

KẾT QUẢ BƯỚC ĐẦU KHẢO SÁT THÀNH PHẦN HÓA HỌC CÂY BỒ CÔNG ANH (*TARAXACUM OFFICINALE* WIGG)

Phạm Công Đoàn¹, Nguyễn Ngọc Hạnh²
Phùng Văn Trung² và Phan Nhật Minh²

ABSTRACT

*From the ethyl acetate extract of Hawkbit (*Taraxacum officinale* WIGG), one flavonoid glycoside was isolated by chromatography methods. Its structure was elucidated as luteolin-7-O- β -D-glucopyranside by modern spectrometric methods.*

Keywords: *Taraxacum officinale* WIGG, Flavonoid, Dandelion

Title: Initial result of the study on chemical compositions of Dandelion (*Taraxacum officinale* WIGG)

TÓM TẮT

*Từ cao ethyl acetate của cây Bồ Công Anh (*Taraxacum officinale* WIGG) thu hái tại Đà Lạt chúng tôi đã phân lập được một flavonoid là luteolin-7-O- β -D-glucopyranoside. Chất này được nhận danh bằng các phương pháp phổ hiện đại.*

Từ khóa: *Taraxacum officinale* WIGG, Flavonoid, Dandelion

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Theo "Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam", Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật 2004, có hai loại Bồ Công Anh, Bồ Công Anh Việt Nam có tên khoa học *Lactuca indica* L., còn gọi là rau Bồ Cóc, Diếp Đại, Lưỡi Cày có mặt ở nhiều nơi nên được nhiều người biết đến. Bồ Công Anh Trung Quốc có tên khoa học là *Taraxacum officinale* WIGG hay còn gọi Hoàng Địa Đình, Nãi Cháp Thảo, chỉ mọc ở những vùng núi cao như Đà Lạt, Sa Pa, Tam Đảo. Ở Các nước Châu Âu như Đức, Pháp trồng cây này làm rau ăn và để làm thuốc.

Trong y học cổ truyền, cây Bồ Công Anh Trung Quốc có tác dụng trong điều trị bệnh gan, giải độc, lợi tiểu, nhuận đường, cao huyết áp, hạ sốt, trị mụn nhọt... Thành phần hóa học của Bồ công Anh đã được nhiều tác giả nước ngoài nghiên cứu, tuy nhiên ở Việt Nam hiện nay chưa thấy có tài liệu nào được công bố.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả bước đầu khảo sát thành phần hóa học từ cao ethyl acetate của cây Bồ Công Anh Trung Quốc mọc hoang tại Đà Lạt.



Hình 1: Cây Bồ Công Anh

¹ Đại học Cần Thơ

² Viện Công Nghệ Hóa Học, Viện KH & CN Việt Nam

2 NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1 Nguyên liệu

Cây Bồ Công Anh nguyên liệu do Trung Tâm Nghiên Cứu và Sản Xuất Dược Liệu Miền Trung cung cấp, được thu hái vào tháng 12 năm 2007 tại thành phố Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng.

2.2 Thiết bị

- Phổ cộng hưởng từ hạt nhân: $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, COSY, DEPT, HSQC, HMBC được ghi trên máy Bruker Avance 500 MHz độ dịch chuyển hóa học (δ) được tính theo ppm, hằng số tương tác (J) tính bằng Hz.
- Phổ hồng ngoại được đo trên máy VECTOR 22, dùng viên nén KBr.
- Phổ UV-VIS được đo trên máy UV-2450.
- Phổ khối lượng được đo trên máy 1100 series LC/MS Trap Agilent.
- Điểm nóng chảy được đo trên máy Electrothermal 9100 (UK) dùng mao quản không hiệu chỉnh.
- Sắc ký lớp mỏng sử dụng bản nhôm silica gel Merck 60F₂₅₄ trắng sẵn dày 0,2mm.
- Sắc ký cột dùng silica gel 60, cỡ hạt 0.04-0.06 mm, Scharlau GE 0048.

2.3 Chiết xuất và cô lập

Toàn bộ phần trên mặt đất cây Bồ Công Anh (4 kg) được rửa sạch, sấy khô ở nhiệt độ thấp, xay vỡ và chiết nóng với cồn loãng theo phương pháp đun hoàn lưu. Sau khi loại dung môi dưới áp suất thấp thu được 250 gam cao B.

Lấy 250 gam cao B hòa tan trong một ít nước nóng, khuấy mạnh để tạo thành hỗn hợp sệt. Sau đó lọc chiết lần lượt với chloroform, ethyl acetate và n-butanol, sau khi loại dung môi, thu được 15 gam cao BC, 12 gam cao BA và 25 gam cao BB.

Từ cao BA (12 g), tiến hành sắc ký cột nhanh với hệ dung môi giải ly ether petrol và ethyl acetate có độ phân cực tăng dần. Tại phân đoạn giải ly với hệ dung môi petroleum ether : ethyl acetate (3:7) thu được chất BA-1. BA-1 được xác định cấu trúc bằng các phổ như IR, MS, các phổ NMR...

