

Hợp chất phenol và triterpene phân lập từ cao *n*-hexane của loài địa y *Usnea aciculifera* (Parmeliaceae)

Trần Hồng Ngọc Quyên*, Trần Thị Kim Thơ, Nguyễn Đỗ Ngọc Phụng, Đỗ Thị Mỹ Liên

TÓM TẮT

Chi *Usnea* thuộc họ Parmeliaceae, là một chi chủ yếu là dạng địa y fruticose có màu xanh xám nhạt phát triển giống như cây bụi mini không lá hoặc tua neo trên vỏ hoặc cành cây, với khoảng 350 loài được nhắc đến và mọc ở các khu rừng phương Bắc châu Âu, nhưng chúng được tìm thấy nhiều nhất ở các vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới. Trong y học cổ truyền Trung Quốc, địa y *Usnea aciculifera* được sử dụng để chữa nhiễm trùng bàng quang, tiểu buốt, bí tiểu, tâm thận sung phù. Ở Việt Nam, những nghiên cứu về thành phần hóa học cũng như hoạt tính sinh học của loài địa y này vẫn còn ít. Các nghiên cứu thành phần hóa học của các loài thuộc chi *Usnea* cho thấy có những hợp chất phenol đơn vòng, depside, depsidone, dibenzofuran, xanthone, triterpenoid, steroid, macrolactone, quinone, phthalide và các acid, trong đó có nhiều hợp chất cho thấy có hoạt tính sinh học như kháng khuẩn, kháng viêm, ức chế enzyme α -glucosidase, ức chế các dòng tế bào ung thư... Từ phân đoạn 5 cao *n*-hexane của loài địa y *Usnea aciculifera* (Parmeliaceae), thu hái tại thành phố Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng, sáu hợp chất phenol đơn vòng và một hợp chất triterpene đã được phân lập. Cấu trúc hóa học của các hợp chất này được xác định bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân một chiều, hai chiều, khối phổ ESI-MS, khối phổ phân giải cao HR-ESI-MS với tên gọi lần lượt là ethyl 2,4-dimethoxy-3,6-dimethylbenzoate (**1**); ethyl 2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoate (**2**); β -methyl orsellinate (**3**); methyl 2-hydroxy-4-methoxy-3,6-dimethylbenzoate (**4**); methyl haematomate (**5**), methyl 2,6-dihydroxy-4-methyl benzoate (**6**) và zeorin (**7**).

Từ khóa: *Usnea aciculifera*, phenol đơn vòng, triterpene

GIỚI THIỆU

Địa y, dạng thực vật bậc thấp đặc biệt, là kết quả cộng sinh của nấm (mycobiont) và một thành phần quang hợp (photobiont) thường là tảo (green alga) hay vi khuẩn lam (cyanobacterium)^{1,2}. Từ lâu đời, y học cổ truyền đã sử dụng địa y để điều trị một số bệnh như viêm họng, cảm cúm, đau dạ dày, viêm phổi, giảm đau, hạ sốt³. Hơn thế nữa, các hợp chất cô lập từ địa y được báo cáo thể hiện khả năng kháng khuẩn, kháng oxy hóa, chống viêm, gây độc tế bào, chống virus và có thể là nguồn cung cấp nguyên liệu tiềm năng cho ngành công nghiệp dược. Trong đó, *Usnea aciculifera* (Parmeliaceae) là loài địa y sợi, tại Việt Nam phân bố chủ yếu ở thành phố Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng. Thành phần hóa học và dược tính của loài địa y này chưa được nghiên cứu nhiều ở Việt Nam và trên thế giới. Trong bài báo này, sáu hợp chất phenol đơn vòng và một hợp chất triterpene đã được phân lập từ cao *n*-hexane và xác định cấu trúc hóa học bằng phương pháp phổ nghiệm NMR và khối phổ ESI-MS.

