

THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CỦA THÂN CÂY MÀ CÁ (*Buchanania lucida* Blume)

Đến tòa soạn 28-02-2021

Nguyễn Trung Nhân, Nguyễn Thanh Tùng, Nguyễn Thị Thương, Đặng Hoàng Phú,
Nguyễn Xuân Hải, Lê Hữu Thọ, Đỗ Văn Nhật Trường, Nguyễn Thị Thanh Mai
Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại Học Quốc gia Tp.HCM

SUMMARY

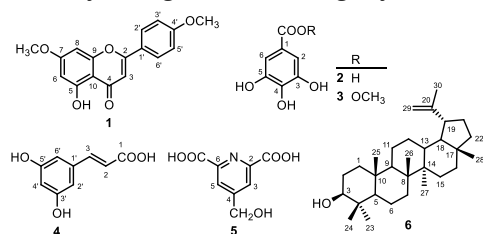
CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE STEMS OF *Buchanania lucida* BLUME

From the stems of *Buchanania lucida* Blume (Anacardiaceae) were collected in Dong Nai province, four phenolic compounds, one triterpenoid, and one alkaloid have been isolated from the ethyl acetate and *n*-butanol extracts. The chemical structures of these compounds were determined by NMR and mass spectra along with a comparison with published data and they are 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (1), acid gallic (2), methyl gallate (3), acid *trans*-3,5-dihydroxycinnamic (4), acid 4-(hydroxymethyl)pyridine-2,6-dicarboxylic (5), and lupeol (6). These compounds were first reported in *Buchanania lucida*.

Key words: *Buchanania lucida*, Anacardiaceae.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chi *Buchanania* có khoảng 45 loài, phân bố ở vùng nhiệt đới Châu Á tới Malaysia, Philippines, Australia và các đảo Thái Bình Dương. Chay sáng có tên khoa học là *Buchanania lucida* thuộc họ Đào lộn hột, là loại cây gỗ lớn, cao đến 25 m, nhánh non đầy lông màu gỉ sắt.[1] Hiện nay loại thảo mộc này trở nên hiếm dần, thêm vào đó chưa có nghiên cứu nào về loài cây này trên thế giới cũng như trong nước. Thành phần hóa học của loài cùng chi *Buchanania lanzan* có chứa các hợp chất thuộc khung phenolic như: flavonoid và tannin.[2] Theo y học dân gian thì những loài thuộc chi *Buchanania* dùng chữa vết thương, trị tiêu chảy, kháng khuẩn, và kháng oxy hóa.[1,3]



Hình 1. Cấu trúc hoá học của các hợp chất phân lập

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát thành phần hóa học của thân cây Chay sáng (*Buchanania lucida*) thu hái ở tỉnh Đồng Nai. Từ cao ethyl acetate đã cô lập được 5 hợp chất là acid gallic (2), methyl gallate (3), acid *trans*-3,5-dihydroxycinnamic (4) và lupeol (6). Và từ cao *n*-butanol đã cô lập được 2 hợp chất là 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (1) và acid 4-(hydroxymethyl)pyridine-2,6-dicarboxylic (5) (Hình 1). Đặc biệt, hợp chất 5 lần đầu tiên được phân lập từ tự nhiên, các hợp chất còn lại đều được phát hiện lần đầu tiên trong cây này.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị và hóa chất

Máy NMR Bruker Avance 500 [500 MHz (^1H) và 125 MHz (^{13}C)]. Sắc kí lớp mỏng trên bản nhôm tráng sẵn và sắc kí cột sử dụng silica gel Merck, Kielselgel 60 F₂₅₄ (40-63 μm) và silica gel Merck 60 RP-18 (40-63 μm). Các dung môi sử dụng cho quá trình thực nghiệm (*n*-hexane, chloroform, ethyl acetate, *n*-butanol, methanol, acetone, và acid acetic) đều được

mua của Xilong (Trung Quốc), có độ tinh khiết >99%.

