

## NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC CÂY DÂY RƠM *TETRASTIGMA ERUBESCENS* PLANCH.

Phạm Hải Yến<sup>1</sup>, Hoàng Lê Tuấn Anh<sup>1</sup>, Nguyễn Thế Cường<sup>2</sup>, Dương Thị Dung<sup>1</sup>, Châu Văn Minh<sup>1</sup>,  
Đan Thị Thúy Hằng<sup>1</sup>, Dương Thị Hải Yến<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Cúc<sup>1</sup>, Nguyễn Xuân Nhiệm<sup>1</sup>, Phan Văn Kiệm<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Viện Hóa sinh biển, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 10-01-2012

### Abstract

From the methanol extract of *Tetragium erubescens* Planch. eight compounds: methyl 3,6-anhydro-2-deoxy- $\beta$ -D-furanoside (1),  $\beta$ -sitosterol (2), stigmasterol (3), daucosterol (4), (-)-lyoniresinol 3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glucopyranoside (5), N-benzoyl-2-aminoethyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (6), benzylalcoholglucoside (7), and 2-(1,2-dihydroxyethyl) furan (8) were isolated by various chromatography methods. Their chemical structures were elucidated by ESI-MS, HR-ESI-MS, 1D, 2D NMR experiments and in comparison with previous reported data. Among them, methyl 3,6-anhydro-2-deoxy- $\beta$ -D-furanoside (1) and N-benzoyl-2-aminoethyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (6) were isolated for the first time from nature.

**Keyword:** *Tetragium erubescens*.

### 1. MỞ ĐẦU

Cây dây rơm - *Tetragium erubescens* Planch. thuộc họ Nho - Vitaceae. Ở Việt Nam chi này có 41 loài, đây là những loài cây đặc hữu của vùng Đông Dương, chúng thường mọc hoang ở đồi núi, nơi có những lùm cây rậm rạp [1]. Dây rơm có vị hơi ngọt, tính mát, không độc, có tác dụng thanh tân, giải khát, trừ phong nhiệt, nhuận táo, hạ đờm, làm thuốc trị ban, sốt, bỏ gân cốt, đau dạ dày, cao huyết áp...

Cho đến nay chưa có công bố nào về thành phần hóa học của loài này. Năm 1998, Yang D. và cộng sự đã công bố kết quả phân lập được 3 hợp chất từ dịch chiết etanol của cây *T. hemsleyanum* là 6'-O-benzoyldaucosterol, daucosterol và  $\beta$ -sitosterol [2].

Năm 1999, Liu D. và cộng sự đã phân lập được 4 hợp chất từ loài *Tetragium hemsleyanum*, đó là taraxerone, taraxerol,  $\beta$ -sitosterol và ergosterol [3]. Năm 2003, Liu D. và cộng sự đã phát hiện được 10 hợp chất  $\beta$ -sitosterol, palmitic axit, pentacosane, daucosterol, reveratrol, gallic axit, etyl gallate, catechin, 7-O-galloylcatechin và 3,3'-demetoxyl allagic axit-4-O- $\beta$ -D-glucopyranoside từ loài *T. hypoglaucom* [4].

Các nghiên cứu về loài *Tetragium erubescens* mới chỉ tập trung vào khía cạnh nhận biết, liệt kê, mô tả hoặc tổng kết kinh nghiệm sử dụng trong dân gian mà chưa có các nghiên cứu về cả hóa học và hoạt tính sinh học.

Bài báo này thông báo việc phân lập và xác định cấu trúc hóa học của 8 hợp chất chính từ cây dây

rơm (*Tetragium erubescens* Planch.). Cấu trúc hóa học của chúng được xác định bằng các phương pháp phổ.

