

PHÂN LẬP VÀ NHẬN DANH CẤU TRÚC HÓA HỌC CÁC HỢP CHẤT FLAVONOID GLYCOSIDE TỪ VỎ TRÁI CHÔM CHÔM (*NEPHELIUM LAPPACEUM* L.)

Hàng Thanh Thảo¹, Võ Thị Bé², Phùng Văn Trung³, Nguyễn Ngọc Hạnh^{3,*}

¹Đại học Cần Thơ

²Đại học Lạc Hồng

³Viện Công nghệ Hoá học, Viện KHCNVN, 1 Mạc Đĩnh Chi, Tp. Hồ Chí Minh

*Email: nnhanh@vast-hcm.ac.vn

Đến Tòa soạn: 15/6/2012; Chấp nhận đăng: 3/11/2012

TÓM TẮT

Kaempferol 7-O- α -L-rhamnopyranoside (1), Kaempferol 3-O- α -L-rhamnopyranoside (2) và Kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside 7-O- α -L-rhamnopyranoside (3) được cô lập từ cao ethyl acetate vỏ trái chôm chôm *Nephelium lappaceum* L. được thu hái ở Cần Thơ. Cấu trúc các hợp chất được xác định bằng các phương pháp phổ hiện đại NMR (1D and 2D – NMR) và so sánh với các tài liệu tham khảo.

Từ khóa: *Nephelium lappaceum*, Kaempferol 7-O- α -L-rhamnopyranoside, Kaempferol 3-O- α -L-rhamnopyranoside, Kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside 7-O- α -L-rhamnopyranoside.

1. MỞ ĐẦU

Chôm chôm (*Nephelium lappaceum* L.) còn gọi là rambutan, chle sao mao (campuchia); là loại cây gỗ nhỏ, được trồng nhiều ở miền Nam nước ta. Hạt đắng và gầy sây. Trái và vỏ trái được dùng chữa tiêu chảy, sốt, kiết lị [1 - 2]. Trong những năm gần đây, đã có nhiều nghiên cứu về thành phần hóa học và hoạt tính sinh học của chôm chôm ở Việt Nam và trên thế giới [2 - 9]; tuy nhiên, theo tìm hiểu của chúng tôi chưa thấy tài liệu nào nghiên cứu về thành phần hóa học của vỏ trái chôm chôm ở Việt Nam; trong bài báo này chúng tôi trình bày việc cô lập và nhận danh cấu trúc 3 hợp chất flavonoid glycoside từ cao ethyl acetate của vỏ trái chôm chôm.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Nguyên liệu

Vỏ trái chôm chôm được thu gom tại Cần Thơ vào tháng 6/2011; được rửa sạch phơi khô và cắt nhỏ.

2.2. Phương pháp xác định cấu trúc và chiết xuất

Điểm nóng chảy đo trên máy ELECTROTHERMAL 9100 (UK). Phổ 1D, 2D-NMR ghi trên máy BRUKER AVANCE (500 MHz). Phổ khối lượng đo trên hệ máy sắc kí lỏng ghép khối phổ AGILENT 1100 (LC/MS, MSD Ion Trap). Phổ hồng ngoại đo trên máy VECTOR 22, dùng viên nén KBr. Sắc kí lớp mỏng (TLC) thực hiện trên bản nhôm silica gel Merck-GF60F₂₅₄ trắng sẵn. Sắc kí cột trung áp dùng silica gel 60, Merck, đường kính hạt 0,040 - 0,063 mm. Vỏ trái chôm chôm khô (1,6 kg) được trích kiệt bằng siêu âm với ethanol 96 %. Sau khi thu hồi dung môi, được cao ethanol (276 g), cao này được chiết lỏng - lỏng lần lượt với n-hexane, ethyl acetate và butanol thu được các cao tương ứng là NLH, NLE và NLM. Từ cao NLE (20 g), sắc kí cột trung áp nhiều lần, thu được ba hợp chất: (1) (20 mg), (2) (10 mg) và (3) (6 mg).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hợp chất (1)

Hợp chất (1) có dạng tinh thể hình kim, màu vàng; sắc kí lớp mỏng (TLC) triển khai bằng hệ CHCl₃-MeOH (9 : 1) hiện màu với dung dịch H₂SO₄ 10 % trong EtOH, cho vết tròn màu vàng có R_f = 0,25.