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Nhận danh cấu trúc BA-1

Tinh thể BA-1 kết tinh trong methanol dạng bột, màu vàng nhạt, mp = 255-256°C (MeOH).

Sắc ký lớp mỏng, BA-1 hiện vết tròn màu vàng với thuốc thử H_2SO_4 10% trong EtOH, $R_f = 0.3$ (ethyl acetate/acid formic/acid acetic/nước = 10/0,5/0,5/0,5 v/v/v/v) và hiện vết tròn màu vàng với thuốc thử H_2SO_4 10% trong EtOH, $R_f = 0,7$ (ethyl acetate/ethyl methyl ketone/acid formic/nước = 5 : 3 : 1: 1 v/v/v/v).

Phổ MS của BA-1 cho mũi $[\text{M}+\text{H}]^+$ với $m/z = 448.9$ tương ứng khối lượng phân tử của BA-1 bằng 448 đvC. Công thức phân tử $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$.

Bảng 1: Dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, COSY và HMBC của BA-1

Vị trí C/H	$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm)	DEPT (δ , ppm)	$^1\text{H-NMR}$	COSY	HMBC
2	164,47	>C=C			
3	103,15	-CH=	6.743 (1H, s)		$\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_{10,1'}, 2, 4$
4	181,88	>C=O			
5	161,12	>C=C			
6	99,53	-CH=	6.443 (1H, d, J=2)		$\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_5, 7, 8, 10$
7	162,94	>C=C			
8	94,73	-CH=	6.785 (1H, d, J=2,5)		$\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6, 7, 9, 10$
9	156,93	>C=C			
10	105,33	>C=C			
1'	121,36	>C=C			
2'	113,54	-CH=	7.416 (1H, d, J = 2)		$\text{H}_{2'} \rightarrow \text{C}_2, 3', 4', 6'$
3'	145,77	>C=C			
4'	149,92	>C=C			
5'	115,97	-CH=	6.904 (1H, d, J = 8,5)	$\text{H}_{5'}/\text{H}_{6'}$	$\text{H}_{5'} \rightarrow \text{C}_{1'}, 3', 4'$
6'	119,15	-CH=	7.446 (1H, dd, J=2, J=8,5)	$\text{H}_{6'}/\text{H}_{5'}$	$\text{H}_{6'} \rightarrow \text{C}_2, 2', 4'$
1''	99,90	O-CH-O	5.086 (1H, d, J=7.5)	$\text{H}_{1''}/\text{H}_{2''}$	$\text{H}_{1''} \rightarrow \text{C}_7$
2''	73,12	-CH<	3.262 (1H, m)	$\text{H}_{2''}/\text{H}_{1''}$	$\text{H}_{2''} \rightarrow \text{C}_{1'', 3''}$
3''	76,40	-CH<	3.312 (1H, m)		$\text{H}_{3''} \rightarrow \text{C}_{2''}$
4''	69,56	-CH<	3.180 (1H, t, J=9)	$\text{H}_{4''}/\text{H}_{5''}$	$\text{H}_{4''} \rightarrow \text{C}_{3'', 5'', 6''}$
5''	77,15	-CH<	3.434 (1H, m)	$\text{H}_{5''}/\text{H}_{6''}$	$\text{H}_{5''} \rightarrow \text{C}_{6''}$
6''	60,62	-CH ₂ -	3.714 (1H, d, J=10);3,47m	$\text{H}_{6''}/\text{H}_{5''}$	$\text{H}_{6''} \rightarrow \text{C}_{4''}$

Phổ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ ppm, 500 MHz) cho thấy có sự hiện diện proton của nhân thơm. Một mũi bốn của proton nhân thơm tại 7,446 ppm (dd, J = 8,5 Hz, J = 2 Hz)

ở vị trí *meta* với proton mũi đôi tại 7,416 ppm (d, J = 2 Hz) đồng thời ở vị trí *ortho* với proton tại 6.904 Hz (d, J = 8,5 Hz).

Phổ ¹H-NMR cho thấy hai mũi đôi tại 6.443 ppm (d, J = 2 Hz) và tại 6.775 Hz (d, J = 2 Hz) chứng tỏ đây là hai proton trên nhân thơm ở vị trí *meta* với nhau. Một mũi đơn tại 6.743 ppm cho thấy proton này không ghép spin với proton nào.

Bên cạnh đó xuất hiện một mũi đơn tại 12.980 ppm ở vùng từ trường thấp chứng tỏ phân tử BA-1 có nhóm -OH.

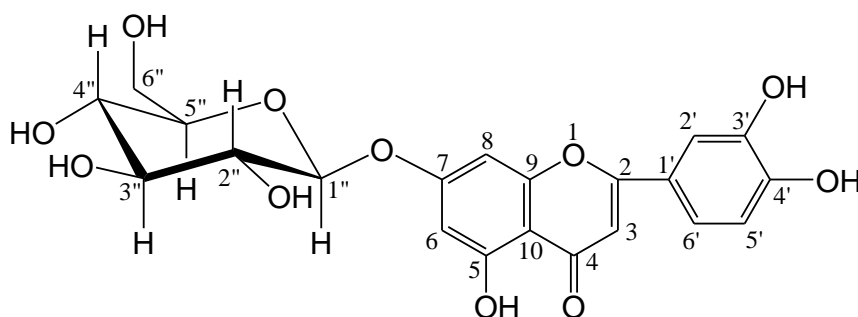
Phổ ¹³C-NMR (DMSO, δ ppm, 500 MHz) kết hợp phổ DEPT cho thấy phân tử BA-1 có 21C trong đó có 1 nhóm -CH₂-, 11 nhóm carbon metil -CH (5 nhóm -CH< và 6 nhóm -CH= kề nối đôi), 9 carbon tứ cấp (8 nhóm >C=C và 1 nhóm >C=O).

