

● Nghiên cứu - Kỹ thuật

Mallotus; cặp epime này mới chỉ được phát hiện đồng thời trong *M. apelta* và *M. macrostachyus*. Các terpenoid-steroid này là các thành phần chính và có thể xác định hoạt tính sinh học của nhóm chất lipid ít phân cực trong lá cây bực nâu.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.01-2012.10.

Tài liệu tham khảo

1. Phạm Hoàng Hộ (1999), *Cây cỏ Việt Nam*, Nhà xuất bản Trẻ, Thành phố Hồ Chí Minh.
2. C. Rivière, V. N. T. Hong, Q. T. Hong, G. Chataigne¹, N. N. Hoai, B. Dejaegher, C. Tistaert, T. N. T. Kim, Y. V. Heyden, M. C. Van, J. Quetin-Leclercq (2010), "Mallotus species from Vietnamese mountainous areas: phytochemistry and pharmacological activities", *Phytochem. Rev.*, 9, 217-253.
3. M. G. Phan, M. T. Vu, T. S. Phan (2013), "Phytochemical studies on *Mallotus barbatus*", *Chemistry of Natural Compounds*, 49, 129-130.
4. Vũ Minh Trang, Đỗ Thị Kim Huệ, Phan Tống Sơn, Phan Minh Giang (2012), "Nghiên cứu thành phần hóa học cây bùm bực gai (*Mallotus barbatus*) và cây bùm bực

bông to (*Mallotus macrostachyus*), họ Euphorbiaceae", *Tạp chí Hóa học*, 50, 466-470.

5. M. G. Phan, M. T. Vu, T. S. Phan, K. Matsunami, Hideaki Otsuka (2013), "The first occurrence of a Mallotus 3,4-seco-taraxerane triterpenoid from *Mallotus barbatus*", *Records of Natural Products*, 7, 157-160.

6. I. W. Kusuma, N. M. Sari, H. Kuspradini (2015), "Search for antimicrobial and antioxidant activities from plants used by Bentian tribe in East Kalimantan". *UNEJ Open conference system, International conference on food, agriculture, and natural resources*.

7. L. Monzote, A. Piñón, W. N. Setzer (2014), "Antileishmanial potential of tropical rainforest plant extracts", *Medicines*, 1, 32-55.

8. N. Sakurai, Y. Yaguchi, T. Inoue (1987), "Triterpenoids from *Myrica rubra*", *Phytochemistry*, 26, 217-219.

9. Z. Guvenalp, H. Ozbek, A. Kuruzum-Uz, C. Kazaz, L. O. Demirezer (2009), "Secondary metabolites from *Nepeta heliotropifolia*", *Turk. J. Chem.*, 33, 667-675.

10. V. K. Phan, V. M. Chau, T. H. Hoang, H. N. Nguyen, J. J. Lee, Y. H. Kim (2004), "Pentacyclic triterpenoids from *Mallotus apelta*", *Arch. Pharm. Res.*, 27, 1109-1113.

(Ngày nhận bài: 08/06/2016 - Ngày duyệt đăng: 01/09/2016)

Một số hợp chất phân lập từ rễ cây ba kích (*Morinda officinalis* How.) trồng ở tỉnh Quảng Ninh

Vũ Đức Lợi¹, Nguyễn Tiến Vững², Nguyễn Thị Thúy An³

¹Khoa Y Dược, ĐH Quốc gia Hà Nội

²Viện Pháp y Quốc gia

³Học viện Quân y

*E-mail: ducloi82@gmail.com

Summary

From the ethanol extracts of the roots of *Morinda officinalis* (How.) collected in Quang Ninh province, three compounds (1-3) were isolated by chromatographic methods and identified as: 12 α -Hydroxyevodol (1), friedelan-3-one (2), daucosterol (3). Their structures were elucidated by IR, MS and NMR. The compounds (1) and (2) were isolated from roots of *Morinda officinalis* (How.) for the first time.

Keywords: 12 α -Hydroxyevodol, friedelan-3-one, daucosterol.

Đặt vấn đề

Vị thuốc ba kích được lấy từ rễ phơi hay sấy khô của cây ba kích. Vị thuốc này được dùng để chữa dương ủy di tinh, phong thấp cước khí, gân cốt yếu mềm, lưng gối mỏi đau. Là một vị thuốc bổ trí não và tinh khí, ba kích còn chữa các bệnh liệt dương, xuất tinh sớm, di mộng tinh, phụ nữ kinh nguyệt không đều, bệnh phong thấp [1, 2].