Phổ ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm) cho tín hiệu của 2 proton vòng thơm ghép cặp *meta* với nhau ở δ_H 6,42 (1H, d, J = 2,0 Hz, H₆) và 6,82 (1H, d, J = 2,0 Hz, H₈); 4 proton ghép cặp *ortho* với nhau ở δ_H 8,09 (2H, d, J = 9,0 Hz, H₂, H₆) và 6,92 (2H, d, J = 9,0 Hz, H₃, H₅) cho thấy (1) có hai vòng thơm, một vòng mang bốn nhóm thế và một vòng mang hai nhóm thế đối xứng. Ngoài ra, còn có tín hiệu của 1 nhóm hydroxyl kiềm nổi ở δ_H 12,47 (1H, s, OH₅); 4 proton methin kề oxygen ở δ_H 3,85 (1H, brs, H_{2'}), 3,62-3,66 (1H, m, H_{3'}), 3,28-3,33 (1H, m, H_{4'}) và 3,41-3,47 (1H, m, H_{5'}); 1 nhóm methyl nhị cấp ở δ_H 1,12 (3H, d, J = 6,0 Hz, H_{6''}); 1 proton anomer ở δ_H 5,54 (1H, d, J = 0,5 Hz, H_{1''}). Phổ ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm) (Bảng 1) cho tín hiệu 21 carbon, trong đó có 1 carbon carbonyl ở δ_C 176,0 (C₄); 6 carbon tứ cấp vòng thơm kề oxygen ở δ_C 147,5 (C₂), 136,0 (C₃), 160,3 (C₅), 161,4 (C₇), 155,7 (C₉) và 159,3 (C₄); 6 methin vòng thơm ở δ_C 98,8 (C₆), 94,3 (C₈), 129,6 (C₂, C₆') và 115,4 (C₃, C₅); 2 carbon tứ cấp vòng thơm ở δ_C 104,7 (C₁₀) và 121,5 (C₁); 1 carbon acetal ở δ_C 98,4 (C_{1'}); 4 carbon methin kề oxygen ở δ_C 69,8 (C_{2''}), 70,2 (C_{3''}), 71,6 (C_{4''}) và 70,0 (C_{5''}); 1 carbon methyl nhị cấp ở δ_C 17,9 (C_{6''}). Do đó, hợp chất (1) là flavonoid glycoside với phần đường có 6 carbon. Phổ COSY và HSQC xác nhận đây là đường L-rhamnose, proton anomer ở δ_H 5,54 (1H, d, J = 0,5 Hz, H_{1''}) xác định là đường α. Phổ HMBC cho thấy 2 proton ở δ_H 6,42 (1H, d, J = 2,0 Hz, H₆) và 6,82 (1H, d, J = 2,0 Hz, H₈) ghép cặp *meta* với nhau và đều cho tương tác với carbon vòng thơm tứ cấp gần oxygen ở δ_C 161,4 và với carbon tứ cấp vòng thơm không gần oxygen ở δ_C 104,7 nên hai carbon này lần lượt là C₇ và C₁₀. Hai proton này cũng lần lượt cho tương tác với hai carbon vòng thơm oxygen hoá ở δ_C 155,7 và δ_C 160,3 nên hai carbon này lần lượt là C₉ và C₅. Proton ở δ_H 8,09 (1H, d, J = 9,0 Hz, H₂, H₆) đều cho tương tác với carbon tứ cấp vòng thơm không mang oxygen ở δ_C 121,5 và 2 carbon tứ cấp vòng thơm mang oxygen ở δ_C 147,5 và δ_C 159,3; đồng thời proton ở δ_H 6,92 (1H, d, J = 9,0 Hz, H₃, H₅) cho tương tác với carbon tứ cấp vòng thơm không mang oxygen ở δ_C 121,5 và 1 carbon tứ cấp ở δ_C 159,3; vậy 2 carbon tứ cấp vòng thơm mang oxygen này lần lượt là C₂, C₄; còn carbon tứ cấp còn lại là C₁. Ngoài ra, proton anomer của đơn vị đường ở δ_H 5,54 (1H, d, J = 0,5 Hz, H_{1''}) cho tương tác với carbon tứ cấp vòng thơm kề oxygen ở δ_C 161,4, vậy đơn vị đường gắn vào aglycon ở vị trí C₇.