2.2. Nguyên liệu

Mẫu thân cây Chay sáng (*Buchanania lucida* Blume) được thu hái ở Khu Bảo tồn Thiên nhiên Văn hóa Đồng Nai, Xã Mã Đà, Huyện Vĩnh Cửu, Tỉnh Đồng Nai vào tháng 03 năm 2015 và được định danh bởi PGS. TS. Trần Hợp, Viện Sinh học nhiệt đới, Thành phố Hồ Chí Minh.

2.3. Ly trích và điều chế cao

Bột thân cây Chay sáng (6.0 kg) được chiết nóng với dung môi methanol bằng cách đun hoàn lưu trong 3h, lọc lấy dịch chiết, cô quay thu hồi dung môi dưới áp suất thấp thu được cao methanol thô (600 g). Cao methanol được phân tán vào nước rồi trích lỏng-lỏng lần lượt với các dung môi có độ phân cực tăng dần như *n*-hexane, chloroform, ethyl acetate, và *n*-butanol thu được các cao tương ứng là cao *n*-hexane (20 g), cao chloroform (30 g), cao ethyl acetate (60 g), cao *n*-butanol (50 g), và cao H₂O (350 g).

2.4. Phân lập chất

Thực hiện sắc ký cột trên silica gel pha thường một phần cao ethyl acetate (35 g), sử dụng các dung môi *n*-hexane-ethyl acetate (0-100% ethyl acetate) thu được 12 phân đoạn (EA1-EA12). Phân đoạn EA2 (2.5g) thực hiện sắc ký cột silica gel và giải ly với hệ dung môi *n*-hexane-ethyl acetate (9:1) thu được 4 phân đoạn (EA2.1-EA2.4). Thực hiện sắc ký cột silica gel nhiều lần trên phân đoạn EA2.1 và giải ly với hệ dung môi *n*-hexane-ethyl acetate (9:1) thu được hợp chất **6**. Phân đoạn EA5 (2.1g) thực hiện sắc ký cột silica gel và giải ly với hệ dung môi *n*-hexane-ethyl acetate (0-100% ethyl acetate) thu được 3 phân đoạn (EA5.1-EA5.3). Thực hiện sắc ký cột silica gel trên phân đoạn EA5.2 và giải ly với hệ dung môi chloroform-methanol (9:1) thu được 3 phân đoạn (EA5.2.1-EA5.2.3). Phân đoạn EA5.2.2 được thực hiện sắc ký lớp mỏng điều chế và giải ly với hệ dung môi toluen-ethyl acetate-acid acetic (8:1.6:0.4) thu được hợp chất **2**. Tiếp tục thực hiện sắc ký cột silica gel pha đảo trên phân đoạn EA5.2.3 và giải ly với

hệ dung môi H₂O-methanol (0-100% methanol) thu được hợp chất **4**. Thực hiện sắc ký cột silica gel trên phân đoạn EA5.3 và giải ly với hệ dung môi *n*-hexane-chloroform-acetone (5:3:2) thu được 2 phân đoạn (EA5.3.1 và EA5.3.2). Phân đoạn EA5.3.2 được tiến hành sắc ký cột nhiều lần và giải ly với hệ dung môi giải ly *n*-hexane-chloroform (7:3) thu được hợp chất **3**.

Tiến hành sắc ký cột trên silica gel pha thường cao *n*-butanol (50 g), dung hệ dung môi giải ly chloroform-methanol có độ phân cực tăng dần từ 0% methanol đến 100% methanol thu được 10 phân đoạn (Bu1-Bu10). Từ phân đoạn Bu7 được tiến hành sắc ký cột silica gel với hệ dung môi giải ly chloroform-methanol (5-20% methanol) thu được 27 phân đoạn (Bu7.1-Bu7.27). Phân đoạn Bu7.1 được tiến hành sắc ký cột nhiều lần trên silica gel pha thường và pha đảo C-18 kết hợp cột Sephadex LH-20 thu được hợp chất **1** và **5**.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Biện luận hợp chất 1

Hợp chất **1** thu được dưới dạng tinh thể hình kim màu vàng, tan tốt trong dung môi chloroform, có hấp thụ UV. Sắc ký lớp mỏng trên silica gel pha thường với hệ dung môi giải ly chloroform-methanol (99:1) hiện hình bằng dung dịch H₂SO₄ 10% trong ethanol và hơi nóng xuất hiện một vết tròn màu vàng, còn khi cho hiện hình bằng dung dịch FeCl₃-EtOH 30% cho màu xanh dương đậm.

