

# KHẢO SÁT THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA LÁ ACTISÔ ĐÀ LẠT (*CYNARA SCOLYMUS L.*)

Tăng Hiến Quốc<sup>1</sup> và Nguyễn Ngọc Hạnh<sup>2</sup>

## ABSTRACT

*One flavonoid cynaroside (luteolin-7-O-β-glucopyranoside) was isolated from the ethyl acetate extract of dried Artichoke (Cynara scolymus L.) fresh leaves which is planted in Da Lat. The structure was elucidated by modern spectrometric methods: <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, COSY, HMBC, HSQC, DEPT and MS.*

**Keywords:** *Cynara scolymus L., Artichoke, flavonoid*

**Title:** *Study on the chemical compositions of Artichoke leaves in Da Lat*

## TÓM TẮT

*Một flavonoid đã được tìm thấy trong cao chiết ethyl acetate của lá actisô được trồng tại Đà Lạt. Cấu trúc của flavonoid này được định danh bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như: phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân, phổ khối lượng. Hợp chất đó là luteolin-7-O-β-glucopyranoside.*

**Từ khóa:** *Cynara scolymus L., Artichoke, flavonoid*

## 1 MỞ ĐẦU

Actisô là một loại cây quý có nguồn gốc từ vùng Địa Trung Hải được di thực vào Việt Nam và trồng nhiều ở Đà Lạt. Tên khoa học Actisô là *Cynara scolymus L.* thuộc họ Cúc (Asteraceae). Những công trình nghiên cứu về Actisô cho thấy các thành phần của nó từ hoa, lá, thân, rễ đều có tác dụng trong việc chữa bệnh và làm thực phẩm. Các flavonoid, caffeoylquinic acid... được chiết xuất từ Actisô có tác dụng trong việc điều trị một số bệnh như: gan, mật, trợ tim, chống oxy hóa, làm giảm cholesterol máu, đặc biệt là kháng virus HIV (Đỗ Tất Lợi, 1995; Võ Văn Chi, 1999; Nguyễn Văn Đàn, 1985; Kai Zhu, 1999; Mingfu Wang, 2003; Jiri Slanina, 2001; Angel Gil-Izquierdo, 2002). Trong bài báo này, chúng tôi góp phần tìm hiểu thành phần hóa học của lá Actisô Đà Lạt trong cao ethyl acetate.

## 2 THỰC NGHIỆM

### 2.1 Nguyên liệu

Lá Actisô được mua tại vườn nhà Ông Nguyễn Đình Thanh 108 tổ 27 phường 22 Thành phố Đà Lạt vào tháng 10 năm 2006.

### 2.2 Thiết bị

Điểm nóng chảy được đo trên máy Electrothemat 9100 (UK) dùng mao quản không hiệu chỉnh.

<sup>1</sup> Đại học Cần Thơ

<sup>2</sup> Viện Công Nghệ Hóa Học, Viện Khoa học & Công nghệ Việt Nam

Phổ hồng ngoại được đo trên máy VECTOR 22, dùng viên nén KBr.

Phổ UV-VIS được đo trên máy UV-2450

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 được tính theo  $\delta$  (ppm), hằng số tương tác (J) tính bằng Hz.

Phổ khối lượng được đo trên máy 1100 series LC/MS Trap Agilent.

Sắc ký lớp mỏng sử dụng bản nhôm silicagel Merck 60F254 tráng sẵn dày 0.2 mm.

### 2.3 Chiết xuất và cô lập

Lá Actisô tươi (6 kg) bỏ cọng được đun hoàn lưu với ethanol 98°, cô loại dung môi và thu được 216 g cao L, thêm 0.5 lít nước vào và khuấy mạnh để tạo thành một hỗn hợp sệt. Sau đó được lọc lần lượt với các dung môi: chloroform, ethyl acetate, n-butanol thu hồi dung môi thu được các cao LC, LA, LB, LW với hiệu suất lần lượt là: 0.04%, 0.22%, 0.23%, 0.75%

Từ cao LA (8 g) tiến hành sắc ký cột nhanh với hệ dung môi có độ phân cực tăng dần. Các phân đoạn có  $R_f$  giống nhau trên sắc ký lớp mỏng được gộp lại thành 5 phân đoạn chính, phân đoạn 4 (1,3 g). Ở hệ dung môi giải ly xăng công nghiệp: ethyl acetate = 4: 6 và 3: 7 xuất hiện tinh thể LA1.

