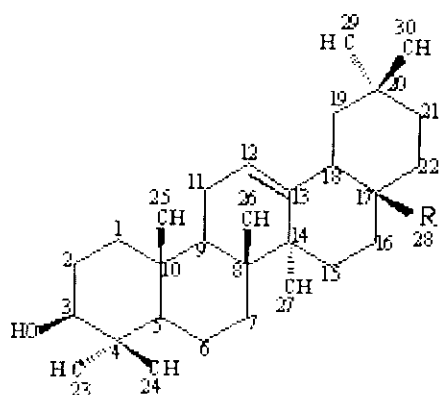
Ngoài ra, phổ ^{13}C NMR xuất hiện cặp nối đôi ở 122,69 và 143,62 ppm đặc trưng cho những hợp chất triterpenoid khung olean-12-en.

Phổ khối lượng MS cho đỉnh ion phân tử $M^+ = 456$ amu hoàn toàn phù hợp với công thức phân tử dự đoán.

Từ các dữ liệu trên, hợp chất 3 được xác định là axit oleanolic.

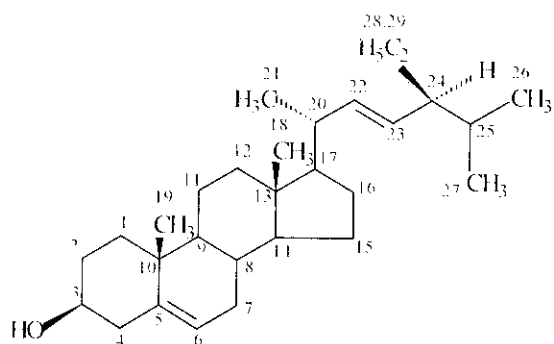
Hợp chất 2 có dữ liệu phổ ^1H -NMR và ^{13}C -NMR gần giống với các số liệu của hợp chất 3. Nhưng trên phổ ^{13}C NMR của hợp chất 2 không thấy xuất hiện tín hiệu của nhóm $>\text{C}=\text{O}$, thay vào đó là tín hiệu của 1 nhóm methyl. Trên phổ proton xuất hiện 8 nhóm methyl gắn vào carbon bậc bốn ở δ 0,79(s,3H); 0,83(s,3H); 0,87(s,3H); 0,94(s, 3H); 0,97(s, 3H); 0,97(s,3H); 1,13(s,3H); 1,26(s, 3H). Phổ khối lượng cho đỉnh ion phân tử $M^+ = 426$ amu. Như vậy hợp chất 2 được xác định là β - amyirin.

Hợp chất 1 được xác định là hỗn hợp của stigmasterol và β -sitosterol theo tỉ lệ 1:1 dựa vào cường độ các tín hiệu trên phổ ^1H -NMR và ^{13}C -NMR và so sánh với số liệu đã được công bố trước.

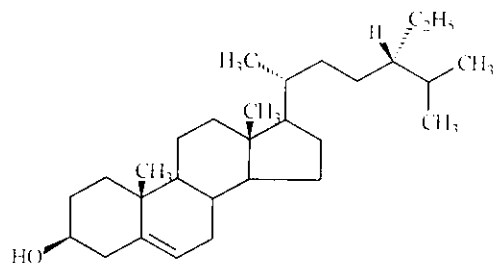


2: R = -CH₃ (β - amyirin)

3: R = -COOH (acid oleanolic)



Stigmasterol



β-Sitosterol

Hợp chất 1: tinh thể hình kim màu trắng. MS: m/z : 414 (M^+); 329; 255; 213; 161; 145; 105; 81; 69. $^1\text{H-NMR}$: 5.35 (*d*, 5Hz, -CH=); 5.14 (*dd*, 8.5Hz; 14.5Hz; -CH=); 5.03 (*dd*, 8.5Hz; 14.5Hz; -CH=); 3.52 (*t*, >CH - O-); 0.68 - 1.02 H của 6 nhóm -CH₃. ^{13}C NMR: 140.77; 138.32; 129.31; 121.73; 71.83; 56.89; 56.79; 56.09; 55.99; 51.25; 50.17; 45.87; 42.31; 42.24; 40.49; 39.71; 37.28; 36.53; 36.16; 33.98; 31.93; 31.89; 31.67; 31.58; 29.67; 28.92; 28.25; 26.13; 25.41; 24.38; 23.10; 21.23; 21.09; 21.09; 19.82; 19.40; 19.00; 18.79; 12.25; 12.06; 11.99; 11.87.