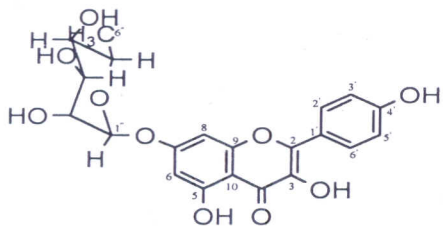
Tóm lại từ phổ ^1H , ^{13}C -NMR kết hợp với DEPT, COSY, HSQC, HMBC; chúng tôi nhận danh hợp chất (1) là: Kaempferol 7-*O*- α -L-rhamnopyranoside.

3.2. Hợp chất (2)

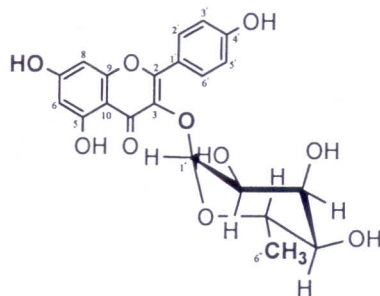
Hợp chất (2) có dạng bột màu vàng; sắc kí lớp mỏng (TLC) triển khai bằng hệ CHCl_3 -MeOH (8 : 2) hiện màu với dung dịch H_2SO_4 10 % trong EtOH, cho vết tròn màu vàng có $R_f = 0,37$.

Tương tự, chất (2) cũng có dữ liệu phổ gần như chất (1) (bảng 1), nhưng khác nhau ở vị trí của đơn vị đường gắn vào khung flavonoid, qua phổ HMBC cho thấy proton anomer ở δ_{H} 5,29 (1H, d, $J = 1,5$ Hz, $\text{H}_{1'}$) của đơn vị đường *L*-rhamnose tương tác với carbon tứ cấp vòng thơm kề oxygen ở δ_{C} 134,1 (C_3), do đó, phần đường gắn vào khung aglycon ở vị trí C_3 .

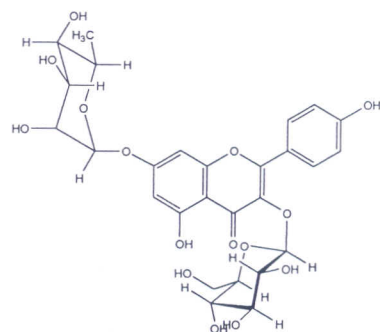
Tóm lại từ phổ ^1H , ^{13}C -NMR kết hợp với HSQC, HMBC, COSY; và so sánh với tài liệu tham khảo^[9]; chúng tôi nhận danh (2) là: Kaempferol 3-*O*- α -L-rhamnopyranoside.



Kaempferol 7-*O*- α -L-rhamnoside (1)



Kaempferol 3-*O*- α -L-rhamnoside (2)



Kaempferol 3-*O*- β -D-glucopyranoside
7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (3)

3.3. Hợp chất (3)

Bảng 1. Dữ liệu phổ ^1H , ^{13}C -NMR (DMSO) của hợp chất (1), (2) và (3)

Vị trí	^{13}C NMR δ ppm			^1H NMR δ ppm, $J=\text{Hz}$		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
2	147,5	156,4	156,8			
3	136,0	134,2	133,4			
4	176,0	177,7	177,5			
5	160,3	161,2	160,5	OH_5 , 12,47 (1H, s)	OH_5 , 12,62 (1H, s)	OH_5 , 12,52 (1H, s)
6	98,8	98,7	99,3	6,42 (1H, d, $J = 2,0$)	6,21 (1H, d, $J = 2,0$)	6,44 (1H, d, $J = 2,5$)
7	161,4	164,1	161,6		OH_7 , 10,89 (1H, s)	
8	94,3	93,7	94,4	6,82 (1H, d, $J = 2,0$)	6,41 (1H, d, $J = 2,5$)	6,82 (1H, d, $J = 2,0$)
9	155,7	157,1	155,9			
10	104,7	104,0	105,6			
1'	121,5	120,5	120,4			