Phổ ¹H-NMR của hợp chất **1** cho thấy có sự xuất hiện các tín hiệu của 2 proton thơm ghép *meta* [δ_H 6.48 (1H; d, $J=2.2$ Hz, H-6)] và [δ_H 6.36 (1H; d, $J=2.2$ Hz, H-8)] tương ứng với 1 vòng benzene mang bốn nhóm thế tại các vị trí 1, 2, 3, 5; 2 cặp proton thơm ghép *ortho* [δ_H 7.84 (2H; d, $J = 8.9$ Hz, H-2', H-6')] và [δ_H 7.02 (2H; d, $J = 8.9$ Hz, H-3', H-5')] tương ứng với 1 vòng benzene mang hai nhóm thế tại các vị trí 1, 4; 1 proton olefin cô lập [δ_H 6.57 ppm (1H, s, H-3)]; 1 nhóm hydroxyl kiềm nối [δ_H 12.80 (1H, s, 5-OH)]. Mặt khác, ở vùng trường cao có 2 tín hiệu tương ứng với 2 nhóm methoxyl [δ_H 3.89 ppm (3H, s, 7-OCH₃)] và [δ_H 3.90 (3H, s, 4'-OCH₃)] (Bảng 1).

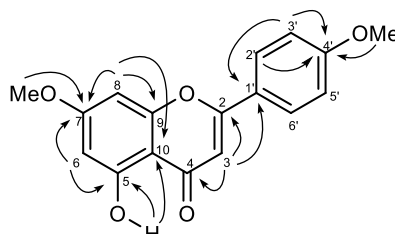
Bảng 1. Dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất **1** trong dung môi CDCl_3 .

Vị trí	δ_{H} (ppm)	δ_{C} (ppm)
2		164.2
3	6.57 (1H, s)	104.5
4		182.6
5		165.6
6	6.48 (1H, d, 2.2)	98.2
7		162.3
8	6.36 (1H, d, 2.2)	92.8
9		157.9
10		105.7
1'		123.7
2'	7.84 (1H, d, 8.9)	128.2
3'	7.02 (1H, d, 8.9)	114.7
4'		162.8
5'	7.02 (1H, d, 8.9)	114.7
6'	7.84 (1H, d, 8.9)	128.2
7-OCH₃	3.89 (1H, s)	55.9
4'-OCH₃	3.90 (1H, s)	55.7
5-OH	12.8 (1H, brs)	

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất **1** cho thấy có sự xuất hiện các tín hiệu của 17 carbon; trong đó có 1 carbon carbonyl của nhóm ketone [δ_{C} 182.6 (C-4)]; 4 carbon thơm nối với oxygen [δ_{C} 165.6 (C-5)], [δ_{C} 162.3 (C-7)], [δ_{C} 157.9 (C-9)], [δ_{C} 162.8 (C-4')]; 2 carbon thơm trí hoán không mang oxygen [δ_{C} 105.7 (C-10)], [δ_{C} 123.7 (C-1')]; 6 carbon thơm methine [δ_{C} 98.2 (C-6)], [δ_{C} 92.8 (C-8)], [δ_{C} 128.2 (C-2', C-6')], [δ_{C} 114.7 (C-3', C-5')]; 1 carbon olefin mang nhóm thế [δ_{C} 164.2 (C-2)]; 1 carbon olefin methine [δ_{C} 104.5 (C-3)]; 2 carbon methoxyl [δ_{C} 55.9 (7-OCH₃)], [δ_{C} 55.7 (4'-OCH₃)] (Bảng 1).