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều HSQC và HMBC cho thấy BA-1 thuộc nhóm flavon. Phổ COSY không cho thấy sự tương tác giữa proton ở vị trí 2' và 3'. Vì vậy, có thể nhận định rằng BA-1 là dẫn xuất của luteolin.

Phổ ¹³C-NMR cho một mũi đặc trưng ở 99.90 ppm, là mũi của carbon acetal C_{1''} của phân tử đường. Phổ DEPT 90 cho ta 5 mũi ở các vị trí 73.12; 76.40; 69.56; 77.15; 60.62 kết hợp phổ HSQC, HMBC và COSY cho biết đó là 5 nhóm CH-OH của gốc đường.

Dựa vào phổ HSQC có được giá trị δ H_{1''} = 5.086 ppm, kết hợp phổ ¹H-NMR ta có được H_{1''} (1H, d, J = 7.5 Hz), chứng tỏ đường nối với khung aglycon bằng liên kết β. Phổ HMBC cho thấy có sự tương tác giữa proton H_{1''} với C₇ trong khung aglycon. Vậy trong phân tử BA-1 có 1 đơn vị đường β-glucose gắn vào khung aglycon ở vị trí C₇.

Các kết quả trên phù hợp với dữ liệu phổ của luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside theo tài liệu đã công bố (Mingfu Wang *et al.*, 2003). Cấu trúc của BA-1 như Hình 2.



Hình 2: Luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside

4 KẾT LUẬN-KIẾN NGHỊ

Từ cao ethyl acetate của cây Bồ Công Anh đã cô lập được một flavonoid là Luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside. Theo nhiều tài liệu công bố, Luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside có nhiều tác dụng trong y học đặc biệt là khả năng ức chế tạo ra cholesterol có hại trong máu, làm giảm nguy cơ bệnh cao huyết áp ở người.

Trong thời gian tới sẽ tiến hành cô lập các chất còn lại trong cao ethyl acetate và các cao chiết còn lại. Từ đó làm rõ hơn thành phần hóa học của cây Bồ Công Anh Trung Quốc mọc hoang tại Đà Lạt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Antonio J. Mele´ndez-Marti´nez a, George Britton b, Isabel M. Vicario a, Francisco J. Heredia a, 2006. *HPLC analysis of geometrical isomers of lutein epoxide isolate from Dandelion (Taraxacum officinale F. Weber ex Wiggers)*. *Phytochemistry* 67, pp 771-777.
- Chirstine A, Williams, Fiona Goldstone and jenny Greenham, 1996. *Flavonoids, cinnamic acids and coumarins from the different tissues and medicinal preparations of Taraxacum officinale*. *Phytochemistry*, Vol 42, No 1, pp 121-127.
- Đỗ Tất Lợi, 1995. *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, trang 100-103.
- Gonzalez Collado, F.A. Macias, G.M. Massanet and F. Rodriguez Luis, 1986. *Structure, chemistry and stereochemistry of clementeins sesquiterpene lactones from centaurea clementei*. *Tetrahedron* Vol 42, No 13, pp 3611-3622.
- Hans-Willi Raunald And Jai Tung Huang, 1985. *Taraxacoside, A type of ecylated γ -butylrolactone glycoside from Taraxacum Officinale*. *Phytochemistry*, Vol 24, No 7, pp 1557-1559.
- Kai Zhu, Mara L. Cordeiro, Jocelyn. Atienza, W. Edward Robinson, J R. Samson A. Chow, 1999. *Irreversible inhibition of Human Immunodeficiency Virus Type Intergrase by dicaffeoyl quinic acids*, *Journal of Virology*, vol 73, No 4.
- Mingfu Wang, James E. Simon, Irma Fabiola Avilies, Kan He, Qun- Yi Zheng, and Yaakov Tadmor, 2003. *Analysis of Antioxidative Phenolic Compouds in Artichoke* *J.Agric. Food Chem* 51, 601-608.
- Nguyễn Kim Phi Phụng, 2005. *Phổ NMR sử dụng trong phân tích hữu cơ*. NXB Đại Học Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh.
- Nguyễn Văn Đán, Nguyễn Viết Tựu, 1985. *Phương pháp nghiên cứu cây thuốc*. Nhà xuất bản Y học.
- Phạm Hoàng Hộ, 2000. *Cây Cỏ Việt Nam*. Nhà xuất bản Trẻ, trang 306.
- Võ Văn Chi, 1999. *Từ điển cây thuốc Việt Nam*. Nhà xuất bản Y học.