### 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 2.1. Mẫu thực vật

Mẫu cây Dây rơm (*Tetragium erubescens* Planch.) thu tại vườn Quốc gia Bạch Mã vào tháng 8 năm 2010 và được ThS. Nguyễn Thế Cường, Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật giám định. Mẫu tiêu bản lưu giữ tại Viện Hóa sinh biển, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

#### 2.2. Hóa chất thiết bị

**Sắc ký lớp mỏng (TLC):** Sắc ký lớp mỏng được thực hiện trên bản mỏng trắng sẵn DC-Alufolien 60 F254 (Merck 1,05715), RP18 F254s (Merck). Phát hiện chất bằng đèn tử ngoại ở hai bước sóng 254 nm và 368 nm hoặc dùng thuốc thử là dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% được phun đều lên bản mỏng, sấy khô rồi hơ nóng từ từ đến khi hiện màu.

**Sắc ký cột (CC):** Sắc ký cột được tiến hành với chất hấp phụ là Silica gel pha thường và pha đảo. Silica gel pha thường có cỡ hạt là 0,040-0,063 mm (240-430 mesh). Silica gel pha đảo ODS hoặc YMC (30-50  $\mu$ m, FujiSilisa Chemical Ltd.).

**Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR):** Được đo trên máy Bruker AM500 của Viện Hóa học, Viện

Khoa học và Công nghệ Việt Nam (KH&CNVN).

**Phổ khối lượng (ESI-MS):** Được đo trên máy LC-MSD Agilent 1200 Series (USA) của Viện Hóa học các Hợp chất Thiên nhiên, Viện KH&CNVN. Phổ khối lượng phân giải cao HRESIMS đo trên thiết bị Waters Q/TOF premier của Viện Hóa học, Viện KH&CNVN.

### 2.3. Phân lập các chất

Thân và lá cây dây rôm được phơi khô, nghiền thành bột (1,5 kg), ngâm chiết với metanol ba lần, thu được 45 g cặn chiết metanol.

Cặn metanol được hòa tan vào 2 lít nước cất và chiết lần lượt bằng hexan và clorofoc. Sau khi đuổi dung môi dưới áp suất thấp thu được cặn hexan (10,0 g), clorofoc (25,0 g) và nước (10,0 g).

Cặn clorofoc được tẩm vào 50 g silicagel, cô đuổi dung môi cho đến khi thu được bột tơi, khô. Tiến hành sắc ký cột nhờ silicagel pha thường cỡ hạt 230-400 mesh (0,04-0,063 mm), rửa giải bằng hệ dung môi clorofoc: metanol với độ phân cực tăng dần (từ 50:1-5:1, v/v) thu được 5 phân đoạn chính là F1 (6,0 g), F2 (2,5 g), F3 (8,5 g), F4 (2,0 g) và F5 (6,0 g). Phân đoạn F1 (6,0 g) được tiến hành sắc ký cột silicagel với hệ dung môi rửa giải là *n*-hexan: etyl axetat (6:1, v/v) thu được hợp chất **2** (21 mg). Phân đoạn F3 (8,5 g) được tiếp tục phân lập bằng sắc ký cột silicagel với hệ dung môi rửa giải là clorofoc:metanol:nước (90:10:1, v/v/v) thu được 4 phân đoạn F3A (2,5 g), F3B (1,4 g), F3C (2,0 g) và F3D (2,6 g). Phân đoạn F3A (2,5 g) được phân lập bằng cột pha đảo YMC RP 18 với hệ dung môi axeton:nước (8:3, v/v) thu được hợp chất **3** (35 mg). Phân đoạn F3B (1,4 g) được chạy sắc ký cột sử dụng hệ dung môi clorofoc:axeton (4:1, v/v) thu được hợp chất **4** (80 mg). Phân đoạn F3C (2,0 g) tiếp tục được phân lập bằng sắc ký cột pha đảo YMC RP 18 với hệ dung môi metanol/nước (8:2, v/v) thu được 2 chất là **5** (50 mg) và **6** (37 mg). Hợp chất **7** (20 mg) thu được từ phân đoạn F3D (2,6 g) sau khi tiến hành sắc ký cột pha đảo YMC RP 18 với hệ dung môi metanol:nước (3:2, v/v). Phân đoạn F4 (2,0 g) được tiến hành sắc ký cột silicagel với hệ dung môi metanol/nước (7:3, v/v) thu được hợp chất **8** (15 mg). Phân đoạn F5 (6,0 g) được tiến hành sắc ký cột silicagel với hệ dung môi metanol/nước (2:1, v/v) thu được hợp chất **1** (320 mg).