Từ các dữ liệu phổ trên cho thấy, hợp chất **1** có cấu trúc của một khung flavonoid với 1 nhóm hydroxyl kiềm nối và 2 nhóm methoxyl. Phân tích phổ HSQC và HMBC của của hợp chất **1** cho thấy proton của nhóm hydroxyl kiềm nối [δ_{H} 12.80 (1H; s)] tương quan HMBC với carbon thơm mang oxygen [δ_{C} 165.6] và carbon thơm trí hoán không mang oxygen [δ_{C} 105.7] cho phép xác nhận nhóm hydroxyl kiềm nối gắn vào vị trí C-5. Đồng thời, tương quan HMBC giữa proton của nhóm methoxyl [δ_{H}

3.89 (3H; s)] với carbon thơm mang oxygen [δ_{C} 162.3] chứng tỏ C-7 mang nhóm methoxyl này, tương tự nhóm methoxyl [δ_{H} 3.90 (3H; s)] đính vào C4' (Hình 2).



Hình 2. Tương quan HMBC (mũi tên) của hợp chất **1**

Tiến hành tra cứu và so sánh với tài liệu tham khảo cho thấy cấu trúc của hợp chất **1** và 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone [4] có sự tương đồng. Do đó, cấu trúc của hợp chất **1** được đề nghị là 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone.

3.2. Biện luận hợp chất **2**

Hợp chất **2** thu được ở dạng tinh thể hình kim màu trắng, tan tốt trong dung môi acetone. Sắc ký lớp mỏng trên silica gel pha thường với hệ dung môi giải ly toluen–ethyl acetate–acid acetic (8:1.6:0.4) thu được vết tròn màu tím dưới tia UV ở bước sóng 254 nm và không hiện hình với thuốc thử vanillin hơi nóng. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất **2** cho thấy có sự xuất hiện một tín hiệu của 2 proton hương phương [δ_{H} 7.15 (2H, s, H-2 và H-6)] tương ứng với 1 vòng benzene mang bốn nhóm thế tại các vị trí 1, 3, 4, 5 (Bảng 2). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất **2** cho thấy có sự xuất hiện các tín hiệu của 7 carbon; trong đó có 1 carbon carbonyl của nhóm acid [δ_{C} 168.1 (1-COOH)]; 3 carbon thơm trí hoán nối oxygen [δ_{C} 146.1 (C-3 và C-5)], [δ_{C} 138.7 (C-4)]; 1 carbon thơm trí hoán [δ_{C} 122.2 (C-1)]; 2 carbon thơm methine [δ_{C} 110.2 (C-2 và C-6)] (Bảng 2).

Bảng 2. Dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất **2** trong dung môi CD_3COCD_3 .

Vị trí	δ_{H}	δ_{C}
1		122.2
2,6	7.15 (2H, s)	110.2
3,5		146.1
4		138.7
1-COOH		168.1

Từ các dữ liệu phổ trên cho thấy, hợp chất **2** có cấu trúc đối xứng của một vòng benzene với 1 nhóm acid và 3 nhóm hydroxyl. Tiến hành tra cứu và so sánh với tài liệu tham khảo cho thấy cấu trúc của hợp chất **3** và acid gallic [5] có sự tương đồng. Do đó, cấu trúc của hợp chất **2** được đề nghị là acid gallic.

3.3. Biện luận hợp chất 3

Hợp chất **3** thu được ở dạng tinh thể hình kim màu trắng, tan tốt trong dung môi DMSO. Sắc ký lớp mỏng trên silica gel pha thường với hệ dung môi giải ly *n*-hexane–chloroform (7:3) thu được vết tròn màu tím dưới tia UV ở bước sóng 254 nm và không hiện hình với thuốc thử vanillin hơi nóng.

