

# CHIẾT XUẤT PHÂN LẬP MỘT SỐ PHENOLIC GLYCOSID TỪ QUẾ CHI VIỆT NAM (*CINNAMOMUM CASSIA* BLUME)

Nguyễn Minh Khởi<sup>\*</sup>; Đào Văn Đôn<sup>\*\*</sup>  
Hoàng Văn Lương<sup>\*\*</sup>, Trần Minh Ngọc<sup>\*</sup>

## TÓM TẮT

Bốn chất phenolic glycoside 1 - 4 lần đầu tiên được chiết và phân lập từ phân đoạn phân cực n-butanol của dịch chiết methanol Quế chi Việt Nam bằng phương pháp sắc ký cột. Cấu trúc hóa học của các chất được xác định là (+) lyoniresinyl - 3a-  $\beta$ -D-glucoside (1), dihydromelitoside (2), methyl dihydromelitoside (3) và rosavin (4) bằng các phương pháp hóa lý như hình thức, nhiệt độ nóng chảy, độ quay cực, phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis, phổ hồng ngoại IR, phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR và phổ khối MS.

\* Từ khóa: Quế chi; Phenolic glycoside.

## EXTRACTION AND ISOLATION PHENOLIC GLYCOSIDES FROM THE TWIGS OF CINNAMOMUM CASSIA IN VIETNAM

### SUMMARY

Four phenolic glycoside compounds 1 - 4 were firstly extracted and isolated from the n-butanol subfraction of methanol fraction of the twigs of *Cinnamomum cassia* in Vietnam. The chemical structures of the above compounds were identified (+) lyoniresinyl - 3a-  $\beta$ -D-glucoside (1), dihydromelitoside (2), methyl dihydromelitoside (3) and rosavin (4) by physicochemical analysis such as description, melting point, optical rotation, and spectroscopic data: UV, IR, NMR and MS.

\* Key words: *Cinnamomum cassia*; Phenolic glycoside.

### ĐẶT VẤN ĐỀ

Cây quế thuộc chi lớn *Cinnamomum* gồm trên 300 loài. Trong đó, chỉ có 3 loài được gọi là quế, thường sử dụng làm thuốc trong y học cổ truyền, cũng như làm thực phẩm là quế Trung Quốc (*C.cassia*), quế Việt Nam (*C.loureiroi*) và quế Srilanka (*C.zeylanicum*). Ở Việt Nam, có hai loài quế là *C.cassia*, và *C.loureiroi* được trồng và mọc hoang ở các tỉnh Yên Bái, Lào Cai, Thanh Hóa, Quang Nam...[1, 2]

Quế chi (*Ramulus cinnamoni*) là cành non khô của cây quế có tên khoa học là *Cinnamomum cassia* Blume thuộc họ Long não (Lauceae), phân bố ở Việt Nam, miền nam Trung Quốc, Lào và Myanmar. Trong y học cổ truyền, quế chi được sử dụng để điều trị cảm mạo, sốt rét, ra mồ hôi, phong hàn thấp, đau khớp, tim hồi hộp, tức ngực, bế kinh đau bụng, đau dạ dày, khó tiêu, rối loạn tuần hoàn, đái tháo đường [2]. Trên thế giới, đã có nhiều nghiên cứu về thành phần hóa học cũng như tác dụng sinh học của vỏ quế. Các thành phần hóa học được biết đến là monoterpenoids, sesquiterpenoids, diterpenoids, sterols, cinnamaldehyde và các dẫn chất, coumarin, polyphenols [3 - 5]. Nghiên cứu này nhằm mục tiêu xác định thành phần hóa học của Quế chi Việt Nam.

### NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 1. Nguyên liệu.

Các dung môi hữu cơ như methanol (MeOH), n-Butanol (BuOH), ethyl acetat (EtOAc), n-hexan (Hx) đạt độ tinh khiết phân tích.

Chất nhồi cột: silica gel, sephadex LH-20; bản mỏng silica gel 60F<sub>254</sub> (hãng Merk, Đức). Cột sắc ký lỏng điều chế pha đảo RP18 (hãng YMC, Nhật).