2'	129,6	130,5	130,9	8,09 (2H, d, J = 9,0)	7,74 (2H, d, J = 9,0)	8,07 (2H, d, J = 8,8)
3'	115,4	115,3	115,2	6,92 (2H, d, J = 9,0)	6,90 (2H, d, J = 9,0)	6,87 (2H, d, J = 8,5)
4'	159,3	159,9	160,9		OH _{4'} , 10,21 (1H, s)	
5'	115,4	115,3	115,2	6,92 (2H, d, J = 9,0)	6,90 (2H, d, J = 9,0)	6,87 (2H, d, J = 9,0)
6'	129,6	130,5	130,9	8,09 (2H, d, J = 9,0)	7,74 (2H, d, J = 9,0)	8,07 (2H, d, J = 8,8)
1''	98,4	101,7	98,4	5,54 (1H, d, J = 0,5)	5,29 (1H, d, J = 1,5)	5,47 (1H, d, J = 7,5)
2''	69,8	71,1	69,8	OH _{2''} 5,14 (1H, d, J = 4,5) 3,85 (1H, brs)	3,96 – 3,97 (1H, m)	3,19 – 3,30 (4H, m)
3''	70,2	70,3	70,3	OH _{3''} 4,79 (1H, d, J = 6,0) 3,62 - 3,66 (1H, m)	3,47 (1H, dd, J = 3,0 và 9,0)	3,19 – 3,30 (4H, m)
4''	71,6	70,5	71,6	OH _{4''} 4,92 (1H, d, J = 6,0) 3,28 - 3,35 (1H, m)	3,09 – 3,15 (2H, m)	3,09 (2H, s)
5''	70,0	70,0	70,0	3,42 - 3,47 (1H, m)	3,09 – 3,15 (2H, m)	3,09 (2H, s)
6''	17,9	17,4	17,8	1,12 (3H, d, J = 6,0)	0,78 (3H, d, J = 6,0)	3,19 – 3,30 (4H, m) 3,56 (1H, d, J = 11,0)
1'''			100,8			5,55 (1H, brs)
2'''			74,2			3,85 (1H, s)
3'''			76,5			3,64 (1H, dd, J = 2,5 và 9,0)
4'''			69,9			3,19 – 3,30 (4H, m)
5'''			77,5			3,42 – 3,45 (1H, m)
6'''			60,9			1,12 (3H, d, J = 6,0)

Hợp chất (3) có dạng bột màu vàng; sắc kí lớp mỏng (TLC) triển khai bằng hệ CHCl₃-MeOH-HCOOH (8 : 2 : 0,02) hiện màu với dung dịch H₂SO₄ 10 % trong EtOH, cho vết tròn màu vàng có R_f = 0,12.

Tương tự, hợp chất (3) cũng có dữ liệu phổ gần như hợp chất (1) (bảng 1), nhưng (3) lại có thêm một đơn vị đường; phổ COSY và HSQC xác nhận đơn vị đường thứ hai là D-glucose, với proton anomer ở δ_H 5,47 (d, J = 7,5 Hz, H_{1''}) xác nhận đường β. Phổ HMBC cho thấy proton anomer ở δ_H 5,47 (d, J = 7,5 Hz, H_{1''}) của đơn vị đường D-β-glucose tương tác với carbon tứ cấp vòng thơm kề oxygen ở δ_C 133,4 (C₃), vậy đơn vị đường thứ hai gắn vào khung aglycon ở vị trí C₃.

Tóm lại từ phổ ¹H, ¹³C-NMR kết hợp với HSQC, HMBC; chúng tôi nhận danh (3) là: Kaempferol 3-O-β-D-glucopyranoside 7-O-α-L-rhamnopyranoside.

