

## BA HỢP CHẤT FLAVONOID TỪ LÁ Ô MÔI (*CASSIA GRANDIS* L.F)

Ngô Quốc Luân<sup>1</sup>, Huỳnh Minh Tiến<sup>1</sup>, Vũ Duy Khánh<sup>1</sup>, Lê Tiến Dũng<sup>2</sup> và Nguyễn Ngọc Hạnh<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ

<sup>2</sup> Viện Công nghệ Hóa học, Thành phố Hồ Chí Minh

### Thông tin chung:

Ngày nhận: 01/07/2013

Ngày chấp nhận: 24/12/2013

### Title:

Three flavonoid compounds from leaves of *Cassia grandis* L.f

### Từ khóa:

Lá Ô môi, astragalín, (-)-epiafzelechin, (-)-epicatechin

### Keywords:

Leaves of *Cassia grandis* L.f, astragalín, (-)-epiafzelechin, (-)-epicatechin

### ABSTRACT

From the ethyl acetate extracts of the leaves of *Cassia grandis* L.f collected in Cantho City, three flavonoid compounds (astragalín, (-)-epiafzelechin, and (-)-epicatechin) were isolated. Their structures were interpreted by spectra including <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, HSQC, HMBC, MS and based on published data.

### TÓM TẮT

Từ dịch chiết ethyl acetate của lá Ô môi ở thành phố Cần Thơ, ba hợp chất flavonoid đã được cô lập và nhận danh là astragalín, (-)-epiafzelechin và (-)-epicatechin. Cấu trúc các chất này được xác định bằng các phương pháp phổ hiện đại như <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, HSQC, HMBC, MS và so sánh với tài liệu đã công bố.

## 1 GIỚI THIỆU

Cây Ô môi đã được giới thiệu trong các bài báo trước đây<sup>[6, 7]</sup>, nhóm nghiên cứu bắt đầu khảo sát thành phần hóa học cây này từ năm 2011 và đã công bố phát hiện được 14 hợp chất trong cây Ô môi<sup>[3, 4, 6, 7]</sup>. Bài báo này tiếp tục công bố thêm 3 hợp chất, trong đó có 1 hợp chất lần đầu tiên cô lập được từ lá Ô môi.

## 2 THỰC NGHIỆM

### 2.1 Nguyên liệu

Cây Ô môi được ThS. Đặng Minh Quân-Trường Đại học Cần Thơ giám định. Lá Ô môi già thu hái vào tháng 3/2013 tại huyện Vĩnh Thạnh, thành phố Cần Thơ. Sau khi rửa sạch, loại bỏ phần sâu ăn, sấy khô ở 50°C, xay thành bột làm nguyên liệu.

### 2.2 Phương pháp nghiên cứu

#### 2.2.1 Phương pháp chiết xuất, cô lập các hợp chất

– Chiết rắn-lỏng, lỏng-lỏng, Soxhlet bằng các dung môi cồn 96°, n-hexane, ethyl acetate, methanol. Cô đặc dịch chiết bằng máy cô quay dưới áp suất kém Buchi R-210.

– Sắc ký lớp mỏng (SKLM) sử dụng bản nhôm silica gel 60F<sub>254</sub> (Merck) tráng sẵn độ dày 0,2 mm. Phát hiện vết bằng đèn tử ngoại hai bước sóng 254 và 365 nm, hoặc phun dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% trong ethanol và hơ nóng trên bếp điện.

– Sắc ký cột pha thường (SKC), nhiều kích cỡ cột tùy lượng mẫu, chất hấp phụ là silica gel cỡ hạt 0,040-0,063 mm (230-400 mesh) của các hãng Himedia, Scharlau, Merck.

– Làm sạch chất bằng cách kết tinh lại nhiều lần trong các dung môi tinh khiết khác nhau.