Quế chi sau khi thu hái, thái lát mỏng, phơi khô, bảo quản nơi khô ráo, thoáng mát. Mẫu thu hái được xác định tên khoa học và bảo quản tại Khoa Đông Dược, Viện Kiểm nghiệm thuốc TW và tại Khoa Dược liệu, Trường Đại học Dược Hà Nội.

#### 2. Chiết xuất và phân lập.

Cát Quế chi thành lát mỏng (20 kg), chiết nóng 3 lần với ethanol 96%, mỗi lần 40 lít, để nguội, lọc, tập trung dịch lọc, bốc hơi dung môi dưới áp suất giảm thu được cao MeOH (1250 g). Hòa cao MeOH thành hỗn dịch trong nước (theo tỷ lệ 200 g cao trong 1 lít nước), rồi lần lượt lắc phân đoạn với *n*-hexane (Hx), ethyl acetate (EtOAc) và *n*-butanol (BuOH). Cát thu hồi dung môi, thu được cao Hx (310 g), EtOAc (230 g) và BuOH (135 g) có độ phân cực tăng dần.

Tách sơ bộ cao BuOH (135 g) trên sắc ký cột Dianion LH-20, rửa giải bằng hỗn hợp gradient H<sub>2</sub>O và MeOH với nồng độ tăng dần (100:1 → 1:100), thu được tám phân đoạn B1 - B8. Tiếp tục đưa phân đoạn B5 lên cột sắc ký cột silica gel và rửa giải bằng hỗn hợp, thu được 7 phân đoạn B5.1 - B5.7. Tiếp tục tách phân đoạn B5.6 trên sắc ký cột sephadex LH-20 và tinh chế trên sắc ký cột pha đảo YMC-RP18. Rửa giải bằng hệ pha động MeOH - H<sub>2</sub>O (1:5) cho chất 1 (400 mg). Sau khi tách phân đoạn B5.6 trên cột sắc ký sephadex LH-20 với hệ dung môi rửa giải MeOH - H<sub>2</sub>O (1:5), tinh chế bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao điều chế pha đảo YMC-RP18 với hệ pha động MeOH - H<sub>2</sub>O (1:4), thu được chất 2 (15 mg), 3 (10 mg) và 4 (42 mg).

### 3. Cơ sở dữ liệu hóa lý của các chất chiết được (1 - 4).

Để xác định cấu trúc hóa học của các chất chiết được chúng tôi tiến hành xác định tính chất và thông số hóa lý như: nhiệt độ nóng chảy đối với các chất ở thể rắn, độ quay cực với những chất có carbon bất đối, phổ tử ngoại khả kiến (UV-Vis), phổ hồng ngoại (IR), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT - NMR) và phổ khối (MS).

Chất 1: bột vô định hình; mp 175 - 176°C;  $[\alpha]_D^{25}$  - 23,0 (c 0,4; MeOH); UV  $\lambda_{max}$  (MeOH, log  $\epsilon$ ): 222 (3,27), 289 (1,84) nm; IR (KBr)  $\nu_{max}$ : 3385 (OH), 2937, 1612, 1516, 1460, 1322, 1112 (aromatic-CH=CH-)  $cm^{-1}$ ; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6,56 (1H, s, H-8), 6,40 (2H, br s, H-2', 6'), 4,12 (1H, d, *J* = 7,6 Hz, H-4), 3,84 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3,74 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3,61 (1H, d, *J* = 4,8, 11,2 Hz, H-2a), 3,57 (2H, t, *J* = 6,0 Hz, H-3a), 3,45 (1H, dd, *J* = 4,8; 11,2 Hz, H-2a'), 3,30 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 2,66 (2H, d, *J* = 8,0 Hz, H-1), 2,11 (1H, m, H-3); 1,68 (1H, m, H-2), Glc: 4,21 (1H, d, *J* = 6,8 Hz, H-1''); 3,86 (1H, dd, *J* = 2,0, 11,2 Hz, H-6''); 3,23 - 3,49 (4H, overlap, H-2'', 3'', 4'', 5''); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 147,8 (C-3', 5'); 147,4 (C-5); 146,5 (C-7); 138,6 (C-6); 137,9 (C-1'); 133,5 (C-4'); 129,4 (C-9); 125,6 (C-10); 107,0 (C-8); 106,1 (C-6', 2'); 66,7 (C-2a); 63,9 (C-3a); 60,0 (7-OCH<sub>3</sub>); 56,6 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>); 56,4 (5-OCH<sub>3</sub>); 46,7 (C-3); 43,4 (C-4); 41,3 (C-2); 33,9 (C-1); Glc: 104,3 (C-1''); 75,1 (C-2''); 78,3 (C-3''); 71,5 (C-4''); 77,9 (C-5''); 62,8 (C-6''); ESIMS *m/z* 581 [M - H]<sup>-</sup>.