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất **3** cho thấy có sự xuất hiện các tín hiệu của 2 proton hương phương $[\delta_{\text{H}} 6.95 \text{ (2H, s, H-2 và H-6)}]$ tương ứng với 1 vòng benzene mang bốn nhóm thế tại các vị trí 1, 3, 4, 5; 1 nhóm methoxyl $[\delta_{\text{H}} 3.74 \text{ (3H, s, 1-COOCH}_3\text{)}]$ (Bảng 3). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất **3** cho thấy có sự xuất hiện các tín hiệu của 8 carbon; trong đó có 1 carbon carbonyl của nhóm ester $[\delta_{\text{C}} 166.3 \text{ (1-COOCH}_3\text{)}]$; 3 carbon thơm trí hoán nối oxygen $[\delta_{\text{C}} 145.6 \text{ (C-3 và C-5)}, [\delta_{\text{C}} 138.4 \text{ (C-4)}]$; 1 carbon thơm trí hoán $[\delta_{\text{C}} 119.4 \text{ (C-1)}]$; 2 carbon thơm methine $[\delta_{\text{C}} 108.6 \text{ (C-2 và C-6)}]$; 1 carbon methoxyl $[\delta_{\text{C}} 51.4 \text{ (1-COOCH}_3\text{)}]$ (Bảng 3).

Bảng 3. Dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất **3** trong dung môi DMSO- d_6 .

Vị trí	δ_{H}	δ_{C}
1		119.4
2,6	6.95 (2H, s)	108.6
3,5		145.6
4		138.4
1-COOCH₃		166.3
1-COOCH₃	3.74 (3H, s)	51.5

Từ các dữ liệu phổ trên cho thấy, hợp chất **3** cũng có cấu trúc đối xứng của một vòng benzene với 1 nhóm ester và 3 nhóm hydroxyl tương tự như hợp chất **2**, ngoại trừ có sự xuất hiện thêm 1 nhóm methoxyl. Tiến hành tra cứu và so sánh với tài liệu tham khảo cho thấy cấu trúc của hợp chất **3** và methyl gallate [6] có sự

tương đồng. Do đó, cấu trúc của hợp chất **3** được đề nghị là methyl gallate.

3.4. Biện luận hợp chất 4

Hợp chất **4** thu được có dạng bột vô định hình màu trắng, tan tốt trong dung môi acetone. Sắc ký lớp mỏng trên silica gel pha thường với hệ dung môi giải ly chloroform–methanol (9:1) thu được vết tròn màu tím dưới tia UV ở bước sóng 254 nm, hiện hình với thuốc thử vanillin và hơi nóng thu được vết màu hồng.

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất **4** cho thấy có sự xuất hiện các tín hiệu của 3 proton hương phương ghép *meta* $[\delta_{\text{H}} 6.63 \text{ (2H, d, } J = 2.1 \text{ Hz, H-2' và 6')}]$, $[\delta_{\text{H}} 6.44 \text{ (1H, d, } J = 2.1 \text{ Hz, H-4')}]$ tương ứng với 1 vòng benzene mang ba nhóm thế tại các vị trí 1, 3, 5; 2 proton olefin ghép *trans* $[\delta_{\text{H}} 6.36 \text{ (1H, d, } J = 16.0 \text{ Hz, H-2)}]$, $[\delta_{\text{H}} 7.52 \text{ (1H, d, } J = 16.0 \text{ Hz, H-3)}]$ (Bảng 4).

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất **4** cho thấy có sự xuất hiện các tín hiệu của 9 carbon; trong đó có 1 carbon carbonyl của nhóm acid $[\delta_{\text{C}} 167.6 \text{ (C-1)}]$; 2 carbon thơm trí hoán nối oxygen $[\delta_{\text{C}} 159.7 \text{ (C-3' và C-5')}]$; 1 carbon thơm trí hoán $[\delta_{\text{C}} 137.4 \text{ (C-1')}]$; 3 carbon thơm methine $[\delta_{\text{C}} 107.3 \text{ (C-2' và C-6')}]$, $[\delta_{\text{C}} 105.5 \text{ (C-4')}]$; 2 carbon olefin methine $[\delta_{\text{C}} 119.0 \text{ (C-2)}]$, $[\delta_{\text{C}} 145.8 \text{ (C-3)}]$ (Bảng 4).