**Metyl 3,6-anhydro-2-deoxy- $\beta$ -D-furanoside (1):** Bột vô định hình có màu trắng ngà. Độ quay cực:  $[\alpha]_D^{25}$ : -82 (MeOH, c: 1,0).  $R_f$  = 0,45 (TLC, silica gel, cloroform:metanol tỷ lệ 6:1);

ESI-MS  $m/z$ : 183  $[M+Na]^+$ , 159  $[M-H]^-$

HRESI-MS  $m/z$ : 183,06300  $[M+Na]^+$ , tính toán lý thuyết cho công thức  $C_7H_{12}O_4Na$ : 183,06333 (sai khác 1,8 ppm), công thức phân tử  $C_7H_{12}O_4$ .

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ) và  $^{13}C$ -NMR (125

MHz,  $CDCl_3$ ), xem bảng 1.

**$\beta$ -Sitosterol (2):** tinh thể hình kim màu trắng, nhiệt độ nóng chảy 136-138°C

ESI-MS  $m/z$  415  $[M+H]^+$ , công thức phân tử  $C_{29}H_{50}O$  ( $M = 414$ ).

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 3,54 (m, H-3), 5,37 (br d,  $J = 4,5$  Hz, H-6), 0,68 (3H, s, H-18), 1,01 (3H, s, H-19), 0,92 (3H, d,  $J = 6,5$  Hz, H-21), 0,83 (3H, d,  $J = 7,3$  Hz, H-26), 0,81 (3H, d,  $J = 6,8$  Hz, H-27) và 0,84 (3H, t,  $J = 7,5$  Hz, H-29).

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 37,67 (C-1), 32,05 (C-2), 72,19 (C-13), 42,70 (C-4), 141,17 (C-5), 122,1 (C-6), 32,32 (C-7), 32,09 (C-8), 50,55 (C-9), 36,91 (C-10), 21,49 (C-11), 40,19 (C-12), 42,73 (C-13), 57,18 (C-14), 24,71 (C-15), 28,65 (C-16), 56,48 (C-17), 12,26 (C-18), 19,79 (C-19), 36,55 (C-20), 19,18 (C-21), 34,36 (C-22), 26,51 (C-23), 46,25 (C-24), 29,57 (C-25), 20,24 (C-26), 19,44 (C-27), 23,48 (C-28) và 12,39 (C-29).

**Stigmasterol (3):** Tinh thể màu trắng, nhiệt độ nóng chảy 155-157°C.

ESI-MS  $m/z$  413  $[M+H]^+$ , công thức phân tử  $C_{29}H_{48}O$  ( $M = 412$ ).

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 3,53 (m, H-3), 5,37 (br d,  $J = 4,5$  Hz, H-6), 0,70 (3H, s, H-18), 1,02 (3H, s, H-19), 0,92 (3H, d,  $J = 6,6$  Hz, H-21), 5,15 (1H, dd,  $J = 3,5, 15,5$  Hz, H-22), 5,02 (1H, dd,  $J = 3,5, 15,5$  Hz, H-23), 0,83 (3H, d,  $J = 7,3$  Hz, H-26), 0,81 (3H, d,  $J = 6,8$  Hz, H-27) và 0,84 (3H, t,  $J = 7,5$  Hz, H-29).

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 37,31 (C-1), 31,69 (C-2), 71,81 (C-13), 42,53 (C-4), 140,80 (C-5), 121,61 (C-6), 31,94 (C-7), 32,09 (C-8), 50,20 (C-9), 36,56 (C-10), 21,11 (C-11), 39,74 (C-12), 42,35 (C-13), 56,91 (C-14), 24,39 (C-15), 28,96 (C-16), 56,06 (C-17), 12,07 (C-18), 19,42 (C-19), 40,59 (C-20), 21,11 (C-21), 138,40 (C-22), 129,30 (C-23), 51,29 (C-24), 31,94 (C-25), 21,26 (C-26), 19,02 (C-27), 25,44 (C-28) và 12,27 (C-29).