VẬT LIỆU – PHƯƠNG PHÁP

Đối tượng nghiên cứu

Địa y sợi *Usnea aciculifera* được thu nhận tại thành phố Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng vào tháng 6/2018. Tên của loài địa y này được định danh bởi TS. Harrie Sipman (khoa thực vật học, viện bảo tàng Berlin – Dahlem, đại học Freie of Berlin, Đức). Mẫu tiêu bản thực vật được kí hiệu SGU-005 được lưu trữ tại Phòng thí nghiệm thực hành – Khu thí nghiệm thực hành – Trường Đại học Sài Gòn. Sau khi thu hái, mẫu được rửa sạch, phơi khô, xay nhuyễn thành bột khô.

Hóa chất và thiết bị

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân được đo trên máy Bruker Avance (500 MHz cho phổ ¹H-NMR và 125 MHz cho phổ ¹³C-NMR). Phổ ESI-MS được đo trên máy Bruker microOTOF Q-II. Sắc ký cột (SKC) sử dụng silica gel 60 (0,040–0,063 mm, Merck), silica gel RP-18 (Merck) và Sephadex LH-20 (GE Healthcare). Sắc ký lớp mỏng sử dụng bản mỏng silica gel F₂₅₄, silica gel 60 RP-18 F₂₅₄S (Merck), thuốc thử hiện vết là dung dịch sulfuric acid 10%, gia nhiệt. Các hóa chất sử dụng cho quá trình chiết và sắc ký là ethanol (EtOH), methanol (MeOH), *n*-hexane, chloroform

Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, P3, Q5, TP HCM, Việt Nam

Liên hệ

Trần Hồng Ngọc Quyên, Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, P3, Q5, TP HCM, Việt Nam

Email: quyenngoc1908@gmail.com

Lịch sử

- Ngày nhận: 2023-04-17
- Ngày chấp nhận: 2024-03-21
- Ngày đăng: 2024-03-31

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i1.1284>



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Trích dẫn bài báo này: Quyên T H N, Thơ T T K, Phụng N D N, Liên D T M. **Hợp chất phenol và triterpene phân lập từ cao *n*-hexane của loài địa y *Usnea aciculifera* (Parmeliaceae).** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024; 8(1):2861-2868.

(CHCl₃), ethyl acetate (EtOAc) và acetone (được cung cấp bởi hãng Chemsol).

Chiết xuất và phân lập

Bột địa y khô (1000,0 g) được trích kiệt ở nhiệt độ phòng với các dung môi lần lượt là *n*-hexane, chloroform, ethyl acetate, methanol; phần dịch chiết được cô loại dung môi dưới áp suất thấp, thu được các cao thô tương ứng là cao *n*-hexane (42,0 g); cao chloroform (24,0 g); cao ethyl acetate (42,0 g) và cao methanol (24,0 g). Cao *n*-hexane (42,0 g) được sắc ký cột silica gel pha thường với hệ dung môi giải ly có độ phân cực tăng dần từ *n*-hexane–EtOAc (9:1–0:10), sau đó EtOAc–MeOH (10:0–0:10), thu được bảy phân đoạn (UH1 – UH7).

Tiếp tục sắc ký cột silica gel trên phân đoạn UH5 với hệ dung môi *n*-hexane–EtOAc (85:15), thu được chín phân đoạn phụ (UH5.1–UH5.9). Sắc ký cột silica gel pha thường phân đoạn phụ UH5.2 với hệ dung môi *n*-hexane–EtOAc (85:15) phân lập được hợp chất **1** (8,2 mg). Tiến hành sắc ký cột silica gel pha thường phân đoạn phụ UH5.4 với hệ dung môi *n*-hexane–EtOAc (8:2); sau đó sắc ký với Sephadex LH-20, phân lập được hợp chất **2** (6,1 mg) và **3** (6,3 mg). Tiến hành SKC silica gel pha thường phân đoạn phụ UH5.7 với hệ dung môi *n*-hexane–EtOAc (75:25), sau đó rửa tủa, phân lập được hợp chất **7** (15,0 mg). Phân đoạn UH6 được SKC silica gel pha thường với hệ dung môi *n*-hexane–EtOAc (8:2), thu được bốn phân đoạn phụ (UH6.1–UH6.4). Phân đoạn phụ UH6.4 được SKC silica gel pha thường với hệ dung môi giải ly *n*-hexane–EtOAc (75:25); sau đó sắc ký Sephadex, phân lập được hợp chất **4** (9,8 mg) và **5** (7,5 mg). Phân đoạn phụ UH6.8 được SKC silica gel pha thường với hệ dung môi *n*-hexane–EtOAc (7:3), sau đó sắc ký Sephadex, phân lập được hợp chất **6** (6,9 mg).