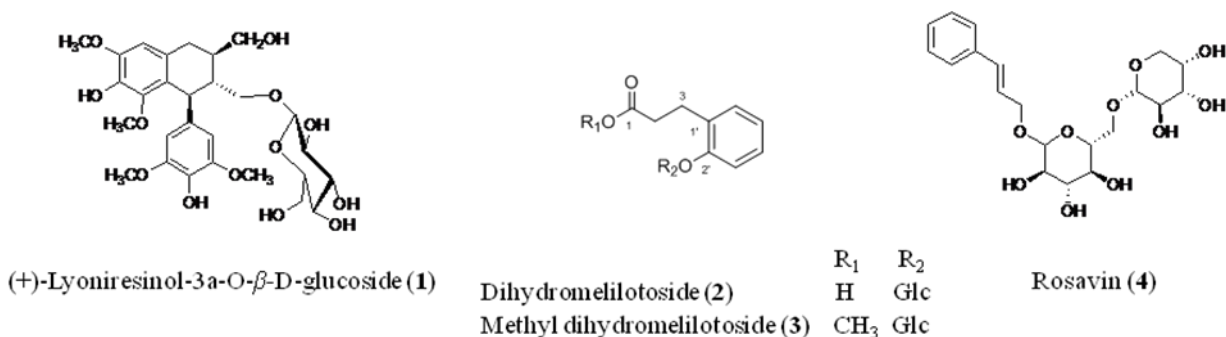
Chất 2: bột vô định hình màu trắng; mp 198°C;  $[\alpha]_D^{25}$  - 15,6 (c 0,5; MeOH); UV  $\lambda_{max}$  (MeOH, log  $\epsilon$ ): 212 (2,83) nm; IR (KBr)  $\nu_{max}$ : 3380 (OH); 2881; 1720; 1490; 1463; 1295; 1095 (aromatic-CH=CH-)  $cm^{-1}$ ; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7,13 - 7,19 (3H, overlap, H-4', 5', 6'); 6,93 (1H, dd, *J* = 1,6; 6,9 Hz, H-3'), 2,97 (2H, m, H-3); 2,61 (2H, t, *J* = 7,5 Hz, H-2), Glc: 4,91 (1H, d, *J* = 7,5 Hz, H-1''), 3,89 (1H, d, *J* = 12,0 Hz, H-6''a); 3,70 (1H, dd, *J* = 4,8; 12,0 Hz, H-6''b), 3,53-3,40 (4H, overlap, H-2'', 3'', 4'', 5''); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz)  $\delta$ : 177,7 (C-1), 157,2 (C-2'); 131,7 (C-6'); 131,1 (C-4'); 128,8 (C-1'); 123,5 (C-5'); 116,5 (C-3'); 102,8 (C-1''); 78,4 (C-5''); 78,3 (C-3''); 75,2 (C-2''); 71,6 (C-4''); 62,7 (C-6''); 35,7 (C-2); 27,2 (C-3); ESIMS *m/z* 351 [M+Na]<sup>+</sup>.