**Daucosterol (4):** Tinh thể màu trắng, nhiệt độ nóng chảy 283-286°C. ESI-MS  $m/z$  577  $[M+H]^+$ , công thức phân tử  $C_{35}H_{60}O_6$  ( $M = 576$ ).

$^1H$ -NMR (500 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm): 3,43 (1H, m, H-3), 5,32 (1H, s, H-6), 0,68 (3H, s, H-18), 1,00 (3H, s, H-19), 0,93 (3H, d,  $J = 6,5$  Hz, H-21), 0,84 (3H, t,  $J = 7,6$  Hz, H-26), 0,81 (3H, d,  $J = 6,8$  Hz, H-27), 0,83 (3H, d,  $J = 7,3$  Hz, H-29), 4,22 (1H, d,  $J = 8,0$  Hz, H-1'), 2,90 (m, H-2'), 3,12 (m, H-3'), 3,02 (m, H-4'), 3,07 (m, H-5'), 3,40 (m, H<sub>a</sub>-6') và 3,64 (dd,  $J = 6,0, 10,0$  Hz, H<sub>b</sub>-6').

$^{13}C$ -NMR (125 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm): 36,8 (C-1), 29,3 (C-2), 76,9 (C-3), 38,3 (C-4), 140,4 (C-5), 121,1 (C-6), 31,4 (C-7), 31,3 (C-8), 49,6 (C-9), 36,2 (C-10), 20,6 (C-11), 39,0 (C-12), 41,8 (C-13), 56,2 (C-14), 23,8 (C-15), 27,7 (C-16), 55,4 (C-17), 11,6 (C-18), 18,9 (C-19), 35,4 (C-20), 18,6 (C-21), 33,3

(C-22), 25,5 (C-23), 45,1 (C-24), 28,7 (C-25), 19,7 (C-26), 19,1 (C-27), 22,6 (C-28), 11,7 (C-29), 100,8 (C-1'), 73,4 (C-2'), 76,8 (C-3'), 70,1 (C-4'), 76,7 (C-5') và 61,1 (C-6').

**(-)-Lyoniresinol 3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glucopyranoside (5):** Bột màu trắng, nhiệt độ nóng chảy 178-180°C, độ quay cực  $[\alpha]_D^{26}$  -144,8 (c, 0,42 trong MeOH). ESI-MS  $m/z$  583  $[M+H]^+$ , công thức phân tử  $C_{28}H_{38}O_{13}$  (M = 582).

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  (ppm): 2,69 (2H, m, H-1), 1,71 (1H, m, H-2), 3,63 (2H, m,  $H_{\alpha-2}$ ), 2,14 (1H, m, H-3), 3,62 (1H, m,  $H_{\alpha-3\alpha}$ ), 3,90 (1H, m,  $H_{\beta-3\alpha}$ ), 4,24 (1H, d,  $J = 6,5$  Hz, H-4), 6,59 (1H, s, H-8), 6,34 (1H, s, H-2'), 6,34 (1H, s, H-6'), 4,15 (1H, d,  $J = 7,5$  Hz, H-1"), 3,25 (1H, m, H-2"), 3,19 (1H, m, H-3"), 3,33 (1H, m, H-4"), 3,32 (1H, m, H-5"), 3,83 (1H, dd,  $J = 12,0, 2,5$  Hz,  $H_{\alpha-6}$ ) và 3,71 (1H, dd,  $J = 12,0, 5,0$  Hz,  $H_{\beta-6}$ ).

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  (ppm): 33,82 (C-1), 41,23 (C-2), 66,20 (C-2 $\alpha$ ), 46,57 (C-3), 71,97 (C-3 $\alpha$ ), 43,22 (C-4), 147,52 (C-5), 138,87 (C-6), 148,66 (C-7), 107,76 (C-8), 130,19 (C-9), 126,22 (C-10), 139,45 (C-1'), 107,07 (C-2'), 148,98 (C-3'), 134,57 (C-4'), 148,98 (C-5'), 107,07 (C-6'), 104,24 (C-1"), 75,05 (C-2"), 77,97 (C-3"), 71,54 (C-4"), 78,16 (C-5") và 62,68 (C-6").