### 2.2.2 Phương pháp xác định cấu trúc và nhận danh

Điểm tan chảy (mp.) được đo trên máy Electrothermal 9100 (UK), dùng mao quản không hiệu chỉnh; độ quay cực riêng được đo bằng phân cực kế ADP220-Bellingham Stanley (UK) tại Viện Công nghệ Hóa học-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các phổ <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, HSQC, HMBC được ghi trên máy Bruker AM500 FT-NMR Spectrometer; phổ khối lượng được đo trên máy HP 1100 Series, LC/MSD Trap, Agilent tại Viện Hóa học-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### 2.3 Chiết xuất và phân lập các hợp chất

Bột khô nguyên liệu lá Ô môi (3,0 kg) được tán trích với cồn 96°, lọc bỏ bã, sau đó cô đặc và sấy ở 50°C được 800 g cao L. Phân tán cao L trong nước-cồn ấm và chiết kiệt với n-hexane, cho bay hơi hết dung môi thu được 150 g cao LH. Phần không tan trong n-hexane tiếp tục được chiết kiệt với ethyl acetate và tách dung môi thu được 250 g cao LE.

Từ 200 g cao LE tiến hành SKC với các hệ dung môi n-hexane:ethyl acetate (H:E) tỷ lệ thay đổi theo hướng tăng dần độ phân cực. Các phân đoạn con giống nhau được gom lại, được 11 phân đoạn có các vết chất khác nhau (LE01, LE02... LE11). SKC lần 2 phân đoạn LE05 (H:E 5:5) với hệ CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>OH (C:M) 98:2 gom được 7 phân đoạn. Tại phân đoạn LE05-2 thu được chất kết tinh màu trắng ngà, kết tinh lại trong CHCl<sub>3</sub> thu được 10 mg chất sạch đặt tên là CGLE09. Tại phân đoạn LE05-6 thu được chất kết tinh màu trắng đục, kết tinh lại trong CHCl<sub>3</sub> thu được 8 mg chất sạch đặt tên là CGLE10.

Tại phân đoạn LE10 (ethyl acetate 100%) thu được 0,5 g cặn chứa vết chính màu vàng. Tiếp tục tiến hành SKC cặn LE10 lần 2 với hệ C:M 7:3 gom được 5 phân đoạn (LE10-1, LE10-2... LE10-5). Ở phân đoạn LE10-2 thu được chất bột kết tinh màu vàng, kết tinh lại trong methanol và kiểm tra bằng SKLM thu được 12 mg chất sạch đặt tên là CGLE11.

Đo điểm chảy, độ quay cực, phân tích phổ MS và NMR các mẫu chất phân lập.

## 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1 Hợp chất CGLE11

– Hợp chất CGLE11 kết tinh dạng bột màu vàng trong MeOH, mp. 160°C. SKLM giải ly bằng hệ dung môi C:M 7:3, hiện vết bằng dung dịch

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% trong ethanol và hơi nóng cho vết màu vàng, R<sub>f</sub> = 0,61. Ngoài ra còn cho phản ứng dương tính với thuốc thử FeCl<sub>3</sub>/ethanol chứng tỏ đây là dẫn xuất phenolic.

– Phổ <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz, δ<sub>H</sub> ppm, J Hz) cho tín hiệu đặc trưng của 6 proton vòng benzene (δ<sub>H</sub> trong khoảng 6,21-8,03), trong đó có 2 cặp proton tương đương; 3 proton của 3 nhóm OH gắn trực tiếp trên vòng benzene (δ<sub>H</sub> 10,23; 10,94 và 12,61). Ngoài ra còn có nhóm tín hiệu của 11 proton của 1 đơn vị đường hexose (δ<sub>H</sub> trong khoảng 3,08-5,46), trong đó có 1 tín hiệu proton anomer có độ dời hóa học cao nhất trong nhóm (δ<sub>H</sub> 5,46; *d*; J = 7,5).

– Phổ <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz, δ<sub>C</sub> ppm) kết hợp với kỹ thuật DEPT cho thấy các tín hiệu đặc trưng của khung sườn flavone 15 carbon (Hình 1). Trong đó có 14 carbon vòng benzene (δ<sub>C</sub> trong khoảng 93,63-164,14) gồm 6 carbon methine mang nối đôi (có 2 cặp carbon tương đương), 8 carbon tứ cấp mang nối đôi mà trong đó 5 carbon có δ<sub>C</sub> ở vùng trường thấp hơn do có gắn với nhóm chứa nguyên tố có độ âm điện lớn, có thể là oxygen và 1 carbon carbonyl có δ<sub>C</sub> 177,45. Ngoài ra còn có tín hiệu của 6 carbon vòng đường hexose (không chứa carbon methyl), trong đó có 5 tín hiệu dạng hydroxy methine, 1 hydroxy methylene, tín hiệu ở δ<sub>C</sub> 100,87 là carbon anomer.