Chất 3: bột vô định hình màu trắng; mp 186 - 189°C;  $[\alpha]_D^{25}$  - 8,2 (c 0,4, MeOH); UV  $\lambda_{max}$  (MeOH, log  $\epsilon$ ): 212 (2,83) nm; IR (KBr)  $\nu_{max}$ : 3380 (OH), 2881, 1720 (C=O), 1490, 1463 1295, 1095 (aromatic-CH=CH-)  $cm^{-1}$ ; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7,12 - 7,20 (3H, overlap, H-4', 5', 6'); 6,92 (1H, dd, *J* = 1,6; 6,9 Hz, H-3'); 3,63 (3H, s, OCH<sub>3</sub>); 2,97 (2H, m, H-3); 2,61 (2H, dt, *J* = 1,5; 7,5 Hz, H-2), Glc: 4,92 (1H, d, *J* = 7,5 Hz, H-1''); 3,89 (1H, d, *J* = 12,0 Hz, H-6''a); 3,70 (1H, dd, *J* = 4,8; 12,0 Hz, H-6''b); 3,53-3,40 (4H, overlap, H-2'', 3'', 4'', 5''); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz)  $\delta$ : 176,0 (C-1); 157,1 (C-2'); 131,3 (C-6'); 131,1 (C-4');

128,9 (C-1'); 123,5 (C-5'); 116,5 (C-3'); 102,7 (C-1''); 78,3 (C-5''); 78.1.3 (C-3''); 75,1 (C-2''); 71,5 (C-4''); 62,7 (C-6''); 52,2 (OCH<sub>3</sub>); 35,3 (C-2); 27,0 (C-3); ESIMS m/z 365 [M+Na]<sup>+</sup>.

Chất 4: bột vô định hình màu trắng; mp 97 - 99°C;  $[\alpha]_D^{25}$  - 50.4 (c 0.5, MeOH); UV  $\lambda_{max}$  (MeOH, log  $\epsilon$ ): 219 (2.88), 266 (2.87) nm; IR (KBr)  $\nu_{max}$ : 3380 (OH), 2881, 1490, 1463 1295, 1095 (aromatic-CH=CH-) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7,41 (2H, dd, J = 1,2; 7,8 Hz; H-5, 9); 7,29 (2H, t, J = 7.8 Hz, H-6, 8); 7,18 (1H, m, H-7); 6,68 (1H, d, J = 15,9 Hz, H-3); 6,36 (1H, td, J = 6,0; 15,9 Hz, H-2); 4,51 (1H, dd, J = 5.7, 13,2 Hz, H-1); 4,37 (1H, d, J = 7,5 Hz, H-1'); 4,33 (1H, d, J = 6,6 Hz, H-1''); 4,10 (dt, 1H, J = 2,1; 11,4 Hz, H-5'' $\alpha$ ); 3,86 (1H, dd, J = 3.0, 12,4 Hz, H-6'' $\alpha$ ); 3,81-3,20 (9H, overlap, H-2', 3', 4', 5', 6' $\beta$ , 2'', 3'', 4'', 5'' $\beta$ ); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz)  $\delta$ : 138,3 (C-4); 133,9 (C-3); 129,6 (C-6, 8); 128,8 (C-7); 127,6 (C-5, 9); 126,8 (C-2); 105,3 (C-1''); 103,4 (C-1'); 78,0 (C-3'); 77,0 (C-5'); 75,1 (C-2); 74,2 (C-3''); 72,4 (C-2''); 71,7 (C-4); 71,0 (C-1); 69,6 (C-6'); 69,5 (C-4''); 66,8 (C-5''); ESIMS m/z 451 [M+Na]<sup>+</sup>.

### KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN



Hình 1: Cấu trúc hóa học của phenolic glucosid (1 - 4) được phân lập từ Quế chi.