## 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tinh thể LA1 ở dạng bột màu vàng, kết tinh trong methanol, điểm nóng chảy: 256-257 °C, sắc ký lớp mỏng và hiện màu bằng thuốc thử  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% trong ethanol cho một vết tròn màu vàng  $R_f = 0.15$  (EtOAc-acid formic-acid acetic- $\text{H}_2\text{O} = 10 : 0.2 : 0.2 : 0.2$ )

Phổ MS có mũi chính với  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 449$  cho biết khối lượng phân tử của LA1 là 448 đvC.

Phổ  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO,  $\delta$  ppm, 500 MHz) cho hai mũi đôi tại 6.44 ppm và 6.78 ppm (d,  $J = 2$  Hz) chứng tỏ chúng ở vị trí *meta*, một mũi đôi của proton nhân thơm tại 6.09 ppm (d,  $J = 8.5$  Hz) và một mũi bốn của proton nhân thơm tại 7.44 ppm (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2$  Hz) chứng tỏ chúng ở vị trí *ortho*. Đồng thời tại 7.41 ppm cũng có một mũi đôi (d,  $J = 2$  Hz), mũi đôi này cũng ghép với mũi trên ở vị trí *meta*. Ngoài ra còn hiện diện một mũi đơn tại 12.98 ppm cho thấy phân tử LA1 có nhóm -OH.

Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO,  $\delta$  ppm, 500 MHz) kết hợp phổ DEPT cho thấy LA1 có 21C trong đó có 1 nhóm  $>\text{C}=\text{O}$ , 1 nhóm  $-\text{CH}_2-$ , 5 nhóm  $-\text{CH}<$ , 6 nhóm  $-\text{CH}=\text{C}$  kề nối đôi, 8 nhóm  $>\text{C}=\text{C}$ .

Kết hợp với phổ cộng hưởng từ hạt nhân 2 chiều HSQC và HMBC cho thấy LA1 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 LA1 là dẫn xuất của luteolin.

Ngoài ra, phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  cho một mũi đặc trưng ở 99.9 ppm, là mũi của acetal  $\text{C}_{1\text{glc}}$  của đường. Dựa vào phổ HSQC có được giá trị  $\delta_{\text{H1glc}} = 5.1$  ppm, kết hợp phổ

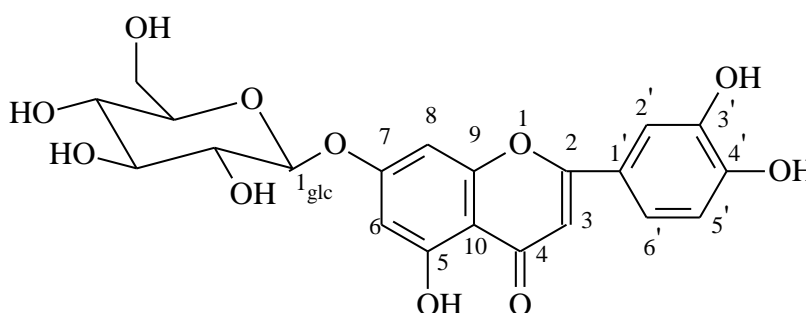
<sup>1</sup>H-NMR ta có được H<sub>1glc</sub> (1H, d, J = 7.5 Hz), chứng tỏ đường nối với khung aglycon bằng liên kết β. Phổ HMBC cho thấy có sự tương tác giữa proton H<sub>1glc</sub> với C<sub>7</sub> trong khung aglycon.

Mặt khác, phổ DEPT 90 cho ta 5 mũi ở các vị trí 73.1; 76.4; 69.6; 77.1; 60.6 kết hợp phổ HSQC, HMBC và COSY cho biết đó là 5 nhóm CH-OH của gốc đường. Vậy trong phân tử LA1 có 1 đơn vị đường β-glucose gắn vào khung aglycon ở vị trí C<sub>7</sub>.