– Phổ ESAPI-MS Negative cho mũi ion phân tử *m/z* [M-H]<sup>-</sup> = 447 và các mảnh khác phù hợp với công thức phân tử C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub> (M = 448 đvC, độ bất bão hòa là 11). Trừ 6 carbon của đơn vị đường, còn lại với 6 carbon methine và 8 carbon tứ cấp đều mang nối đôi chiếm 7 độ bất bão hòa, nhóm carbonyl chiếm 1 độ bất bão hòa, vậy CGLE11 phải đóng 3 vòng, phù hợp với cơ cấu khung flavone.

– Các phổ HSQC và HMBC cho thông tin về các mối tương quan giúp qui nạp các giá trị δ<sub>H</sub> và δ<sub>C</sub> phù hợp vào khung flavone và vòng đường hexose: Ở vòng B có 2 cặp proton và carbon tương đương, H-2' và H-6' (δ<sub>H</sub> 8,03; 2H) được xác định vì cùng có tương quan với 2 carbon tứ cấp mang nối đôi và oxygen δ<sub>C</sub> 156,24 và 159,95. Carbon tứ cấp mang nối đôi kề oxygen δ<sub>C</sub> 159,95 có tương quan với proton của nhóm OH δ<sub>H</sub> 10,23 gắn trực tiếp với nó nên là C-4', vậy carbon δ<sub>C</sub> 156,24 là C-2. C-2',6' xác định nhờ phổ HSQC, vậy cặp carbon và proton tương đương còn lại ở vị trí 3',5'. H-3',5' có tương quan với carbon tứ cấp mang nối đôi không kề oxygen δ<sub>C</sub> 120,86 trong khi đó proton nhóm 4'-OH không tương quan với carbon này nên là C-1'. Ở

vòng A và C, ngoài C-2 và carbon carbonyl đã xác định còn có 2 carbon methine, 5 carbon tứ cấp mang oxygen. Hai proton methine ( $\delta_H$  6,21 và 6,45) ghép cặp *meta* ( $J = 2,0$ ) và không có tương quan với carbon carbonyl nên phải thuộc vòng A và cách C-4 ít nhất 2 nối C-C, vậy chỉ có thể ở vào vị trí 6 và 8. Carbon tứ cấp không kề oxygen  $\delta_C$  103,98 cũng có tương quan với H-6 và H-8 là C-10. Proton nhóm OH  $\delta_H$  12,61 tương quan với C-10 phải là 5-OH và cùng tương quan với 1 carbon methine  $\delta_C$  98,68 là C-6, vậy carbon methine còn

lại ( $\delta_C$  93,63) ở vị trí 8. Proton nhóm OH  $\delta_H$  10,94 cùng tương quan với H-6 và H-8 phải gắn vào C-7, vậy carbon tứ cấp  $\delta_C$  133,18 có tương quan với proton anomer phải là C-3 và đơn vị đường hexose gắn vào carbon này. Ngoài ra, cũng dựa vào phổ HSQC, HMBC xác định được vị trí của các proton và carbon khác của vòng đường. Với độ dời hóa học của các carbon vòng đường C-1''>C-5''>C-3''>C-2''>C-4''>C6'' và proton anomer có  $J = 7,5$  cho biết đây là đường glucose dạng  $\beta$ .