Chất 1: thu được ở dạng bột vô định hình màu trắng có nhiệt độ nóng chảy mp 178 - 180°C và góc quay cực riêng  $[\alpha]_D^{25}$  + 23,0 (c 0,14; MeOH); phổ tử ngoại khả kiến UV  $\lambda_{max}$  (MeOH, log  $\epsilon$ ): cho cực đại hấp thụ ở 219 (3,17); 289 (1,84) nm; phổ hồng ngoại IR (KBr)  $\nu_{max}$ : cho pic đặc trưng ở 3404 cm<sup>-1</sup> của nhóm hydroxy và các pic đặc trưng cho liên kết đôi của vòng thơm 2937, 1612, 1516, 1458, 1111, (aromatic-CH=CH-) cm<sup>-1</sup>; dữ liệu phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H -NMR của chất 1 cho tín hiệu dịch chuyển hóa học đặc trưng của aromatic proton ở  $\delta_H$ : 6,57 (1H; s, H-8); 6,41 (2H, br s, H-2', 6'); tín hiệu của 3 nhóm CH ở  $\delta_H$  4,12 (1H, d, J = 7,6 Hz, H-4); 2,11 (1H, m, H-3); 1,69 (1H, m, H-2); tín hiệu của 3 nhóm CH<sub>2</sub> ở  $\delta_H$  3,60 (1H, dd, J = 5,2; 11,2 Hz, H-2a); 3,36 (2H, t, J = 6.0 Hz, H-3a); 2,69 (2H, d, J = 7,6 Hz, H-1); 3,46 (1H, dd, J = 5,2; 11,2 Hz, H-2a'), và tín hiệu của bốn nhóm OCH<sub>3</sub> ở 3,84 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>); 3,74 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>); 3,30 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>). Trên phổ <sup>13</sup>C- và DEPT-NMR cho tín hiệu của 9 carbon bậc 4 ở  $\delta_C$ : 149, (C-3', 5'); 48,8 (C-5); 147,6 (C-7); 139,6 (C-6); 139,0 (C-1'); 134,7 (C-4'); 130,3 (C-9); 126,4 (C-10) và 107,1 (C-6', 2'); 6 carbon bậc 3 ở  $\delta_C$  107,9 (C-8); 46,7 (C-3); 43,4 (C-4); 41,4 (C-2) và 107,1 (C-6', 2'); 3 nhóm carbon bậc 2 ở  $\delta_C$  33,9 (C-1); 66,2 (C-2a); 62,8 (C-3a); và 4 nhóm methoxy carbon ở  $\delta_C$  (7-OCH<sub>3</sub>); 57,0 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>); 56,9 (5-OCH<sub>3</sub>). Trên phổ NMR cũng chỉ ra một nhóm  $\beta$  - D-glucosyl với tín hiệu đặc trưng  $\delta_H$  ở 4,21 (1H, d, J = 6,8 Hz, H-1''); 3,86 (1H, dd, J = 2,0; 11,2 Hz, H-6''); 3,23 - 3,49 (4H, overlap, H-2'', 3'', 4'', 5'') và Glc: 104,3 (C-1''); 75,1 (C-2''); 78,3 (C-3''); 71,5 (C-4''); 77,9 (C-5''); 62,8 (C-6''). Trên phổ khối ESI-MS của 1 cho mảnh ion phân tử m/z 581 [M - H]<sup>-</sup> tương ứng với công thức phân tử C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>13</sub>. Từ phân tích dữ liệu hóa lý kết hợp so sánh với tài liệu tham khảo xác định được phân chất 1 là (+)-lyoniresinol-3a-O- $\beta$ -D-glucoside [5, 6] lần đầu tiên được phân lập từ Quế chi (hình 1).

Chất 2: thu được ở dạng bột vô định hình không màu, có nhiệt độ nóng chảy 196 - 198°C; góc quay cực riêng trong methanol  $[\alpha]_D^{25}$  - 15.6 (c 0,5; MeOH) phổ tử ngoại khả kiến cho cực