**N-Benzoyl-2-aminoethyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (6):** Chất dạng dầu không màu. ESI-MS  $m/z$  328  $[M+H]^+$ , HR-ESI-MS  $m/z$ : 350,125155  $[M+Na]^+$ , công thức phân tử  $C_{15}H_{21}NO_7$  (M = 327).

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 3,70 (1H, m,  $H_{\alpha-2}$ ), 3,58 (1H, m,  $H_{\beta-2}$ ), 4,34 (1H, d,  $J = 8,0$  Hz, H-1'), 3,22 (1H, m, H-2'), 3,38 (1H, m, H-3'), 3,32 (1H, m, H-4'), 3,32 (1H, m, H-5'), 3,88 (1H, dd,  $J = 2,5, 12,0$  Hz,  $H_{\alpha-6'}$ ), 3,68 (1H, dd,  $J = 5,0, 12,0$  Hz,  $H_{\beta-6'}$ ), 7,85 (2H, dd,  $J = 8,0, 2,0$  Hz, H-2", H-6"), 7,48 (2H, dd,  $J = 8,0, 2,0$  Hz, H-3", H-5") và 7,56 (1H, dd,  $J = 8,0, 2,0$  Hz, H-4").

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 69,51 (C-1), 41,16 (C-2), 104,54 (C-1'), 75,09 (C-2'), 77,95 (C-3'), 71,58 (C-4'), 78,01 (C-5'), 62,66 (C-6'), 135,67 (C-1"), 128,34 (C-2", C-6"), 129,53 (C-3", C-6"), 132,66 (C-4") và 170,45 (C-7").

**Benzylalcoholglucoside (7):** Tinh thể màu trắng, nhiệt độ nóng chảy 121-122°C. ESI-MS  $m/z$  271  $[M+H]^+$ , công thức phân tử  $C_{13}H_{18}O_6$  (M = 270).

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  (ppm): 7,44 (2H, m, H-2, H-6), 7,36 (2H, m, H-3, H-5), 7,30 (1H, m, H-4), 4,96 (1H, d,  $J = 12,0$  Hz,  $H_{\alpha-7}$ ), 4,70 (1H, d,  $J = 12,0$  Hz,  $H_{\beta-7}$ ), 4,38 (1H, d,  $J = 7,5$  Hz, H-1'), 3,28 (1H, m, H-2'), 3,29 (1H, m, H-3'), 3,32 (1H, m, H-4'), 3,36 (1H, m, H-5'), 3,93 (1H, dd,  $J = 2,0, 12,0$  Hz,  $H_{\alpha-6}$ ) và 3,72 (1H, dd,  $J = 5,5, 12,0$  Hz,  $H_{\beta-6}$ ).

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  (ppm): 139,09 (C-1), 129,19 (C-2), 129,27 (C-3), 28,68 (C-4), 129,27 (C-5), 129,19 (C-6), 71,73 (C-7), 103,31 (C-

1'), 75,15 (C-2'), 78,12 (C-3'), 71,75 (C-4'), 78,03 (C-5'), 62,84 (C-6').

**2-(1,2-Dihydroxyletyl)furan (8):** Chất dạng dầu, không màu, độ quay cực  $[\alpha]_D +36,4$  (c, 1,2 trong  $CHCl_3$ ). ESI-MS  $m/z$  129  $[M+H]^+$ , công thức phân tử  $C_6H_8O_3$  (M = 128).

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  (ppm): 6,34 (1H, d,  $J = 3,0$  Hz, H-3), 6,39 (1H, dd,  $J = 2,0, 3,0$  Hz, H-4), 7,47 (1H, dd,  $J = 1,0, 2,0$  Hz, H-5), 4,70 (1H, t,  $J = 7,0$  Hz, H-1') và 3,79 (2H, dd,  $J = 7,0, 9,5$  Hz, H-2').

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  (ppm): 156,17 (C-2), 107,64 (C-3), 111,13 (C-4), 143,17 (C-5), 69,50 (C-1') và 65,74 (C-2').