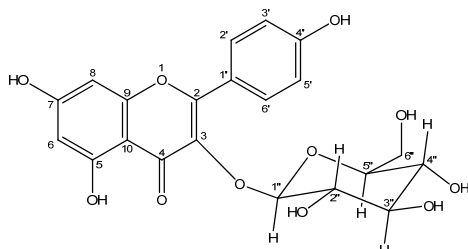
**Bảng 1: So sánh dữ liệu phổ NMR của CGLE11 và astragalín**

Vị trí C/H	CGLE011		Astragalín <sup>[5]</sup>	
	<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> , 125 MHz)	<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz)	<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> OD, 75 MHz)	<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> OD, 300 MHz)
2	156,24		158,6	
3	133,18		135,4	
4	177,45		179,4	
5	161,19		163,0	
6	98,68	6,21 (1H, <i>d</i> , $J = 2,0$ )	100,3	6,18 (1H, <i>d</i> , $J = 1,0$ )
7	164,14		167,3	
8	93,63	6,44 (1H, <i>d</i> , $J = 2,0$ )	95,1	6,37 (1H, <i>brs</i> )
9	156,35		158,9	
10	103,98		105,4	
1'	120,86		122,8	
2', 6'	130,84	8,03 (2H, <i>d</i> , $J = 8,5$ )	132,3	8,04 (2H, <i>d</i> , $J = 9,0$ )
3', 5'	115,09	6,88 (2H, <i>d</i> , $J = 8,5$ )	116,1	6,87 (2H, <i>d</i> , $J = 9,0$ )
4'	159,95		161,6	
5-OH		12,61 (1H, <i>s</i> )		
7-OH		10,94 (1H, <i>s</i> )		
4'-OH		10,23 (1H, <i>s</i> )		
1''	100,87	5,45 (1H, <i>d</i> , $J = 7,5$ )	104,2	5,22 (1H, <i>d</i> , $J = 7,5$ )
2''	74,20	3,08-3,22 (4H, <i>m</i> )	75,7	3,19-3,42 (4H, <i>m</i> )
3''	76,41		78,1	
4''	69,87		71,3	
5''	77,76		78,4	
6''	60,81	3,32 (1H, <i>t</i> , $J = 6,0$ ) 3,56 (1H, <i>dd</i> , $J = 11,5$ và $J = 2,5$ )	62,6	3,52 (1H, <i>dd</i> , $J = 12,0$ và $J = 4,5$ ) 3,68 (1H, <i>dd</i> , $J = 12,0$ và $J = 2,0$ )
2''-OH		5,07 (1H, <i>d</i> , $J = 4,5$ )		
3''-OH		5,35 (1H, <i>d</i> , $J = 4,5$ )		
4''-OH		4,29 (1H, <i>t</i> , $J = 5,5$ )		
6''-OH		4,97 (1H, <i>d</i> , $J = 4,5$ )		

Từ các đặc điểm trên cho phép dự đoán CGLE11 thuộc loại flavonoid có gắn 1 đơn vị đường glucose, tra cứu tài liệu thấy tương đồng với astragalín. Dữ liệu phổ NMR sau khi phân tích và so sánh với tài liệu tham khảo<sup>[5]</sup> được trình bày

trong Bảng 1.

Từ các dữ kiện trên cấu trúc của CGLE11 được đề nghị như Hình 1 và định danh là astragalín hay kaempferol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside.



**Hình 1: Cấu trúc hóa học hợp chất CGLE11**

**3.2 Hợp chất CGLE09**

Hợp chất CGLE09 kết tinh trong CHCl<sub>3</sub> dạng bột màu trắng ngà, mp. 239°C. SKLM giải ly bằng hệ dung môi C:M 9:1, phun dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% trong ethanol, hơ nóng cho vết màu vàng nhạt R<sub>f</sub> = 0,2. Độ quay cực riêng α<sub>D</sub><sup>25</sup> = -74,2° (0,5M/CH<sub>3</sub>OH).