Các công trình nghiên cứu hóa học về cây ba kích (*Morinda officinalis* How.) chủ yếu được tiến hành ở Trung Quốc, các kết quả nghiên cứu đã phân lập được một số thành phần trong cây chủ yếu là các anthraquinon bằng phương pháp sắc ký hiện đại [3, 7]. Một số nghiên cứu về hoạt tính sinh học cũng đã được tiến hành và kết quả chỉ ra dịch chiết ba kích có tác dụng chống viêm,

● Nghiên cứu - Kỹ thuật

chống oxy hóa, bảo vệ cấu trúc màng tế bào linh dịch ở người^[1]. Ở Việt Nam, một số công trình nghiên cứu về cây ba kích cũng đã chỉ ra tác dụng tăng lực, tác dụng chống viêm và có tác dụng nội tiết theo kiểu hướng androgen. Tuy nhiên đến nay tại Việt Nam chưa có nhiều nghiên cứu về cây ba kích trồng tại Việt Nam. Để góp phần làm sáng tỏ tác dụng cũng như xây dựng tiêu chuẩn kiểm nghiệm được liệu ba kích, nhóm nghiên cứu đã tiến hành chiết xuất phân lập một số hợp chất từ rễ cây ba kích trồng ở huyện Ba Chẽ, tỉnh Quảng Ninh.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Mẫu cây ba kích được thu hái vào tháng 10 năm 2015 tại huyện Ba Chẽ, tỉnh Quảng Ninh, sau ba năm trồng. Mẫu cây đã được Viện Dược liệu giám định tên khoa học là: *Morinda officinalis* How.. Mẫu cây được lưu tại Khoa Y Dược, ĐH Quốc gia Hà Nội.

Hóa chất, thiết bị

- **Sắc ký lớp mỏng:** Sử dụng bản mỏng nhôm tráng sẵn silicagel 60 F₂₅₄ Merck, độ dày 0,2 mm. Sau khi triển khai sắc ký, bản mỏng được kiểm tra bằng đèn tử ngoại ở bước sóng 254, 365 nm sau đó hiện màu bằng thuốc thử là dung dịch H₂SO₄ 10% trong ethanol.

- **Sắc ký cột:** sắc ký cột sử dụng silicagel cỡ hạt 0,063-0,200 mm (Merck) và cỡ hạt 0,040-0,063 mm (Merck) với các loại cột sắc ký có kích cỡ khác nhau.

- **Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)** được ghi trên máy Bruker Avance 500MHz tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- **Phổ khối ESI-MS** đo trên máy Varian Agilent 1100 LC-MSD tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- **Nhiệt độ nóng chảy** đo trên máy SMP10 BioCote.

- **Góc quay cực riêng** đo trên máy PLR-4, MRC scientific instruments.

Phương pháp chiết xuất và phân lập

Rễ ba kích (3 kg) đã thái nhỏ, phơi, sấy khô, ngâm chiết bằng ethanol 40 % (5 L x 3 lần). Các phần dịch chiết được gộp lại và lọc qua giấy lọc, cất thu hồi dung môi thu được cặn ethanol (280 g). Lấy cặn hòa vào nước và triển khai chiết với các dung môi: n-hexan, ethyl acetat.

Các dịch chiết n-hexan, ethyl acetat được cất thu hồi dung môi thu được các cặn dịch tương ứng n-hexan (52,0 g), ethyl acetat (42,0 g) và lớp nước (48,0 g).

Lớp nước được cho chạy qua cột sắc ký trao đổi ion với chất hấp phụ là diaion HP-20 và hệ dung môi rửa giải tăng dần nồng độ methanol trong nước (0, 25, 50, 75 và 100%) thu được các phân đoạn N1 (6 g), N2 (3,1 g), N3 (6,2 g), N4 (11,5 g) N5 (8 g). Phân đoạn N4 (10 g) được phân tách bằng sắc ký cột silica gel pha thường rửa giải bằng hệ dung môi n-hexan/acetone (2/1) thu được phân đoạn N4A (3,2 g). Từ phân đoạn N4A phân tách bằng sắc ký cột silica gel pha thường rửa giải bằng hệ dung môi n-hexan/cloroform (5/1) thu được hợp chất 1 (7 mg).