Ethyl 2,4-dimethoxy-3,6-dimethylbenzoate (**1**): bột vô định hình màu trắng, tan trong chloroform.

Ethyl 2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoate (**2**): bột vô định hình màu trắng, tan trong chloroform.

β -Methyl orsellinate (**3**): bột vô định hình màu trắng, tan trong chloroform.

Methyl 2-hydroxy-4-methoxy-3,6-dimethylbenzoate (**4**): bột vô định hình màu trắng, tan trong chloroform.

Methyl heamatomate (**5**): bột vô định hình màu vàng, tan trong chloroform.

Methyl 2,6-dihydroxy-4-methyl benzoate (**6**): bột vô định hình màu trắng, tan trong chloroform.

Zeorin (**7**): bột vô định hình màu trắng, tan trong chloroform.

Các dữ liệu phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR được trình bày trong các Bảng 1–Bảng 3.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Từ cao *n*-hexane của loài địa y *Usnea aciculifera* (Parmeliaceae), sáu hợp chất phenol đơn vòng và một hợp chất triterpene (Hình 1) đã được phân lập và xác định cấu trúc hóa học dựa vào các phương pháp hóa lý hiện đại.

Hợp chất 1

Phổ ESI-MS của hợp chất **1** cho mũi ion phân tử giả với *m/z* 237,38 [M-H]⁻ phù hợp với công thức phân tử đề nghị là C₁₃H₁₈O₄. Phổ ¹³C-NMR và phổ HSQC cho thấy sự xuất hiện 13 tín hiệu của 13 carbon bao gồm một carbon carbonyl tiếp cách tại δ_C 167,5 (C-7); năm carbon thơm tứ cấp tại δ_C [158,7 (C-4); 155,8 (C-2); 133,9 (C-6); 121,0 (C-1); 116,0 (C-3)]; một carbon methine tại δ_C 108,0 (C-5); một carbon methylene tại δ_C 60,5 (C-1'); hai carbon methoxy tại δ_C 55,6 (4-OCH₃); 61,3 (2-OCH₃); ba carbon methyl tại δ_C [19,1 (C-9); 14,0 (C-2'); 8,5 (C-8)].