– Phổ <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500MHz, δ<sub>H</sub> ppm, *J* Hz) cho các tín hiệu của 6 proton methine vòng thơm, trong đó có 2 cặp proton tương đương

**Bảng 2: So sánh dữ liệu phổ NMR của CGLE09 và (-)-epiafzelechin**

Vị trí C/H	CGLE09		(-)-Epiafzelechin <sup>[2]</sup>	
	<sup>13</sup> C-NMR (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 125 MHz)	<sup>1</sup> H-NMR (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 500 MHz)	<sup>13</sup> C-NMR (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 100 MHz)	<sup>1</sup> H-NMR (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 400 MHz)
2	77,97	4,80 (1H, <i>s</i> )	78,0	4,80 (1H, <i>s</i> )
3	64,76	4,01 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> = 4,0)	64,8	4,02 (1H, <i>m</i> )
4	28,15	2,69 (1H, <i>dd</i> , <i>J</i> = 16,5;4,5) 2,48 (1H, <i>dd</i> , <i>J</i> = 16,5;3,0)	28,2	2,69 (1H, <i>dd</i> , <i>J</i> = 16,4;4,5) 2,48 (1H, <i>dd</i> , <i>J</i> = 16,2;3,4)
5	156,49		156,2	
6	95,08	5,89 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> = 2,5)	95,1	5,72 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> = 2,2)
7	156,21		156,5	
8	94,07	5,72 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> = 2,0)	94,1	5,90 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> = 2,2)
9	155,71		155,7	
10	98,38		98,4	
1'	129,94		130,0	
2', 6'	128,20	7,22 (2H, <i>d</i> , <i>J</i> = 8,5)	128,2	7,23 (2H, <i>d</i> , <i>J</i> = 8,5)
3', 5'	114,37	6,71 (2H, <i>dd</i> , <i>J</i> = 7,0; 2,0)	114,4	6,72 (2H, <i>d</i> , <i>J</i> = 8,5)
4'	156,49		156,2	
3-OH		4,66 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> = 5,0)		4,70 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> = 4,7)
5-OH		9,09 (1H, <i>s</i> )		9,13 (1H, <i>brs</i> )
7-OH		8,88 (1H, <i>s</i> )		8,91 (1H, <i>brs</i> )
4'-OH		9,27 (1H, <i>s</i> )		9,31 (1H, <i>brs</i> )

Từ các thông tin trên có thể dự đoán CGLE09 có cấu trúc khung flavanol (Hình 2). Phổ HSQC và HMBC cho thấy các tương quan giúp xác định vị các proton và carbon như sau: Ở vòng C, cặp proton δ<sub>H</sub> 7,22 có tương quan với 1 carbon tứ cấp mang nối đôi và oxygen (δ<sub>C</sub> 156,49) và 1 carbon methine mang oxygen (δ<sub>C</sub> 77,97) phải là H-2',6'. Proton nhóm -OH δ<sub>H</sub> 9,27 có tương quan với carbon δ<sub>C</sub> 156,49 nên carbon này phải là C-4'. Carbon methine mang oxygen δ<sub>C</sub> 77,97 là C-2,

δ<sub>H</sub> 7,22 và 6,70; hai proton methine kề oxygen; hai proton methylene và 4 proton của 4 nhóm OH.

– Phổ <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125MHz, δ<sub>C</sub> ppm) kết hợp kỹ thuật DEPT cho 12 tín hiệu của 15 carbon. Trong 8 carbon methine có 2 cặp carbon tương đương δ<sub>C</sub> 128,20 và 114,37 đặc trưng cho vòng benzene 2 nhóm thế theo trục đối xứng và có 2 carbon mang oxygen δ<sub>C</sub> 77,97 và 64,76. Trong 4 carbon bậc 4 mang nối đôi và oxygen có 2 carbon có độ dời hóa học tương đương tại 156,49 ppm. Có 2 carbon mang nối đôi không kề oxygen (δ<sub>C</sub> 124,94 và 98,38. Ngoài ra còn có 1 carbon methylene δ<sub>C</sub> 28,15.