Cặn chiết ethyl acetat (40,0 g) được hòa tan với một lượng tối thiểu ethyl acetat sau đó được tẩm vào 200,0 g silica gel. Tiến hành phân tách bằng cột silica gel pha thường và rửa giải với gradient hệ dung môi n-hexan/acetone (từ 50/1 → 1/1) thu được 4 phân đoạn chính là E1 (3,1 g), E2 (8,8 g), E3 (4,6 g), E4 (3,1 g). E2 (8,0 g) được phân tách trên cột sắc ký silica gel pha thường với hệ dung môi rửa giải là n-hexan/acetone/ethyl acetat (30/1/1) thu được phân đoạn E2A (4,6 g). Từ phân đoạn E2A phân tách qua sắc ký cột silica gel pha thường bằng hệ dung môi n-hexan/ethyl acetat (6/1) thu được hợp chất 2 (13 mg).

Cặn chiết n-hexan (30 g) được hòa tan với một lượng tối thiểu n-hexan rồi tẩm vào 200,0 g silica gel. Tiến hành phân tách bằng cột silicagel pha thường và rửa giải bằng hệ dung môi n-hexan/ethylacetat (từ 30/1 → 1/1) thu được 2 phân đoạn chính H1 (8,4 g), H2 (10,2 g). Phân đoạn H1, triển khai sắc ký trên cột silica gel pha thường, cỡ hạt 0,040-0,063 mm, rửa giải bằng hệ dung môi CH₂Cl₂ - MeOH (95:5) thu được chất 3 (18 mg).

Kết quả và bàn luận

Kết quả phân lập các hợp chất

Hợp chất 1

Chất bột dạng vô định hình màu vàng nhạt. **Nhiệt độ nóng chảy (Tnc):** 283-284°C. **Độ quay cực:** $[\alpha]_D^{25} = -113,7$ (c = 0,5, MeOH). **ESI-MS. m/z** 501,1 [M+H]⁺. **CTPT:** C₂₆H₂₈O₁₀; KLPT M = 500.

Số liệu phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR (DMSO-d₆): xem bảng 1.

● Nghiên cứu - Kỹ thuật

Bảng 1: Số liệu phổ NMR của hợp chất 1

C	δ_c , ppm	δ_c (1) ppm	DEPT	δ_n (1) (J = Hz)	HMBC (H-C)
1	79.0	79.0	CH	4,08 (br s)	3, 9, 19
2	35.0	34.9	CH2	2,92 (dd, 2.0, 17.0); 2,78 (dd, 2.0, 17.0)	1, 3, 10
3	169.7	169.8	C	-	-
4	81.1	81.1	C	-	-
5	140.3	140.3	C	-	-
6	141.9	141.9	C	-	-
7	195.3	195.3	C	-	-
8	47.3	47.2	C	-	-
9	42.8	42.8	CH	2,79 (d, 12.0)	1, 7, 8, 10, 11
10	46.9	46.8	C	-	-
11	31.9	31.8	CH2	1,90 (ddd, 4.5, 12.0, 14.0); 1,59 (d, 14,0)	8, 9, 12, 13
12	65.9	65.9	CH	3,83 (br s)	-
13	42.2	42.1	C	-	-
14	64.4	64.9	C	-	-
15	50.6	50.6	CH	4,06 (s)	14, 16
16	166.5	166.6	C	-	-
17	76.6	76.6	CH	5,46 (s)	12, 13, 14, 18, 20, 21, 22
18	12.9	12.9	CH3	0,86 (s)	12, 13, 14, 17
19	69.3	69.3	CH2	4,68 (d, 12.5), 4,58 (d, 12.5)	-
20	119.7	119.7	C	-	-
21	141.6	141.7	CH	7,74 (s)	20, 22, 23
22	110.4	110.5	CH	6,50 (s)	20, 21, 23
23	142.9	142.9	CH	7,62 (s)	20, 21, 22
24	25.5	25.5	CH3	1,47 (s)	4, 5, 25
25	25.0	25.0	CH3	1,35 (s)	4, 5, 24
26	17.5	17.4	CH3	0,91 (s)	7, 8, 9, 14

δ_c của 12-hydroxyevodal đo trong DMSO- d_6

Hợp chất 2

Chất ở dạng tinh thể màu trắng. Tnc: 267-268°C. Độ quay cực: $[\alpha]_D^{25} = +29.5$ (c = 0,1 CHCl₃).