Hợp chất 2: tinh thể hình kim màu trắng. MS: m/z = 426 (M^+); 218; 189; 109; 95; 69. IR: (ν , cm^{-1}): 3410.50 (OH); 2934.64 và 2863.61 (-CH bão hòa); 1461.08 (C=C); 1027.80 (C-O). $^1\text{H-NMR}$: 0.79(*s*,3H); 0.83(*s*,3H); 0.87(*s*,3H); 0.94(*s*, 3H); 0.97(*s*, 3H); 0.97(*s*,3H); 1.13(*s*,3H); 1.26(*s*, 3H); 3.22(*t*, 1H); 5.18(*t*, 1H; 3.5Hz). ^{13}C NMR: 38.62 (C1); 23.56 (C2); 79.06 (C3); 38.80 (C4); 55.21 (C5); 18.40 (C6); 32.69 (C7); 39.83 (C8); 47.67 (C9); 36.98 (C10); 23.56 (C11); 121.76 (C12); 145.22 (C13); 41.73 (C14); 27.27 (C15); 26.18 (C16); 32.52 (C17); 47.27 (C18); 46.86 (C19); 31.10 (C20); 34.76 (C21); 37.17 (C22); 28.41 (C23); 16.83 (C24); 15.60 (C25); 18.05 (C26); 26.01 (C27); 28.12 (C28); 33.35 (C29); 23.71 (C30).

Hợp chất 3: tinh thể hình kim màu trắng. MS: m/z = 456 (M^+); 248; 203; 175; 105;

81; 69. IR: (ν , cm^{-1}): 3414,43 (dao động O – H); 2937,39; 2873,30 (dao động C – H bão hoà); 1687,39 (dao động C = O); 1458,99 (dao động C = C); 1030 (C – O). $^1\text{H-NMR}$: 0,75 (s, 3H); 0,77 (s, 3H); 0,90 (s, 3H); 0,91 (s, 3H); 0,92 (s, 3H); 0,98 (s, 3H); 1,13 (s, 3H); 3,22 (t, 1H, $J = 4 \text{ Hz}$); 2,84 (dd, 1H, $J = 13,5 \text{ Hz}; 4\text{Hz}$); 5,28 (t, 1H, $J = 3,5\text{Hz}$). $^{13}\text{C NMR}$: 38,52(C1), 28,18 (C2), 79,07 (C3), 37,11 (C4), 55,28 (C5), 18,41 (C6), 32,46 (C7), 39,36 (C8), 47,71 (C9), 38,82 (C10), 23,48 (C11), 122,69 (C12), 143,62 (C13), 41,72 (C14), 27,78 (C15), 23,15 (C16), 45,96 (C17), 41,38 (C18), 45,96 (C19), 30,76 (C20), 33,94 (C21), 32,75 (C22), 28,18 (C23), 15,65 (C24), 15,37 (C25), 16,91 (C26), 26,01 (C27), 182,99 (C28), 33,18 (C29), 23,71 (C30).

IV- KẾT LUẬN

Từ dịch chiết CHCl_3 lá cây Xuân Hoa, bước đầu chúng tôi đã cô lập được 3 hợp chất: hỗn hợp stigmasterol và β -sitosterol; β -amyrin và axit oleanolic. Cấu trúc hợp chất được xác định bằng phương pháp phổ nghiệm. Thành phần hoá học các phân đoạn khác và hoạt tính sinh học sẽ được tiếp tục nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Công Khánh, Nguyễn Văn Hùng và ctv, *Tạp Chí Dược liệu*, tập 3, số 2, 37-42. (1995).
2. Nguyễn Thị Minh Thu, Trần Công Khánh và ctv, *Tạp Chí Dược liệu*, tập 5, số 6, 163-137 (2000).
3. Andres Garcia-Granados et al, *Molecules*, 3 (1998).
4. GLAUCO MORALES et al, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 48 (2), (2003)