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

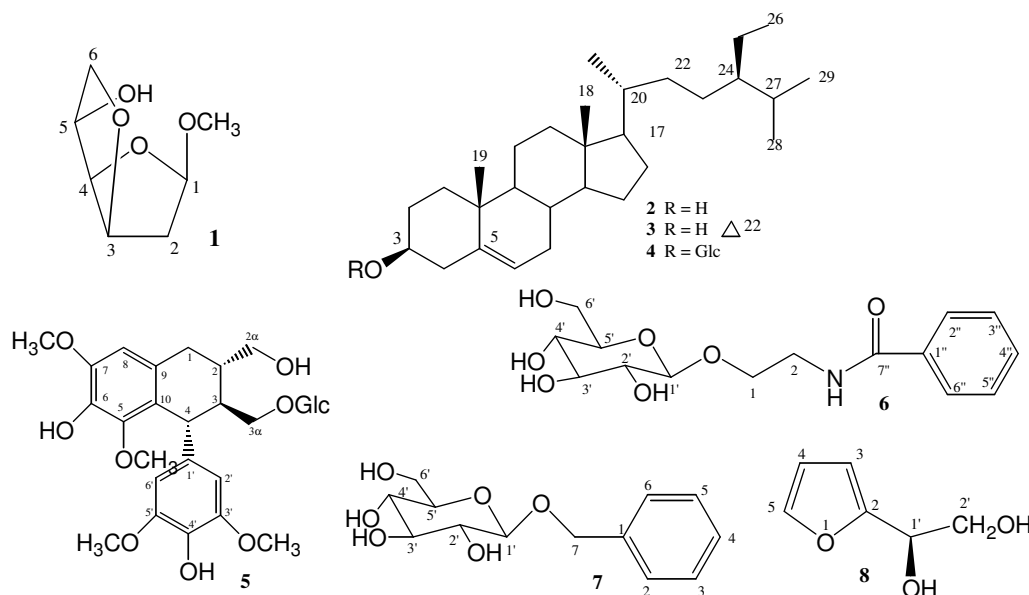
Hợp chất **1** phân lập được dưới dạng chất bột vô định hình có màu trắng ngà. Độ quay cực  $[\alpha]_D^{25} = -82$  (MeOH, c: 1,0). Công thức phân tử được xác định là  $C_7H_{12}O_4$  (M = 160) bằng phổ khối lượng (ESI-MS) với sự xuất hiện pic ion tại  $m/z$  183  $[M+Na]^+$ , 159  $[M-H]$  và phổ khối lượng phân giải cao (HR-ESI-MS) tại  $m/z$  183,06300  $[M+Na]^+$ . Tính toán lý thuyết cho công thức  $C_7H_{12}O_4Na$ : 183,06333.

Phổ  $^1H$ -NMR của **1** xuất hiện tín hiệu doublet doublet tại  $\delta$  5,16 (1H,  $J = 4,0, 2,5$  Hz) đặc trưng cho một nhóm oximetin. Ngoài ra còn có ba tín hiệu của nhóm oximetin khác tại  $\delta$  4,68 (1H, ddd,  $J = 6,0, 4,0, 2,0$  Hz), 4,71 (1H, t,  $J = 6,0$  Hz) và 4,20 (1H, m) và một nhóm oximetilen được xác định bởi hai tín hiệu tại  $\delta$  3,76 (1H, dd,  $J = 5,0, 9,5$  Hz) và 3,86 (1H, dd,  $J = 5,0, 9,5$  Hz). Sự xuất hiện tín hiệu  $\delta$  3,47 (3H, s) khẳng định có sự xuất hiện một nhóm metoxi.

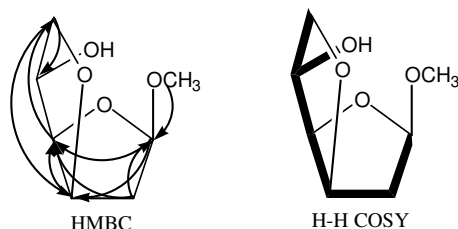
Phổ  $^{13}C$ -NMR xuất hiện các tín hiệu của 7 cacbon, trong đó nhóm oximetin (-O-CH-O-) tại  $\delta$  107,69 (C-1), một nhóm metilen (-CH<sub>2</sub>-) tại  $\delta$  40,28 (C-2), một nhóm dioximetilen (-O-CH<sub>2</sub>-O-) tại  $\delta$  73,57 (C-6) và ba nhóm oximetin (-CH-O-) tại  $\delta$  81,80 (C-3), 84,70 (C-4), 71,35 (C-5). Nhóm metoxi được xác định tại  $\delta$  56,03.