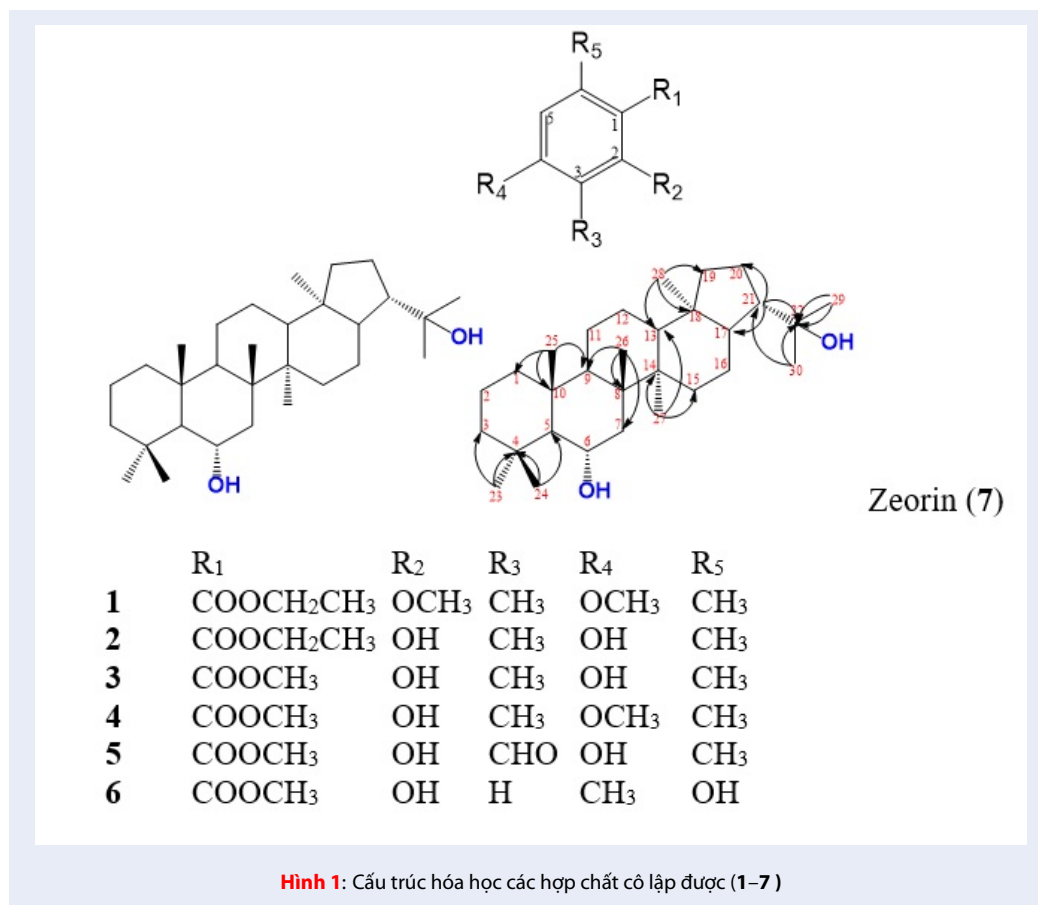
Phổ ¹H-NMR cho thấy có một proton vòng thơm tại δ_H 6,66 (1H, s, H-5); hai tín hiệu của hai nhóm methoxy tại δ_H [3,80 (3H, s, 4-OCH₃); 3,67 (3H, s, 2-OCH₃)]; một tín hiệu của nhóm methylene tại δ_H 4,29 (2H, t, H-1'), ba tín hiệu của ba nhóm methyl tại δ_H [2,23 (3H, s, H-9); 2,03 (3H, s, H-8); 1,30 (3H, t, H-2')].

Phổ HMBC cho thấy tương quan của proton H-5 với các carbon C-3, C-4, C-9; của proton H-9 với các carbon C-1, C-5, C-6; của proton H-8 với các carbon C-2, C-3, C-4; của proton H-1' với C-2' và C-7; của proton H-2' với C-1'. Các dữ liệu này giúp đề nghị vị trí của các nhóm thế trên vòng phenol của hợp chất **1**. So sánh với dữ liệu phổ này với báo cáo của tác giả J.A. Elix⁴ hợp chất **1** được đề nghị là ethyl 2,4-dimethoxy-3,6-dimethylbenzoate.

Hợp chất 2

Phổ ESI-MS của hợp chất **2** cho mũi ion phân tử giả với *m/z* 211,48 [M+H]⁺ phù hợp với công thức phân tử đề nghị là C₁₁H₁₄O₄. Phổ ¹³C-NMR và phổ HSQC cho thấy hợp chất **2** có sự xuất hiện 11 tín hiệu tương đồng với hợp chất **1**, tuy nhiên có ít hơn **1** hai tín hiệu của hai nhóm methoxy. Phổ ¹H-NMR cũng cho thấy một proton vòng thơm tại δ_H 6,28 (1H, s, H-5); hai proton của một nhóm methylene tại δ_H 4,34 (2H, t, H-1'); ba nhóm methyl tại δ_H [2,39 (3H, s, H-9); 1,94 (3H, s, H-8); 1,33 (3H, t, H-2')]; hai tín hiệu của hai nhóm hydroxy kiềm nối tại δ_H [11,73 (1H, s, 2-OH) và 10,08 (1H, s, 4-OH)].