Bảng 4. Dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất **4** trong dung môi CD_3COCD_3 .

Vị trí	δ_{H}	δ_{C}
1		167.6
2	6.36 (1H, d, 16.0)	119.0
3	7.52 (1H, d, 16.0)	145.8
1'		137.4
2',6'	6.63 (2H, d, 2.1)	107.3
3',5'		159.7
4'	6.44 (1H, d, 2.1)	105.5

Từ các dữ liệu phổ trên cho thấy, hợp chất **4** có cấu trúc của một phenylpropenoid với 1 nhóm acid và 2 nhóm hydroxyl. Tiến hành tra cứu và so sánh với tài liệu tham khảo cho thấy cấu trúc của hợp chất **4** và acid *trans*-3,5-dihydroxycinnamic [7] có sự tương đồng. Do đó, cấu trúc của hợp chất **4** được đề nghị là acid *trans*-3,5-dihydroxycinnamic.

3.5. Biện luận hợp chất 5

Hợp chất **5** dạng tinh thể hình hạt, trong suốt, tan tốt trong pyridine và DMSO, có hấp thu UV. Sắc ký lớp mỏng trên silica gel pha thường với hệ dung môi giải ly chloroform–methanol (8:2) cho một vết tròn màu nâu mờ khi hiện hình bằng dung dịch H₂SO₄ 10% trong ethanol và hơi nóng.

Phổ ¹H-NMR của hợp chất **5** cho thấy có sự xuất hiện các tín hiệu của 2 proton hương phương [δ_H 8.07 (2H, s, H-3 và H-5)]; 2 proton oxymethylene [δ_H 4.65 (2H, s, 4-CH₂OH)] (Bảng 5). Phổ ¹³C-NMR của hợp chất **5** cho thấy có sự xuất hiện các tín hiệu của 8 carbon; trong đó có 2 carbon carbonyl của nhóm acid [δ_C 165.2 (2-COOH và 6-COOH)]; 3 carbon thơm trí hoán [δ_C 144.0 (C-2 và C-6)], [δ_C 155.1 (C-4)]; 2 carbon thơm methine [δ_C 134.0 (C-3 và C-5)]; 1 carbon oxymethylene [δ_C 63.3, 4-CH₂OH] (Bảng 5).

Bảng 5. Dữ liệu phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR của hợp chất 5 trong dung môi DMSO-d₆.

Vị trí	δ_H	δ_C
2,6		144.0
3,5	8.07 (2H, s)	134.0
4		155.1
2-COOH		165.2
4-CH ₂ OH	4.65 (2H, s)	63.3
6-COOH		165.2

Từ các dữ liệu phổ trên cho thấy, hợp chất **5** có cấu trúc đối xứng của một vòng pyridine với 2 nhóm acid và 1 nhóm hydroxymethyl. Điều này được xác nhận thông qua phân tích khối phổ độ phân giải cao (HR-ESI-MS) của hợp chất **5** cho thấy có sự xuất hiện mũi ion phân tử giả [M]⁺ tại m/z = 196.9864 phù hợp với công thức phân tử C₈H₇NO₅ (sai lệch 4 milimass so với tính toán lý thuyết là 196.9824).

Tiến hành tra cứu và so sánh với tài liệu tham khảo cho thấy cấu trúc của hợp chất **5** và acid 4-(hydroxymethyl)pyridine-2,6-dicarboxylic [8] có sự tương đồng. Do đó, cấu trúc của hợp chất **5** được đề nghị là acid 4-(hydroxymethyl)pyridine-2,6-dicarboxylic.