ESI-MS: m/z 427,0 [M+H]⁺. CPTP: C₃₀H₅₀O; KLPT M = 426. Số liệu phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR (CDCl₃): xem bảng 2.

Bảng 2: Số liệu phổ NMR của hợp chất 2

C	δ_c , ppm	δ_c (2) ppm	DEPT	δ_n (2) (J = Hz)	HMBC (H-C)
1	81.9	82.6	CH	4,37 (br s)	2, 3
2	35.9	35.8	CH2	2,64 (dd, 3.0, 16.0); 2,92 (dd, 3.0, 16.0)	-
3	170.9	169.9	C	-	-
4	81.4	82.3	C	-	-
5	64.5	63.6	CH	3,12 (s)	4, 5, 10, 19, 25, 26
6	207.2	206.8	C	-	-
7	81.4	81.5	CH	4,36 (s)	6, 9
8	48.6	48.6	C	-	-
9	45.3	45.6	CH	2,79 (d, 12.5)	7, 8, 10, 11, 12, 19
10	45.6	46.0	C	-	-
11	19.3	19.6	CH2	1,76 (m)/1,86 (m)	9, 12
12	31.0	31.9	CH2	1,56 (m)/1,95 (m)	1, 3, 5
13	37.2	37.5	C	-	-
14	65.9	65.4	C	-	-
15	50.8	50.7	CH	4,16 (s)	14, 16
16	166.9	166.8	C	-	-
17	77.5	77.7	CH	5,50 (s)	13, 14, 18, 20, 21
18	20.5	20.9	CH3	1,37 (s)	13, 14, 17
19	69.8	69.7	CH2	4,15 (d, 12.5), 4,29 (d, 12.5)	12, 13, 26
20	120.0	119.5	C	-	-

● Nghiên cứu - Kỹ thuật

21	141,6	140,8	CH	7,45 (s)	20, 22, 23
22	110,3	109,4	CH	6,38 (br s)	20, 21, 22
23	143,4	143,0	CH	7,44 (br s)	20, 21, 22
24	23,8	23,9	CH ₃	1,22 (s)	4, 5, 26
25	28,8	28,3	CH ₃	1,44 (s)	4, 5, 25
26	14,7	14,5	CH ₃	0,65 (s)	7, 9, 14

δ_C của fiedelan-3-on đo trong CDCl₃ ¹⁴

Hợp chất 3

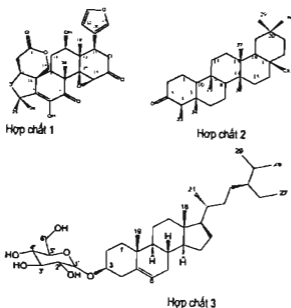
Tinh thể có màu trắng đục, M = 576, T_m = 285 °C, R_f = 0,5 (CH₂Cl₂ - MeOH, 9:1). Hợp chất 3 phản ứng với thuốc thử H₂SO₄ 10%/EtOH cho màu hồng tươi rồi chuyển dần xanh tím. IR (KBr, cm⁻¹) 3430 (OH), 2938 (C-H), 1635 (C=CH), 1077 (C-O-C), 1021 (C-O-C). ESI-MS: m/z 599 [M+Na]⁺. Phổ ¹H-NMR (500 MHz) và ¹³C-NMR (125 MHz) đo trong CDCl₃ được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3: Số liệu phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR của hợp chất 3

Vị trí C	$\delta_{C,4}$ ppm	δ_C (3) ppm	$\delta_{H,4}$ ppm, J: Hz	δ_H (3) ppm, J: Hz
1	36,7	36,8	2,50 m	
2	29,3	31,3	1,78 m	
3	77,0	78,9		3,56 sextet (7,0)
4	40,3	39,3	2,34 m	
5	100,5	140,3		
6	121,1	121,1		5,38 d (5,0)
7	33,4	31,4	2,08 m	
8	31,4	31,3	1,13 m	
9	49,6	49,6		
10	36,2	36,1		
11	20,6	20,5	1,50 m	