4. KẾT LUẬN

Từ cao ethyl acetate của vỏ trái chôm chôm trồng tại Cần Thơ, chúng tôi đã cô lập và nhận danh cấu trúc ba hợp chất là: Kaempferol 7-O-α-L-rhamnopyranoside (1), Kaempferol 3-O-α-L-rhamnopyranoside (2) và Kaempferol 3-O-β-D-glucopyranoside 7-O-α-L-rhamnopyranoside (3). Đây là lần đầu tiên, các hợp chất flavonoid glycoside được tìm thấy trong vỏ trái Chôm Chôm (*Nephelium lappaceum* L.) trồng tại Việt Nam.

Lời cảm ơn. Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn Sở Khoa Học Cần Thơ đã hỗ trợ kinh phí nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Tất Lợi - Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam, Nhà xuất bản Khoa học & Kỹ thuật, 1995, tr. 566.
2. Phạm Hoàng Hộ - Cây cỏ Việt Nam, quyển II, Nhà xuất bản Trẻ, 2000, tr. 322.
3. Hoàng Tôn Hạ Vi, Nguyễn Ngọc Khôi – Hepatoprotective potential of rind extract from *Nephelium lappaceum* L. in mice treated paracetamol, Tạp chí Dược liệu **17** (2012) 13.
4. Nguyễn Thị Mai Hương, Hồ Sơn Lâm, Trần Thanh Lương – Khảo sát thành phần hóa học hạt chôm chôm tróc (*Nephelium lappaceum* L.var.) của Việt Nam, Tạp chí Dược liệu **14** (2009) 276.
5. Consolacion Y Ragasa, Roderick D De Luna, Wilfredo C Cruz, John A Rideout - Monoterpene lactones from the seeds of *Nephelium lappaceum* L., Journal of Natural Products **68** (2005) 1394-1396.
6. Nont Thitilertdecha, Aphiwat Teerawutgulrag and Nuansri Rakariyatham, Antioxidant and antibacterial activities of *Nephelium lappaceum* L. extracts, Food Science and Technology **41** (2008) 2029-2035.
7. Nont Thitilertdecha, Aphiwat Teerawutgulrag, Jeremy D. Kilburn and Nuansri Rakariyatham - Identification of major phenolic compounds from *Nephelium lappaceum* L. and their antioxidant activities, Molecules **15** (2010) 1453-1465.
8. Pinarosa Avato, Isabella Rosito, Paride Papadia, Francesco P Fanizzi - Characterization of seed oil components from *Nephelium lappaceum* L., Natural Product Communications **1** (2006) 751-755.
9. You-Xing Zhao, Wen-Juan Liang, Hui-Jin Fan, Qing-Yun Ma, Wei-Xi Tian, Hao-Fu Dai, He-Zhong Jiang, Ning Li and Xiao-Feng Ma - Fatty acid synthase inhibitors from the hulls of *Nephelium lappaceum* L., Carbohydrate Research **346** (2010) 1302-1306.

ABSTRACT

ISOLATION AND IDENTIFICATION STRUCTURE OF FLAVONOID GLYCOSIDE FROM THE RIND OF *NEPHELIUM LAPPACIUM* L.

Hang Thanh Thao¹, Vo Thi Be², Phung Van Trung³, Nguyen Ngoc Hanh^{3,*}

¹Can Tho Univeristy

²Lac Hong University;

³Institute of Chemical Technology, VAST, 1 Mac Dinh Chi, HoChiMinh City

*Email: nnhanh@vast-hcm.ac.vn

Kaempferol 7-O- α -L-rhamnopyranoside (1), Kaempferol 3-O- α -L-rhamnopyranoside (2) and Kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside 7-O- α -L-rhamnopyranoside (3) were isolated from the ethyl acetate extract of the rind of *Nephelium lappaceum* L., collecting in Can Tho province. Their structures were elucidated by NMR (1D and 2D – NMR) and comparison with published data.

Keywords: *Nephelium lappaceum*, Kaempferol 7-O- α -L-rhamnopyranoside, Kaempferol 3-O- α -L-rhamnopyranoside, Kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside 7-O- α -L-rhamnopyranoside.