3.6. Biện luận hợp chất 6

Hợp chất **6** thu được có dạng bột vô định hình màu trắng, tan tốt trong dung môi chloroform, không hấp thu UV. Sắc ký lớp mỏng trên silica gel pha thường với hệ dung môi giải ly *n*-hexane–chloroform (5:5) cho một vết màu nâu mờ khi hiện hình bằng thuốc thử vanillin và hơi nóng.

Bảng 6. Dữ liệu phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR của hợp chất 6 trong dung môi CDCl₃.

Vị trí	δ_H	δ_C
1		37.9
2		27.3
3	3.20 (1H, dd, 11.4 & 4.2)	78.9
4		38.6
5	0.69 (1H, d, 9.3)	55.2
6		18.2
7		34.2
8		40.7
9	1.33 (1H, m)	50.3
10		35.5
11		20.8
12		25.0
13	1.63 (1H, m)	37.9
14		42.7
15		27.3
16		34.2
17		42.9
18	1.41 (1H, m)	47.8
19	2.39 (1H, td, 11.1 & 5.8)	48.2
20		150.8
21		27.8
22		39.9
23	0.98 (3H, s)	27.3
24	0.77 (3H, s)	15.2
25	0.84 (3H, s)	15.8
26	1.04 (3H, s)	16.0
27	0.96 (3H, s)	14.4
28	0.80 (3H, s)	17.9
29a	4.58 (1H, d, 2.3)	109.2
29b	4.70 (1H, d, 2.3)	
30	1.69 (3H, s)	19.2

Phổ ¹H-NMR của hợp chất **6** cho thấy có sự xuất hiện các tín hiệu của 2 proton olefin exomethylene [δ_H 4.58 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-29a)], [δ_H 4.70 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-29b)]; 1 proton oxymethine [δ_H 3.20 (1H, dd, J = 11.4 & 4.2 Hz, H-3)]; 5 proton methine [δ_H 0.69 (1H, d, J = 9.3 Hz, H-5)], [δ_H 1.33 (1H, m, H-9)], [δ_H

1.63 (1H, m, H-13)], [δ_H 1.41(1H, m, H-18)], [δ_H 2.39 (1H, td, $J = 11.1$ & 5.8 Hz, H-19)]; 7 nhóm methyl [δ_H 0.98 (3H, s, H-23)], [δ_H 0.77 (3H, s, H-24)], [δ_H 0.84 (3H, s, H-25)], [δ_H 1.04 (3H, s, H-26)], [δ_H 0.96 (3H, s, H-27)], [δ_H 0.80 (3H, s, H-28)], [δ_H 1.69 (3H, s, H-30)]; cùng nhiều nhóm methylene có độ dịch chuyển hoá học nằm trong vùng từ 1.0 ppm đến 2.0 ppm (Bảng 6).

Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **6** cho thấy có sự xuất hiện các tín hiệu của 30 carbon; trong đó có 2 carbon olefin [δ_C 150.8 (C-20)], [δ_C 109.2 (C-29)]; 1 carbon oxymethine [δ_C 78.9 (C-3)]; 5 carbon chi phương tứ cấp [δ_C 38.6 (C-4)], [δ_C 40.7 (C-8)], [δ_C 35.5 (C-10)], [δ_C 42.7 (C-14)], [δ_C 42.9 (C-17)]; 5 carbon methine [δ_C 55.2 (C-5)], [δ_C 50.3 (C-9)], [δ_C 37.9 (C-13)], [δ_C 47.8 (C-18)], [δ_C 48.2 (C-19)]; 10 carbon methylene [δ_C 37.9 (C-1)], [δ_C 27.3 (C-2)], [δ_C 18.2 (C-6)], [δ_C 34.2 (C-7)], [δ_C 20.8 (C-11)], [δ_C 25.0 (C-12)], [δ_C 27.3 (C-15)], [δ_C 34.2 (C-16)], [δ_C 27.8 (C-21)], [δ_C 39.9 (C-22)]; 7 carbon methyl [δ_C 27.3 (C-23)], [δ_C 15.2 (C-24)], [δ_C 15.8 (C-25)], [δ_C 16.0 (C-26)], [δ_C 14.4 (C-27)], [δ_C 17.9 (C-28)], [δ_C 19.2 (C-30)] (Bảng 6).