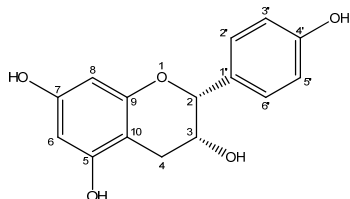
– Phổ ESAPI-MS cho mũi ion phân tử *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 275 và các mảnh khác phù hợp với công thức phân tử C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (M = 274 đvC, độ bất bão hòa là 9). Với 6 carbon methine và 6 carbon tứ cấp đều mang nối đôi chiếm 6 độ bất bão hòa, vậy CGLE09 phải đồng 3 vòng.

carbon tứ cấp mang nối đôi δ<sub>C</sub> 129,94 là C-1'. Cặp carbon methine tương đương còn lại là C-3',5'. Ở vòng C, proton δ<sub>H</sub> 4,02 có tương quan với C-1' là H-3, proton nhóm -OH δ<sub>H</sub> 4,66 tương quan với C-3 nên gắn với carbon này, vì vậy carbon methylene duy nhất là C-4. Ở vòng A, hai proton methine δ<sub>H</sub> 5,89 và 5,72 ghép cặp *meta* (*J* = 2,5 và 2,0) và không có tương quan với C-4 nên cách carbon này ít nhất 2 nối C-C vì vậy phải ở vào vị trí 6 và 8. H-6 và H-8 cùng có tương quan với carbon tứ cấp δ<sub>C</sub>

98,38 nên carbon này là C-10. Proton nhóm -OH  $\delta_H$  9,09 có tương quan với C-10 phải là 5-OH và tương quan với carbon methine  $\delta_C$  95,08 là C-6, vì vậy carbon methine  $\delta_C$  94,07 là C-8. Proton nhóm -OH  $\delta_H$  8,88 cũng có tương quan với C-6, C-8 và carbon  $\delta_C$  156,21 cho biết carbon này là C-7 và nhóm -OH  $\delta_H$  8,88 gắn vào C-7. Carbon còn lại là C-9.

Từ các đặc điểm trên cho phép dự đoán CGBE09 thuộc nhóm flavan-3-ol, với  $J_{3,2} = 4,0$  Hz cho biết cấu hình *cis* 2-3<sup>[1]</sup> và góc quay cực âm 74,2° cho biết cấu trạng (-), tra cứu tài liệu thấy tương hợp với (-)-epiafzelechin. Dữ liệu phổ NMR sau khi phân tích, kiểm tra lại trên các phổ HSQC, HMBC và so sánh với tài liệu tham khảo<sup>[2]</sup> được trình bày trong Bảng 2.

Từ các dữ kiện trên kết hợp so sánh với tài liệu<sup>[2]</sup>, cấu trúc của CGLE09 được đề nghị như Hình 2 và định danh là (-)-epiafzelechin.



**Hình 2: Cấu trúc hóa học hợp chất CGLE09**

**3.3 Hợp chất CGLE10**

– CGLE10 kết tinh trong CHCl<sub>3</sub> ở dạng hình kim màu trắng, mp. 240-242°C. SKLM cho một vết cháy màu nâu nhạt khi phun dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% trong ethanol và hơi nóng, có  $R_f = 0,25$  (C:M 9:1). Độ quay cực riêng  $\alpha_D^{25} = -75^\circ$  (0,5M/CH<sub>3</sub>OH).

– Phổ <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500MHz,  $\delta_H$  ppm, *J* Hz) cho các tín hiệu của 5 proton methine vòng thơm trong khoảng  $\delta_H$  5,71-6,88, hai proton methine mang oxygen  $\delta_H$  4,72 và 3,99; hai proton methylene  $\delta_H$  2,68 và 2,48; và 5 proton của 5 nhóm -OH.

– Phổ <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125MHz,  $\delta_C$  ppm) kết hợp kỹ thuật DEPT cho 15 tín hiệu của 15 carbon. Trong 7 carbon methine có 5 carbon mang nối đôi, 2 carbon mang oxygen  $\delta_C$  78,0 và 64,9. Trong 7 carbon bậc 4 mang nối đôi có 5 carbon mang oxygen trong khoảng  $\delta_C$  144,4-156,5. Còn lại là 1 carbon methylene  $\delta_C$  28,1.

– Phổ ESAPI-MS cho mũi ion phân tử *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 291 và các mảnh khác phù hợp với công thức phân tử C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (M = 290 đvC, độ bất bão hòa là 9). Với 5 carbon methine và 7 carbon tứ cấp đều mang nối đôi chiếm 6 độ bất bão hòa, vậy

CGLE10 phải đóng 3 vòng.