**Bảng 1: Dữ liệu phổ <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, DEPT, COSY và HMBC của LA1**

Vị trí C	<sup>13</sup> C-NMR (δ ppm)	DEPT	<sup>1</sup> H-NMR (δ ppm)	COSY	HMBC	
2	164.5	>C=C				
3	103.2	-CH<	6.74 (1H, s)		H <sub>3</sub> → C <sub>10, 1'', 2, 4</sub>	
4	181.9	>C=O				
5	161.1	>C=C				
6	99.5	-CH<	6.44 (1H, d, J = 2 Hz)		H <sub>6</sub> → C <sub>5, 7, 8, 10</sub>	
7	162.9	>C=C				
8	94.7	-CH<	6.78 (1H, d, J = 2 Hz)		H <sub>8</sub> → C <sub>6, 7, 9, 10</sub>	
9	156.9	>C=C				
10	105.3	>C=C				
1'	121.4	>C=C				
2'	113.5	-CH<	7.41 (1H, d, J = 2 Hz)		H <sub>2'</sub> → C <sub>2, 3', 4', 6'</sub>	
3'	145.7	-CH<				
4'	149.9	>C=C				
5'	116.0	-CH<	6.90 (1H, d, J = 8.5 Hz)	H <sub>5'/H6'</sub>	H <sub>5'</sub> → C <sub>1', 3', 4'</sub>	
6'	119.2	-CH<	7.45 (1H, dd, J = 8.5 Hz, J = 2 Hz)	H <sub>6'/H5'</sub>	H <sub>6'</sub> → C <sub>2, 2', 4'</sub>	
<b>GLUCOSE</b>	1 <sub>glc</sub>	99.9	CH	5.07 (1H, d, J = 7.5 Hz)	H <sub>1glc</sub> /H <sub>2glc</sub>	H <sub>1glc</sub> → C <sub>7</sub>
	2 <sub>glc</sub>	73.1	CH	3.26 (1H, m)	H <sub>2glc</sub> /H <sub>1glc</sub>	H <sub>2glc</sub> → C <sub>1glc, 3glc</sub>
	3 <sub>glc</sub>	76.4	CH	3.30 (1H, m)		H <sub>3glc</sub> → C <sub>2glc</sub>
	4 <sub>glc</sub>	69.6	CH	3.18 (1H, t, J = 9 Hz)	H <sub>4glc</sub> /H <sub>5glc</sub>	H <sub>4glc</sub> → C <sub>3glc, 5glc, 6glc</sub>
	5 <sub>glc</sub>	77.1	CH	3.46 (1H, m)	H <sub>5glc</sub> /H <sub>6glc</sub>	H <sub>5glc</sub> → C <sub>6glc</sub>
	6 <sub>glc</sub>	60.6	CH <sub>2</sub>	3.71 (1H, d, J = 10 Hz)	H <sub>6glc</sub> /H <sub>5glc</sub>	H <sub>6glc</sub> → C <sub>4glc</sub>

Cấu trúc của LA1 như hình 1.



**Hình 1: Luteolin-7-O-β-glucopyranoside (cynaroside)**

Vậy LA1 là luteolin-7-O-β-glucopyranoside (cynaroside). Kết quả này phù hợp với số liệu phổ cynaroside đã được công bố (Mingfu Wang, 2003)

#### 4 KẾT LUẬN

Từ cao ethyl acetate của lá Actisô tươi đã cô lập được 107 mg một flavonoid (hiệu suất chiết 0.002 %). Bằng các kỹ thuật phân tích hiện đại chúng tôi đã nhận danh được chất đó là *luteolin-7-O- $\beta$ -glucopyranoside*.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Angel Gil-Izquierdo, Maria Angeles Conesa Federico Ferreres, Maria Isabel Gil, 2002. Influence of modified atmosphere packaging on quality, vitamin C and phenolic content of artichokes (*Cynara scolymus* L.). *Eur Food Res Technol*, 215, 21–27.
- Đỗ Tất Lợi, 1995. Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam. NXB Khoa học và Kỹ thuật.
- Jiri Slanina, Eva Taborska, Hana Bochorakova, Iva Slaninova, Otakar Humpa, W. Edward Robinson, Jr. and Karl H. Schram, 2001. New and facile method of preparation of the anti-HIV-1 agent, 1,3-dicaffeoylquinic acid. *Tetrahedron Letters*, 42, 3383–3385.
- 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.
- Keiko Azuma, Katsunari Ippoushi, Masayoshi Nakayama, Hidekazu Ito, Hisao Higashio, and Junji Terao, 2000. Absorption of chlorogenic acid and caffeic acid in rats after oral administration. *J. Agric. Food Chem*, 48, 5496-5500.
- Mingfu Wang, James E. Simon, Irma Fabiola Avilies, Kan He, Qun-Yi Zheng, and Yaakov Tadmor, 2003. Analysis of antioxidative phenolic compounds in Artichoke. *J. Agric. Food Chem*, 51, 601-608
- Nguyễn Kim Phi Phụng, 2005. Phổ NMR sử dụng trong phân tích hữu cơ. NXB ĐHQG Thành phố Hồ Chí Minh.
- Nguyễn Văn Đàn, Nguyễn Viết Tựu, 1985. Phương pháp nghiên cứu cây thuốc. NXB Y học.
- Võ Văn Chi, 1999. Từ điển cây thuốc Việt Nam. NXB Y học.