12	38,3	38,3	1,80 m	
13	42,1	41,8		0,69 s
14	56,2	55,4		
15	23,9	25,5	1,80 m	
16	28,7	29,2	1,36 m	
17	55,5	56,2		
18	11,7	11,7		
19	19,1	19,0		
20	36,2	35,4	2,34 m	0,93 d (6,5)
21	18,6	18,5		
22	35,5	33,3	1,10 m	
23	25,5	27,7	1,80 m	
24	44,6	45,1	1,55 m	
25	27,8	28,7		0,79 m
26	19,6	19,6		
27	18,9	18,9		
28	22,6	22,5	1,42 m	0,87 m
29	11,6	11,7		
1'	100,8	100,8		4,13 d (8,0)
2'	76,7	76,7		3,45 m
3'	73,5	73,4		3,24 m
4'	70,0	70,0		3,31 m
5'	76,7	76,6		3,47 m
6'	61,1	61,0		3,76 d (12,0)

Ghi chú: δ_H đo trong CDCl₃ ở 300 MHz, δ_C đo trong CDCl₃ ở 100 MHz của chất daucosterol ¹⁵



Hình 1: Cấu trúc hóa học của các hợp chất

● Nghiên cứu - Kỹ thuật

Bàn luận và xác định hợp chất

Hợp chất 1: Thu được dưới dạng bột vô định hình, màu vàng. Phổ $^1\text{H-NMR}$ xuất hiện tín hiệu proton của 4 nhóm oxymethin tại δH 3,83 (br s), 4,06 (s), 4,08 (br s) và 5,46 (s); 2 nhóm oxymethylen tại δH 4,58 (d, $J = 12,5$ Hz) và 4,68 (d, $J = 12,5$ Hz); 4 nhóm methyl bậc ba tại δH 0,86 (s), 0,91 (s), 1,35 (s) và 1,47 (s); và 3 proton olefin tại δH 7,47 (s), 7,61 (s) và 6,49 (s) gợi ý sự có mặt của vòng furan thế β . Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ và phổ **DEPT** của 1 xuất hiện tín hiệu của 26 nguyên tử carbon trong đó có 11 carbon bậc bốn, 8 carbon methin, 3 carbon methylen và 4 carbon methyl. Những tín hiệu trên phổ **NMR** của hợp chất 1 gợi ý đây là một hợp chất có khung dạng limonoid. Vị trí của proton liên kết trực tiếp với carbon tương ứng được xác định bằng phổ **HSQC**. Cấu trúc của hợp chất 1 được khẳng định dựa trên kết quả phân tích phổ **HMBC**. Các tương tác **HMBC** giữa H-1 (δH 4,08) với C-3 (δC 169,83)/C-19 (89,31); tương tác giữa proton Ha-2 (δH 2,92)/Hb-2 (δH 2,78) với C-1 (δC 79,00)/C-3 (δC 169,83)/C-10 (δC 46,87) cho phép dự đoán trong hợp chất 1 có vòng ester nội phân tử tại C-3/C-19.

Các nguyên tử carbon của vòng epoxy-lacton cũng được xác định thông qua tương tác **HMBC** giữa H-15 (δH 4,06) với C-14 (δC 64,90)/C-16 (δC 166,59) và giữa H-17 (δH 5,46) với C-13 (δC 42,14)/C-14 (δC 64,90)/C-18 (δC 12,91). Tương tác giữa proton methyl H-18 (δH 0,86) với C-12 (δC 65,95)/C-13 (δC 42,14)/C-14 (δC 64,90)/C-17 (δC 78,63) cho thấy có nhóm hydroxy tại vị trí C-12. Tương tác **HMBC** giữa H-21 (δH 7,74) với C-20 (δC 119,74)/C-22 (δC 110,45)/C-23 (δC 142,93); tương tác giữa H-22 (δH 6,50) với C-20 (δC 119,74)/C-21 (δC 141,71)/C-23 (δC 142,93); tương tác giữa proton H-23 (δH 7,62) với C-20 (δC 119,74)/C-21 (δC 141,71)/C-22 (δC 110,45) khẳng định sự có mặt của một vòng furan. Vòng furan này được xác định liên kết với vòng epoxy-lacton tại vị trí C-17 thông qua các tương tác **HMBC** giữa H-17 (δH 5,46) với C-20 (δC 119,74)/C-21 (δC 141,71)/C-22 (δC 110,45).