Phổ HMBC cho thấy tương quan của proton H-5 với các carbon C-3, C-4, C-9; của proton H-9 với các carbon C-1, C-5, C-6; của proton H-8 với các carbon C-2,



Hình 1: Cấu trúc hóa học các hợp chất cô lập được (1–7)

C-3, C-4; của proton H-1' với C-2' và C-7; của proton H-2' với C-1'; của proton 2-OH với các carbon C-1, C-2, C-3; của proton 4-OH với các carbon C-3, C-4, C-5. Các dữ liệu này giúp để nghị vị trí của các nhóm thế trên vòng phenol của hợp chất 2. So sánh với dữ liệu phổ trên báo cáo của tác giả S. Schleich⁵ hợp chất 2 được để nghị là ethyl 2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoate.

Hợp chất 3

Phổ ESI-MS của hợp chất 3 cho mũi ion phân tử giả với m/z 195,48 $[M-H]^-$ phù hợp với công thức phân tử để nghị là C₁₀H₁₂O₄. So sánh dữ liệu phổ ¹H-NMR (Bảng 1) và phổ ¹³C-NMR (Bảng 2) của hợp chất 3 và hợp chất 2 cho thấy có sự tương đồng, tuy nhiên hợp chất 3 chỉ ít hơn hợp chất 2 một nhóm methylene. So sánh với dữ liệu phổ trên báo cáo của tác giả Nguyễn Thị Thu Trâm⁶ hợp chất 3 được để nghị là β-methyl orsellinate.

Hợp chất 4

Phổ ESI-MS của hợp chất 4 cho mũi ion phân tử giả ở m/z 211,53 $[M + H]^+$ tương ứng với công thức phân tử

C₁₁H₁₄O₄. So sánh dữ liệu phổ ¹H-NMR (Bảng 1) và phổ ¹³C-NMR (Bảng 2) của hợp chất 4 với hợp chất 3 thấy có sự tương đồng, tuy nhiên hợp chất 4 có nhiều hơn 3 một nhóm methoxy và ít hơn một nhóm hydroxy. So sánh với dữ liệu phổ trên báo cáo của tác giả U.V. Mallavadhani⁷, hợp chất 4 được để nghị là methyl 2-hydroxy-4-methoxy-3,6-dimethylbenzoate.

Hợp chất 5

Phổ ESI-MS cho mũi ion phân tử giả ở m/z 233,32 $[M + Na]^+$ phù hợp với công thức phân tử để nghị là C₁₀H₁₀O₅. So sánh dữ liệu phổ ¹H-NMR (Bảng 1) và phổ ¹³C-NMR (Bảng 2) của hợp chất 5 với hợp chất 3 thấy có sự tương đồng, điểm khác biệt là hợp chất 5 chứa ít hơn 3 một nhóm methyl nhưng lại có thêm một tín hiệu của nhóm formyl (-CHO) tương ứng tại δ_C 193,6 và δ_H 10,18 ppm. So sánh với dữ liệu phổ trên báo cáo của tác giả Dương Thúc Huy⁸ hợp chất 5 được để nghị là methyl haematamate.

Hợp chất 6

Phổ ESI-MS cho mũi ion phân tử giả ở m/z 181,0518 $[M - H]^-$ tương ứng với công thức phân tử

C₉H₁₀O₄. Phổ ¹H-NMR của hợp chất **6** cho các tín hiệu cộng hưởng như sau: hai tín hiệu proton linh động của nhóm hydroxy tại δ_H 10,67 (1H, s, 2-OH); 9,96 (1H, s, 6-OH); hai tín hiệu proton thơm tại δ_H [6,17 (1H; *d*; *J* = 2,4 Hz; H-3) và 6,15 (1H; *d*; *J* = 2,4 Hz; H-5)] giúp xác định hai proton ở vị trí *meta* với nhau; một tín hiệu proton nhóm methoxy tại δ_H 3,79 (3H, s, H-8); một tín hiệu proton nhóm methyl tại δ_H 2,28 (3H, s, H-9).

Phổ ¹³C-NMR của hợp chất **6** cho các tín hiệu cộng hưởng gồm một carbon carbonyl tại δ_C 171,4 (C-7); sáu carbon thơm tại δ_C [100,4 (C-1); 107,5 (C-5); 110,2 (C-3); 140,7 (C-4); 161,0 (C-2 và C-6)]; một carbon methoxy tại δ_C 51,7 (C-8) và một carbon methyl tại δ_C 22,0 (C-9). So sánh với dữ liệu phổ trên báo cáo của tác giả V.B. Tatipamula⁹ hợp chất **6** được xác định là methyl 2,6-dihydroxy-4-methyl benzoate.