Phổ HSQC và phổ DEPT xác định 4 cacbon bậc 3 (CH), hai nhóm cacbon bậc 2 (CH<sub>2</sub>) và 1 nhóm cacbon bậc 1 (CH<sub>3</sub>). So sánh các giá trị phổ của **1** với các giá trị phổ tương ứng của của hợp chất methyl 3,6-anhydro-2-deoxy- $\beta$ -D-furanosid [12] có thể thấy các vị trí đều trùng khớp.

Các giá trị độ dịch chuyển hoá học của **1** còn được xác định thông qua các tương tác H-C trên phổ HSQC, phổ HMBC và tương tác H-H trên phổ COSY. Chi tiết các tương tác này được nêu ra trên hình 2. Đáng chú ý là các tương tác COSY giữa H-1 ( $\delta$  5,16) với H-2 ( $\delta$  2,20), H-2 ( $\delta$  2,20) với H-1 ( $\delta$  5,16)/H-3 ( $\delta$  4,58), H-3 ( $\delta$  4,58) với H-4 ( $\delta$  4,71), H-4 ( $\delta$  4,71) với H-5 ( $\delta$  4,20), cùng với tương tác



Hình 1: Cấu trúc hóa học của các hợp chất 1-8



Hình 2: Các tương tác HMBC và H-H COSY của 1

Bảng 1: Số liệu phổ NMR của 1 và của metyl 3,6-anhydro-2-deoxy- $\beta$ -D-furanosid

C	$\delta_c^*$	$\delta_c^{a,b}$	$\delta_H^{a,c}$ (ppm, J, Hz)	HMBC (H $\rightarrow$ C)	COSY (H $\rightarrow$ H)
1	107,4	107,69	5,16 dd (4,0, 2,5)	4, 3	2
2	40,1	40,28	2,20 m	4, 3 1	1, 3
3	81,6	81,80	4,58 ddd (6,0, 4,0, 2,0)	4	2, 4
4	84,5	84,70	4,71 t (6,0)	1, 6	3, 5
5	71,2	71,35	4,20 m		4, 5-OH, 6
6	73,2	73,57	3,76 dd (5,5, 9,5) 3,86 dd (5,0, 9,5)	3, 4, 5	5
7	56,1	56,03	3,47 s (3H)	1	
5-OH			2,94 d (10,0)		5

$\delta_c^*$ : Metyl 3,6-anhydro-2-deoxy- $\beta$ -D-furanoside đo trong D<sub>2</sub>O [12], <sup>a</sup>đo trong CDCl<sub>3</sub>, <sup>b</sup>125 MHz, <sup>c</sup>500 MHz.

HMBC giữa H-1 ( $\delta$  5,16) với các cacbon C-3 ( $\delta$  81,80)/C-4 ( $\delta$  84,70) gợi ý cho có sự xuất hiện của 1 vòng furano. Bên cạnh đó, tương tác COSY của H-4 ( $\delta$  4,71) với H-3 ( $\delta$  4,58)/H-5 ( $\delta$  4,20), của H-5 ( $\delta$  4,20) với H-4 ( $\delta$  4,71)/H-6 ( $\delta$  3,76/3,86)/H-5-OH (2,94), và tương tác HMBC của H-4 ( $\delta$  4,71) với C-6 ( $\delta$  73,57), H-6 ( $\delta$  3,86) với C-3 ( $\delta$  81,80)/C-4 ( $\delta$  84,70)/C-5 ( $\delta$  71,35) gợi ý có sự xuất hiện của 1 vòng furano thứ 2. Mặt khác, nhóm metoxi được

khẳng định dính vào vị trí cacbon C-1 thông qua tương tác của H-7 ( $\delta$  3,47) với C-1 ( $\delta$  107,69) và nhóm hydroxyl (OH) dính vào vị trí cacbon C-5 thông qua tương tác của H-5-OH ( $\delta$  2,94) với C-5 ( $\delta$  71,35). Từ những kết quả nêu trên, một lần nữa khẳng định được cấu trúc của 1 là metyl 3,6-anhydro-2-deoxy- $\beta$ -D-furanosid, hợp chất đã được tổng hợp [12], tuy nhiên đây là lần đầu tiên được phát hiện từ thiên nhiên.