Kết hợp so sánh các dữ liệu phổ ^1H - và $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất 1 với hợp chất 12 α -hydroxyevodol trong tài liệu tham khảo^[2] cho thấy có sự phù hợp tại tất cả các vị trí tương ứng. Đặc biệt, cấu hình lập thể của H-12 được xác định là β thông qua việc so sánh độ chuyển dịch carbon và hằng số tương tác J với hợp chất 12 α -hydroxyevodol. Từ các phân tích trên, hợp chất 1 được xác định là 12 α -hydroxyevodol, đây là lần đầu tiên hợp chất này được phân lập từ chi *Morinda*

Hợp chất 2: Thu được dưới dạng chất kết tinh màu trắng. Phổ $^1\text{H-NMR}$ xuất hiện tín hiệu của 8 nhóm methyl, trong đó có 7 nhóm methyl bậc 3 tại δH 0,72 (3s), 0,87 (s), 1,01 (s), 1,00 (s), 1,18 (s), 1,05 (s) và 0,95 (s) và một nhóm methyl bậc 2 tại δH 0,88 (d, $J = 6,5$ Hz) đặc trưng cho một hợp chất có dạng triterpenoid. Trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ và **DEPT** xuất hiện tín hiệu của 30 nguyên tử carbon, trong đó có 7 carbon bậc bốn tại δC 212,82 (C-3), 41,88 (C-5), 37,21 (C-9), 39,42 (C-13), 38,07 (C-14), 29,75 (C-17), 27,92 (C-20); 5 nhóm methin tại C-4 (δC 57,94), C-8 (52,84), C-10 (59,21), C-12 (30,25), C-18 (42,58); 10 nhóm methylen tại δC 22,02 (C-1), 41,27 (C-2), 41,04 (C-6), 17,98 (C-7), 35,77 (C-11), 32,56 (C-15), 35,65 (C-16), 35,37 (C-19), 32,18 (C-21), 39,00 (C-22); 8 nhóm methyl tại δC 6,57 (C-23), 14,41 (C-24), 17,69 (C-25), 20,00 (C-26), 18,40 (C-27), 31,86 (C-28), 31,56 (C-29), 35,10 (C-30). Tín hiệu của nhóm carbonyl tại δC 212,82 (C-3) và một nhóm methyl bậc 2 tại δC 6,57 (C-23)/ δH 0,88 (d, $J = 7,0$ Hz) đặc trưng cho nhóm methyl liên kết với C-4 của khung friedelan. Từ các dữ kiện phổ nêu trên cho phép dự đoán hợp chất 2 là friedelan-3-on. So sánh các dữ kiện phổ của hợp chất 2 với hợp chất friedelan-3-on^[4] thấy hoàn toàn trùng khớp. Như vậy, hợp chất 2 được khẳng định là **friedelan-3-on**, một triterpenoid lần đầu tiên phân lập được từ chi *Morinda*.

Hợp chất 3: Phản ứng với thuốc thử H_2SO_4 10 %/EtOH cho màu hồng tươi rồi chuyển xanh tím dần chứng tỏ hợp chất 3 thuộc nhóm sterol. Phổ **IR** xuất hiện đỉnh hấp thụ cực đại ở ν_{max} 3430 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm O-H; đỉnh ở ν_{max} 2938 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-H; đỉnh ở ν_{max} 1635 đặc trưng cho liên kết $>\text{C}=\text{C}$; đỉnh ở ν_{max} 1077, 1021 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-O-C. Phổ khối **ESI-MS** của hợp chất cho pic ion phân tử ở m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ = 599 tương ứng với khối lượng phân tử $M = 576$. Điều này phù hợp với khối lượng và công thức phân tử của hợp chất 3. Một khác phổ $^1\text{H-NMR}$ có các tín hiệu đặc trưng cho hợp phần β -D-glucosid như: gồm 8 tín hiệu đặc trưng cho 8 nguyên tử hydro, trong đó tín hiệu ở 3,24 ppm (m, 2H) đặc trưng cho H-3', tín hiệu ở 3,45-3,47 (m, 2H) đặc trưng cho H-2', H-5'. Đối với hợp phần β -sitosterol: gồm 20 tín hiệu đặc trưng cho 20 nguyên tử hydro, trong đó tín hiệu ở 0,69 (s, 3H) đặc trưng cho H-13, tín hiệu ở 0,79-0,87 (m, 9H) đặc trưng cho 3 nhóm CH_3 tại vị trí 25 và 28. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất 3 xuất hiện 35 tín hiệu carbon, với 29 tín hiệu thuộc khung sterol và 6 tín hiệu của một đường glucose, các tín hiệu đặc trưng như tín hiệu tại 140,1 và 121,8 ppm

● Nghiên cứu - Kỹ thuật

thuộc về liên kết đôi tại vị trí C₆ và C₆, tín hiệu tại 100,7 ppm là carbon anomeric của đường. Từ các kết quả nêu trên đối chiếu với dữ liệu phổ đã công bố^[9] hợp chất 3 được xác định là: *sitosterol-3-O-β-D-glucopyranosid* (hay còn gọi là *daucosterol*).