đại hấp phụ ở bước sóng  $\lambda_{\max}$  212 nm của vòng thơm. Phổ hồng ngoại cho dải hấp phụ đặc trưng của nhóm OH với  $\nu_{\max}$ : 3380  $\text{cm}^{-1}$ , và các đỉnh hấp phụ của nhóm  $-\text{CH}=\text{CH}-$  thơm ở  $\nu_{\max}$  2.881; 1.490; 1.463; 1.295; 1.095  $\text{cm}^{-1}$ , và nhóm carbonyl ( $-\text{CO}-$ ) ở  $\nu_{\max}$  1720  $\text{cm}^{-1}$ . Phổ khối cho pic ion phân tử ESIMS  $m/z$  351  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  cho công thức phân tử tương ứng  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$ . Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton  $^1\text{H-NMR}$  cho tín hiệu của proton vòng thơm 3H overlap ở  $\delta_{\text{H}}$ : 7,13 – 7,19 (3H, overlap, H-4', 5', 6') và 1H ở  $\delta_{\text{H}}$  6.93 (1H dd,  $J = 1,6; 6,9$  Hz, H-3'); tín hiệu của 2 nhóm methylen ở 2.97 (2H, m, H-3); 2,61 (2H, t,  $J = 7,5$  Hz, H-2), tín hiệu của proton của phần  $\beta$ -D-glycosyl ở 4,91 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1"). Phổ  $^{13}\text{C-}$  và DEPT-NMR cho tín hiệu của 3 carbon bậc 4 trong đó có nhóm carbonyl ở  $\delta$ : 177,7 (C-1) và 157,2 (C-2'); 128,8 (C-1'), 4 nhóm carbon bậc 3 ở  $\delta$  131,7 (C-6'); 131,1 (C-4'); 123,5 (C-5'); 116,5 (C-3'); 2 carbon bậc 2 ở  $\delta_{\text{C}}$  35,7 (C-2); 27,2 (C-3); và 6 carbon của phần đường glucose ở  $\delta_{\text{C}}$  102,8 (C-1"); 78,4 (C-5"); 78,3 (C-3"); 75,2 (C-2"); 71,6 (C-4"); 62,7 (C-6"). Từ các thông số hóa lý trên xác định được chất **4** là dihydromelitoside [7] lần đầu tiên phân lập được từ Quế chi (*hình 1*).

Chất 3: thu được ở dạng bột vô định hình màu trắng, nhiệt độ nóng chảy 186 - 189°C và góc quay cực riêng  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 8.2$  (c 0,4; MeOH). Phổ khối cho mảnh ion phân tử ở ESIMS  $m/z$  365  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  tương ứng với công thức phân tử  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$ . Phổ tử ngoại khả kiến, phổ hồng ngoại của chất **3** rất giống chất **2**, cho thấy chất **3** có cấu trúc giống chất **2**. Phổ  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  - NMR của **3** cho tín hiệu rất giống tín hiệu của **2**, chỉ khác tín hiệu đặc trưng cho nhóm methyl [ $\delta_{\text{H}}$  3,63 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ );  $\delta_{\text{C}}$  52,2 ( $\text{OCH}_3$ )]. Chất **3** được xác định là methyl dihydromelitoside [8] lần đầu tiên phân lập được từ Quế chi (*hình 1*).

Chất 4: thu được sau khi làm sạch ở dạng bột vô định hình không màu, nhiệt độ nóng chảy 97 - 99°C, góc quay cực riêng  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 0.4$ , phổ tử ngoại khả kiến cho cực đại hấp thụ ở bước sóng 219 và 266 nm; phổ hồng ngoại cho đỉnh đặc trưng của nhóm hydroxy (OH) ở  $\nu_{\max}$ : 3380  $\text{cm}^{-1}$ , liên kết của vòng thơm ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) ở  $\nu_{\max}$  2.881, 1.490, 1.463 1.295, 1095 (aromatic- $\text{CH}=\text{CH}-$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; phổ  $^1\text{H}$  - NMR cho tín hiệu đặc trưng cho 5 proton của vòng thơm ở  $\delta_{\text{H}}$ : 7,41 (2H, dd,  $J = 1,2; 7,8$  Hz; H-5, 9); 7,29 (2H, t,  $J = 7,8$  Hz; H-6, 8) và 7,18 (1H, m, H-7); 2 trans-olefin proton ở  $\delta_{\text{H}}$ : 6.68 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-3) và 6.36 (1H, td,  $J = 6.0, 15.9$  H-2), và 2 proton của nhóm methylen ở  $\delta_{\text{H}}$  4,51 (2H, dd,  $J = 5,7; 13,2$  Hz, H-1). Tín hiệu đặc trưng của proton phân tử đường  $\beta$ -D-glucosyl ở  $\delta_{\text{H}}$  4,37 (1H, d,  $J = 7,5$  Hz; H-1') và rhamnosyl ở  $\delta_{\text{H}}$  4,33 (1H, d,  $J = 6,6$  Hz; H-1"). Trên phổ  $^{13}\text{C-}$ , DEPT - NMR cho tín hiệu của 1 carbon bậc 4 ở  $\delta_{\text{C}}$  138,3 (C-4); 5 carbon bậc 3 của vòng thơm ở  $\delta_{\text{C}}$  133,9 (C-3) và 129,6 (C-6, 8); 128,8 (C-7); 127,6 (C-5, 9); 2 olefin carbon ở  $\delta_{\text{C}}$  133,9 (C-3); 126,8 (C-2); và 1 carbon bậc một ở và các tín hiệu của phần đường  $\beta$ -D-glucosyl và rhamnosyl. Độ chuyển dịch hóa học của carbon ở vị trí C-6' của  $\beta$ -D-glucosyl ( $\delta_{\text{C}}$  69.6) cho thấy rhamnosyl liên kết với  $\beta$ -D-glucosyl ở vị trí C-6'. Hơn nữa, vị trí C-1 có độ chuyển dịch hóa học  $\delta_{\text{C}}$  71.0, cho thấy phần đường  $\beta$ -D-glucosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-rhamnosid liên kết với aglycon ở vị trí C-1. Tổng hợp các dữ liệu hóa lý và so sánh với số liệu tài liệu tham khảo, chất **4** được xác định cấu trúc là rosavin [9], lần đầu tiên phân lập được từ dịch chiết Quế chi (*hình 1*).