Từ các thông tin trên có thể dự đoán CGLE10 có cấu trúc khung flavanol (Hình 3). Vì có 4 nhóm -OH gắn vào vòng thơm, có 3 proton methine ghép cặp *meta* (*J* = 2,0; 2,0 và 1,5) nên tất cả 3 proton này không thể nằm trên cùng 1 vòng và mỗi vòng A và B chỉ có thể gắn 2 nhóm -OH, còn 1 nhóm -OH phải gắn vào vòng C.

Phổ HSQC và HMBC cho thấy các tương quan giúp xác định vị các proton và carbon như sau: Ở vòng C, 2 proton methine vòng thơm ( $\delta_H$  6,88 và 6,62) và 2 proton methylene cùng tương quan với carbon methine mang oxygen (không mang nối đôi)  $\delta_C$  78,0 nên carbon này là C-2 và vòng B nối với vòng C tại carbon này. Proton nhóm -OH  $\delta_H$  4,65 có tương quan với C-2 phải là 3-OH và vì vậy carbon methylene là C-4. Ở vòng B, các tín hiệu carbon và proton tách riêng biệt chứng tỏ 2 nhóm -OH không nằm ở các vị trí đối xứng và vì có 2 proton methine cùng có tương quan với C-2 nên 2 nhóm -OH phải gắn vào vị trí 3' và 4'. Vì vậy, vòng B có phải có 3 proton methine, trong đó proton ghép *meta*  $\delta_H$  6,88 (*J* = 1,5) có tương quan với C-2 phải là H-2', còn 2 proton ghép *ortho* là H-5' và H-6'. Proton của các nhóm -OH không tương quan với carbon methine  $\delta_C$  117,9 nên carbon này là C-6'. Proton methine  $\delta_H$  6,88 cũng như H-6' cùng cho tương quan với C-2 là H-2'. H-6' có tương quan với carbon methine  $\delta_C$  114,8 nên carbon này là C-5'. H-2' và H-6' cùng có tương quan với carbon tứ cấp mang -OH  $\delta_C$  144,3 nên carbon này là C-4'. H-2' và H-5' cùng có tương quan carbon tứ cấp mang -OH  $\delta_C$  144,4 nên carbon này là C-3'. Ở vòng A, còn lại 2 proton methine ghép *meta* (*J* = 2,0) và không cho tương quan với C-4 nên cách carbon này ít nhất 2 nối C-C vì vậy phải ở vào vị trí 6 và 8. H-6 và H-8 cùng có tương quan với carbon tứ cấp  $\delta_C$  98,4 nên carbon này phải là C-10. Proton nhóm -OH  $\delta_H$  12,63 có tương quan với C-10 phải là 5-OH và tương quan với carbon methine  $\delta_C$  94,0 là C-6, vì vậy carbon methine  $\delta_C$  95,0 là C-8. Proton nhóm -OH  $\delta_H$  10,22 cùng có tương quan với C-6, C-8 và carbon  $\delta_C$  156,2 xác nhận nhóm -OH này gắn vào carbon  $\delta_C$  156,2 và carbon này C-7. Carbon còn lại là C-9.

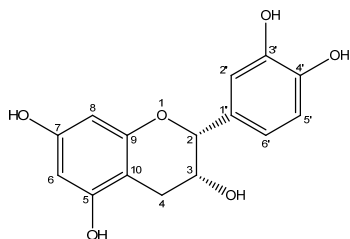
Từ các đặc điểm trên cho phép dự đoán CGLE10 thuộc nhóm flavan-3-ol, với  $J_{3,2} = 3,5$  Hz cho biết cấu hình *cis* 2-3<sup>[1]</sup> và góc quay cực âm 75° cho biết cấu trạng (-), tra cứu tài liệu thấy tương hợp với (-)-epicatechin. Dữ liệu phổ NMR sau khi phân tích, kiểm tra lại trên các phổ HSQC, HMBC và so sánh với tài liệu tham khảo<sup>[1,8]</sup> được trình bày trong Bảng 3.