Hợp chất 7

Khối phổ HR-ESI-MS cho mũi ion phân tử giả ở *m/z* 445,4010 [M+H]⁺ tương ứng với công thức phân tử C₃₀H₅₂O₂ (giá trị tính toán lý thuyết là 445,4046). Phổ ¹H-NMR của hợp chất **7** (Bảng 3) cho thấy có tám tín hiệu proton nhóm methyl tại δ_H [0,71 (3H, s, H-28); 0,81 (3H, s, H-25); 0,92 (3H, s, H-27); 0,94 (3H, s, H-24); 0,98 (3H, s, H-26); 1,03 (3H, s, H-29); 1,07 (3H, s, H-30); 1,12 (3H, s, H-23)]; hai proton nhóm hydroxyl tại δ_H [3,88 (1H; *d*; *J*=6,6 Hz; 6-OH); 3,81 (1H, s, 22-OH)]; một proton methine tại δ_H 2,09 (1H; *m*; H-21). Ngoài ra, phổ ¹H-NMR còn xuất hiện một tín hiệu proton methine hydroxyl (>CHOH) tại δ_H 3,75 (1H; *m*; H-6 β) chỉ ra rằng proton methine này ghép spin với hai proton ở vị trí trực là H-5 [δ_H 0,72 (1H; *d*; *J*=10,8 Hz)]; H-7 α [δ_H 1,93 (1H; *d*; *J*_{aa}=13,2 Hz)] và một proton ở vị trí xích đạo H-7 β [δ_H 1,35 (1H; *d*; *J*_{ae}=3,5 Hz)], chứng tỏ H-6 ở vị trí trực.

Phổ ¹³C-NMR (Bảng 3) kết hợp với phổ HSQC cho thấy tín hiệu cộng hưởng của 30 carbon trong đó có hai tín hiệu carbon gắn với oxygen tại δ_C [71,5 (C-22); 66,6 (C-6)]; tám tín hiệu carbon nhóm methyl cộng hưởng tại δ_C [15,8 (C-28); 16,8 (C-25); 16,9 (C-27); 18,1 (C-26); 21,9 (C-24); 28,9 (C-29); 30,8 (C-30); 36,6 (C-23)]; sáu tín hiệu carbon nhóm methine, giúp dự đoán hợp chất **7** là một triterpene có khung sườn 22-hydroxyhopane.

Phổ HMBC cho thấy các tương quan giữa proton H-21 với C-17, C-18, C-20, C-22 giúp để nghị dây nhánh gắn vào C-21; thêm vào đó tương quan của proton H-23 với C-3, C-4, C-5, C-24; của proton H-24 với C-3, C-4, C-5, C-23; của proton H-25 với C-5, C-9, C-10; của proton H-26 với C-7, C-8, C-9; của proton H-27 với C-8, C-13, C-14, C-15; của proton H-28 với C-13, C-17, C-18, C-19; của proton H-29 với C-21, C-22, C-30 và của proton H-30 của với C-21, C-22, C-29 giúp để nghị hợp chất **7** có khung sườn hopane.

So sánh dữ liệu phổ trên báo cáo của tác giả Nguyễn Thị Mỹ Dung và cộng sự¹⁰, cùng với tham khảo về cấu hình các vị trí proton trong hợp chất¹¹, hợp chất **7** được xác định là hopane-6 α ,22-diol hay còn có tên gọi thông thường là zeorin.

KẾT LUẬN

Từ cao *n*-hexane của loài địa y *Usnea aciculifera* (Parmeliaceae), sáu hợp chất phenol đơn vòng và một hợp chất triterpene đã được phân lập và xác định cấu trúc hóa học, bao gồm ethyl 2,4-dimethoxy-3,6-dimethylbenzoate (**1**); ethyl 2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoate (**2**); β -methyl orsellinate (**3**); methyl 2-hydroxy-4-methoxy-3,6-dimethylbenzoate (**4**); methyl heamatomate (**5**); methyl 2,6-dihydroxy-4-methyl benzoate (**6**) và zeorin (**7**).