Kết luận

Đã sử dụng phương pháp ngâm chiết với dung môi EtOH 40% và bằng phương pháp sắc ký cột phân lập được 3 hợp chất từ rễ cây ba kích trồng ở huyện Ba Chẽ, tỉnh Quảng Ninh. Xác định cấu trúc các hợp chất phân lập được thông qua kết quả đo nhiệt độ nóng chảy, góc quay cực riêng, phổ tử ngoại- khả kiến, phổ khối, phổ cộng hưởng từ hạt nhân và so sánh với các dữ liệu công bố của các hợp chất liên quan, đã xác định được cấu trúc 3 hợp chất phân lập đó là: 12 α -hydroxyevodol, friedelan-3-on, daucosterol. Trong đó hai hợp chất: 12 α -hydroxyevodol, friedelan-3-on lần đầu tiên được phân lập từ rễ cây ba kích (*Morinda officinalis* How.).

Tài liệu tham khảo

1. Đỗ Huy Bích, Đặng Quang Chung và CS. (2004), *Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam*, tập II,

NXB Khoa học và kỹ thuật Hà Nội, tr. 383-386.

2. Đỗ Tất Lợi (2004), *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học, Hà Nội, tr. 303-304.

3. Atta-ur-rahman (2007), *Studies in Natural products chemistry*, Elsevier, 36-38.

4. Hisham A., Kumar G. J., Fujimoto Y., Hara N. (1995), "Salacianone and salacianol two terpenes from *Salacia beddomei*", *Phytochemistry*, 40, 1227-1231.

5. Parwal A., Mohd A., Maheesh P. S., Humaira F. and Hamid N. K. (2010), "Phytochemical investigation of fruits of *Corylus colurna* Linn", *Journal of Phytology*, 2(3), 89-100.

6. Shin Ji-Sun, et al. (2013), "Monotropein isolated from the roots of *Morinda officinalis* ameliorates proinflammatory mediators in RAW 264.7 macrophages and dextran sulfate sodium (DSS) - induced colitis via NF- κ B inactivation", *Food and Chemical Toxicology*, 53, 263-271.

7. Zhang Hai-Long et al. (2010), "Chemical constituents of *Morinda officinalis* How.", *Chinese Journal of Natural Medicines*, 8(3), 1-4.

8. Yang X., Zhang Y. H., Ding C. F., Yan Z. Z., Du J. (2006), "Extract from *Morinda officinalis* against oxidative injury of function to human sperm membrane", *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi*, 31(19), 1614-1617.

(Ngày nhận bài: 01/06/2016 - Ngày duyệt đăng: 01/09/2016)

Hài kim Lai Châu *Paphiopedilum villosum* (Lindley) Stein var. *laichaunum* Hai & Tuan, var. n. - một thứ mới của loài *Paphiopedilum villosum* (Lindley) Stein ở Việt Nam

Nguyễn Hoàng Tuấn¹, Nguyễn Sơn Hải²

¹Trường Đại học Dược Hà Nội

²Đài Phát thanh và Truyền hình tỉnh Phú Thọ

*E-mail: tuand150@yahoo.com

Summary

A new variety of *Paphiopedilum villosum* (Lindley) Stein was revealed on a survey on medicine plant resources of Lai Chau province. The variety was identified for the first time in Viet Nam, differing from the other related varieties of the species *Paphiopedilum villosum* (Lindley) Stein's native to Vietnam. Combination of its all botanic characters gave convincing evidences to that the plant sample of *Paphiopedilum villosum* (Lindley) Stein in question is a new variety of this species to the Vietnamese flora. As thus, the variety was proposed the name "Hài kim lai châu" - *Paphiopedilum villosum* (Lindley) Stein var. *laichaunum* Hai & Tuan, var. n..

Keywords: Hài kim Lai Châu, Orchidaceae, *Paphiopedilum villosum* var. *laichaunum*, a new variety.