Từ các dữ liệu phổ trên cho thấy, hợp chất **6** có cấu trúc của một triterpenoid thuộc khung lupane với 1 nối đôi và 1 nhóm hydroxyl. Tiến hành tra cứu và so sánh với tài liệu tham khảo cho thấy cấu trúc của hợp chất **6** và lupeol [9] có sự tương đồng. Do đó, cấu trúc của hợp chất **6** được đề nghị là lupeol.

4. KẾT LUẬN

Bằng các phương pháp sắc ký cột và sắc ký lớp mỏng, chúng tôi đã phân lập được sáu hợp chất từ thân cây Mã cá thu hái tại Đồng Nai. Sử dụng các phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân một chiều (^1H , ^{13}C), hai chiều (HSQC, HMBC) và khối phổ, kết hợp với so sánh với tài liệu tham khảo, cấu trúc của các hợp chất này được xác định lần lượt là 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (**1**), acid gallic (**2**), methyl gallate (**3**), acid *trans*-3,5-dihydroxycinnamic (**4**), acid 4-(hydroxymethyl)pyridine-2,6-dicarboxylic (**5**) và lupeol (**6**). Đặc biệt, hợp chất **5** lần đầu tiên được phân lập từ tự nhiên,

các hợp chất còn lại đều được phát hiện lần đầu tiên trong cây này.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.01-2017.309.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V. V. Chi, T. Hợp (1999), “*Cây cỏ có ích ở Việt Nam*”, Nhà xuất bản Giáo dục, Tp.HCM.
2. C. Niratker, D. Sailaja (2014), “Preliminary phytochemical screening and evaluation of antimicrobial activity of *Buchnanania lanzan* (Chironji) from Chhattisgarh”, *World Journal of Pharmaceutical Sciences*, 3, 514–522.
3. A. Pattnaik, R. Sarkar, A. Sharma, K.K. Yadav, A. Kumar, P. Roy, A. Mazumder, S. Karmakar, T. Sen (2013), “Pharmacological studies on *Buchanania lanzan* Spreng.-A focus on wound healing with particular reference to anti-biofilm properties”, *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 3, 967–974.
4. A.M.F. Al-Aboudi, M.H.A. Zarga, B.E. Abu-Irmaileh, F.F. Awwadi, M.A. Khanfar (2015), “Three new seco-ursadiene triterpenoids from *Salvia syriaca*”, *Natural Product Research*, 29, 102-108.
5. H. E. Gottlieb, S. Kumar, M. Sahai, A. B. Ray (1991), “Ethyl brevifolin carboxylate from *Flueggea microcarpa*”, *Phytochemistry*, 30, 2435-2438.
6. D. Chaudhuri, N.B. Ghate, S.S. Singh, N. Mandal (2015), “Methyl gallate isolated from *Spondias pinnata* exhibits anticancer activity against human glioblastoma by induction of apoptosis and sustained extracellular signal-regulated kinase 1/2 activation”, *Pharmacognosy Magazine*, 11, 269-276.
7. K. Teranishi (2006), “Second bioluminescence-activating component in the luminous fungus *Mycena chlorophos*”, *The Journal of Biological and Chemical Luminescence*, 32, 182-189.
8. R. Tang, Q. Zhao, Z. Yan, Y. Luo (2006), “Synthesis of novel derivatives of pyridine-2,6-dicarboxylic acid”, *Synthetic Communications*, 36, 2027-2034.
9. W. Chao-Min, C. Hsiao-Ting, W. Zong-Yen, J. Yun-Lian, S. Ching-Lin, C. Chang-Hung (2018), “Antibacterial and synergistic activity of pentacyclic triterpenoids isolated from *Alstonia scholaris*”, *Molecules*, 21, 139.