**Bảng 3: So sánh dữ liệu phổ NMR của CGLE10 và (-)-epicatechin**

Vị trí C/H	CGLE10		(-)-Epicatechin <sup>[1, 8]</sup>	
	<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> , 125 MHz)	<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz)	<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> OD, 100 MHz)	<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> OD, 400 MHz)
2	78,0	4,72 (1H, s)	79,8	4,82 (1H, brs)
3	64,9	3,99 (1H, d, J = 3,5)	67,4	4,16 (1H, m)
4	28,1	2,48 (1H, dd, J = 17,5;3,5) 2,68 (1H, dd, J = 16,5;4,5)	29,2	2,73 (1H, dd, J = 16,8;2,8) 2,86 (1H, dd, J = 16,8;4,4)
5	156,5		157,6	
6	95,0	5,71 (1H, d, J = 2,0)	96,4	5,92 (1H, d, J = 2,4)
7	156,2		157,9	
8	94,0	5,88 (1H, d, J = 2,0)	95,9	5,94 (1H, d, J = 2,4)
9	155,7		157,3	
10	98,4		100,1	
1'	130,6		132,3	
2'	114,7	6,88 (1H, d, J = 1,5)	115,3	6,97 (1H, d, J = 2,0)
3'	144,4		145,9	
4'	144,3		145,7	
5'	114,8	6,65 (1H, d, J = 8,5)	115,9	6,75 (1H, d, J = 8,0)
6'	117,9	6,62 (1H, dd, J = 8,5;1,5)	119,4	6,79 (1H, dd, J = 8,0;2,0)

Từ các dữ liệu phổ trên đây kết hợp so sánh với tài liệu<sup>[5, 8]</sup> có thể nhận định CGLE10 là (-)-epicatechin (3) (Hình 3).



**Hình 3: Cấu trúc hóa học hợp chất CGLE10**

#### 4 KẾT LUẬN

Từ lá cây Ô môi ở thành phố Cần Thơ đã cô lập được 3 hợp chất là astragalin, (-)-epiafzelechin và (-)-epicatechin. Trong đó, hợp chất astragalin lần đầu tiên được cô lập từ loài cây này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Anke Wilhelm (2008). *Photochemistry of (+)-catechin and (-)-epicatechin*. MSc thesis, University of the Free State Bloemfontein, South Africa, pp 9-10
- Kafui Kpegba, Amegnona Agbonon, Ana G. Petrovic, Etchri Amouzou, Messanvi Gbeassor, Gloria Proni and Nasri Nesnas (2011). *Epiafzelechin from the root bark of Cassia sieberiana: detection by DART mass spectrometry, spectroscopic characterization and antioxidant properties*.

Journal of Natural Products 2011, Vol. 74(3), pp 455-459

- Lê Tiến Dũng và ctv (2011). *Khảo sát thành phần hóa học phân đoạn phân cực của lá cây Ô môi-Cassia grandis L..* Tạp chí hóa học T.49(6A-2011), trang 403-407
- Lê Tiến Dũng và ctv (2012). *Hợp chất flavonoid và antraquinon từ lá cây Ô môi*. Tạp chí hóa học T.50(5A-2012), trang 200-202
- L. Omur Demirezer, Filiz Gurbuz, Zuhul Guvenalp, Karsten Stroch, Axel Zeeck (2005). *Iridoids, flavonoids and monoterpene glycosides from Galium verum subsp. Verum*. Turk. J. Chem., Vol 30 (2006), pp 525-534.
- Ngô Quốc Luân và ctv. (2012). *Hợp chất flavonoid từ lá Ô môi Cassia grandis L..* Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Tập 50, Số 3A, 2012, trang 296-301
- Ngô Quốc Luân và ctv. (2013). *Phân lập và nhận danh hai hợp chất từ dịch chiết ethyl acetate của lá Ô môi Cassia grandis L.f.* Tạp chí khoa học, Trường Đại học Cần Thơ, Số 26(Phần A)-2013, trang 30-34
- Wen-Lung Kuo, Yu-Ling Huang, Shr-Ting Wang, Ching-Li Ni, Bor-Jinn Shien, Chien-Chih Chen (2007). *Chemical constituents of Trema orientalis*. J. Chin. Med., Vol.18 (1, 2), pp 27-36.