Các hợp chất **2-8** được xác định là  $\beta$ -sitosterol (**2**) [5], stigmasterol (**3**) [6], daucosterol (**4**) [7], (-)-lyoniresinol 3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glucopyranosid (**5**) [8], N-benzoyl-2-aminoethyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (**6**) [9], benzylancolglucosid (**7**) [10] và 2-(1,2-dihydroxyethyl) furan (**8**) [11] bằng cách so sánh dữ kiện phổ và các hằng số vật lý với các hợp chất đã được công bố. Trong đó, hợp chất **1** và **6** lần đầu tiên được phân lập từ thiên nhiên.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Hoàng Hộ. *Cây cỏ Việt Nam*, Nxb. Trẻ, tập 2 (Tr. 454) (2003).
2. D. Yang, H. Liu, X. Li, X. Huang, J. Qin. *Chemical constituents of Tetrastigma hemsleyanum Diels. et Gilg*, *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi*, **23(7)**, 419-21, 447-8 (1998).
3. D. Liu, J. Yang. *A study on chemical components of Tetrastigma hemsleyanum Diels et Gilg*. Native to China, *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi.*, **24(10)**, 611-2, 638 (1999).
4. D. Liu, J. Jian-Hua, Y. Jun-Shan. *Studies on chemical constituents from Tetrastigma hypoglucum*, *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi*, **34(1)**, 4-6 (2003).
5. J. L. Goad and T. Akihisa. *Analysis of sterols*, Blackie Academic and Professional Pub., First edition, 378 (1997).
6. K. Darong, W. Juraithip, D. Wanchai. *Biosynthesis of  $\beta$ -sitosterol and stigmasterol proceeds exclusively via the mevalonate pathway in cell suspension culture of Croton stellatopilosus*, *Tetrahedron Letters*, **49**, 4067-4072 (2009).
7. V. Laurence, L. Catherine, M. Georges, S. Thierry, A. H. Hamid. *Cytotoxic isoprenes and glycosides of long-chain fatty alcohols from Dimocarpus fumatus*, *Phytochemistry*, **50(1)**, 63-69 (1999).
8. A. Hans, L. Matthias, W. Reiner, G. Mahabir, and S. Pablo. *New lignan glucosides from Stemmadenia minima*, *Planta Med.*, **58**, 270-272 (1992).
9. P. Marco, A. Silvana, L. Francesco, B. Vincenzo, I. Barbara. *Nanostructured styrenic co-polymers containing glucopyranosidyl residues and their functionalization*, *Tetrahedron*, **65**, 5684-5692 (2009).
10. C. Matthias, E. Ralf and N. Adolf. *Chavicol  $\beta$ -D-Glucoside, aphenylpropanoid heteroside, benzyl- $\beta$ -D-glucoside and glycosidically bound volatiles from subspecies of Cedronella canariensis*, *Phytochemistry*, **40(1)**, 149-155 (1994).
11. L. Chunhua, B. Linquan and S. Yuemao. *Five unusual natural carbohydrates from Actinosynnema pretiosum*, *Chemistry of Natural Compounds*, **44(5)**, 594-597 (2008).
12. A. S. José and R. Emilio. *A convenient synthesis of 3,6-anhydro-2-deoxy-D-glucose [isoglucal] and some of its derivatives*, *J. Carbohydrate Chemistry*, **12(2)**, 237-246 (1993).

Liên hệ: **Phan Văn Kiệm**

Viện Hóa sinh biển

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: phankiem@vast.ac.vn.

ĐT: 0983555031