## KẾT LUẬN

Từ dịch chiết methanol của Quế chi thu hái ở Việt Nam, đã phân lập được 4 phenolic glucosid bằng phương pháp sắc ký cột hồ silica gel, dianion, sephadex LH-20 và được tinh chế bằng cột sắc ký lỏng điều chế pha đảo. Xác định được cấu trúc hóa học của 4 phenolic glycoside là (+)-lyoniresinol-3a-O- $\beta$ -D-glucoside (**1**), dihydromelitoside (**2**), methyl dihydromelitoside (**3**) và rosavin (**4**) bằng phương pháp phân tích các thông số hóa lý như tính chất, nhiệt độ nóng chảy và phân tích các phổ như tử ngoại (UV), hồng ngoại (IR), cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và phổ khối, kết hợp phương pháp truy hồi số liệu. Nghiên cứu này góp phần làm rõ thành phần hoạt chất có trong dược liệu Quế chi ở Việt Nam.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Huy Bích, Đặng Quang Chung, Bùi Xuân Chương, Nguyễn Thượng Dong, Đỗ Trung Đàm, Phạm Văn Hiến, Vũ Ngọc Lộ, Phạm Duy Mai, Phạm Kim Mẫn, Đoàn Thị Nhu, Nguyễn Tập, Trần Toàn. Cây và động vật làm thuốc ở Việt Nam. NXB khoa học kỹ thuật. 2003, Tập 2, tr.454.
2. Đỗ Tất Lợi. Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam. NXB Y học. 2004, tr.862.
3. Nohaza, T; Kashiwada, Y; Murakami, K; Tomimasu, T; Kido, M; Yagi, A; Hishioka, I. Chem. Pharm. Bull. 1981, 29, pp.2451-2459.
4. Yazaki, K; Okudu, T. Phytochemistry. 1990, 29, pp.1559-1562.
5. Achenbach, H, Löwel, M, Waibel, R, Gupta, M. & Solis. P. New lignan glucosides from *Stemmadenia minima*. Planta Med. 1992, 58, pp.270-272.
6. Yang, Y. L, Chang, F. R. & Wu, Y. C. Squadinorlignoside: A novel 7,9-Dinorlignan from the stems of *Annona squamosa*. Helvetica Chimica Acta. 2005, 88, pp.2731-2737.
7. Taskova, R. M, Gottfredsen, C. H. & Jensen, S. R. Chemotaxonomic markers in digitalideae (Plantaginaceae). Phytochemistry. 2005, 66, pp.1440-1447.
8. Malakov, P. Y, Papanov, G. Y. De La Torre, M. C. & Rodriguez, B. Constituents of *Ajuga laxmanii*. Fitoterapia. 1998, 69, pp.552-554.
9. Kishida, M. & Akita, H. Synthesis of rosavin and its analogues based on a Mizoroki-Heck type reaction. Tetrahedron: Asymmetry. 2005, 16, pp.2625-2630.