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

ESI-MS: Electrospray ionization-Mass spectrometry

¹ H-NMR: Proton nuclear magnetic resonance

¹³ C-NMR: Carbon-13 nuclear magnetic resonance

HSQC: Heteronuclear single quantum coherence

HMBC: Heteronuclear multiple bond correlation

s: singlet

d: doublet

m: multiple

t: triplet

SKC: sắc kí cột

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích cá nhân với những kết quả được báo cáo trong bài báo.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Trần Thị Kim Thơ, Nguyễn Đỗ Ngọc Phụng chiết tách và phân lập các hợp chất. Đỗ Thị Mỹ Liên xác định cấu trúc, chỉnh sửa bản thảo. Trần Hồng Ngọc Quỳnh chiết tách và phân lập các hợp chất, tổng hợp tài liệu, viết bản thảo, hoàn thiện bản thảo. Tất cả đã đọc và chấp nhận bản thảo cuối cùng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Hale ME. The biology of lichens. London: Edward Arnold; 1983.
- Nash TH. Lichen biology. Cambridge: Cambridge University Press; 1996.
- Hawksworth DL. Lichen Secondary Metabolites: Bioactive Properties and Pharmaceutical Potential. Springer International Publishing; 2015. p. 277-278; Available from: <https://doi.org/10.1017/S0024282915000195>.
- Elix JA, Norfolk S. Synthesis of para-Orcinol Depsides. Aust J Chem. 1975;28:1113-24; Available from: <https://doi.org/10.1071/CH9751113>.

Bảng 1: Dữ liệu phổ ¹H-NMR của các hợp chất 1 – 6 đo trong dung môi DMSO-d₆ và CDCl₃.

Vị trí	δ_H (J, Hz)					
	1 (500 MHz)	2 (500 MHz)	3 (500 MHz)	4 (500 MHz)	5 (500 MHz)	6 (600 MHz)
3						6,17 (d 2,4)
5	6,66 (s)	6,28 (s)	6,20 (s)	6,47 (s)	6,34 (s)	6,15 (d 2,4)
8	2,03 (s)	1,94 (s)	2,10 (s)	1,97 (s)	10,18 (s)	2,28 (s)
9	2,23 (s)	2,39 (s)	2,45 (s)	2,45 (s)	2,27 (s)	
1'	4,29 (t 7,0)	4,34 (t 7,0)	3,92 (s)	3,83 (s)	3,80 (s)	3,79 (s)
2'	1,30 (t 7,0)	1,33 (t 7,0)				
2-OCH ₃	3,67 (s)					
4-OCH ₃	3,80 (s)			3,87 (s)		
2-OH		11,73 (s)	12,05 (s)	11,29 (s)	12,21 (s)	9,96 (s)
4-OH		10,08 (s)			11,54 (s)	
6-OH						10,67 (s)

Bảng 2: Dữ liệu phổ ¹³C-NMR của các hợp chất 1 – 6 đo trong dung môi DMSO-d₆ và CDCl₃.

Vị trí	δ_C					
	1 (125 MHz)	2 (125 MHz)	3 (125 MHz)	4 (125 MHz)	5 (125 MHz)	6 (150 MHz)
1	121,0	103,9	105,2	105,9	107,8	100,4
2	155,8	161,8	158,2	159,8	163,1	161,0
3	116,0	108,1	108,7	109,5	109,0	110,2
4	158,7	159,9	163,2	160,6	161,6	140,7
5	108,0	110,5	110,7	106,4	111,0	107,5
6	133,9	138,8	140,3	139,1	148,8	161,0
7	167,5	171,4	172,7	171,4	167,5	170,1
8	8,5	7,9	7,8	7,8	193,6	22,0
9	19,1	23,5	24,2	23,3	21,3	
1'	60,5	60,9	51,9	55,5	52,0	51,7
2'	14,0	13,9				
2-OCH ₃	61,3					
4-OCH ₃	55,6			52,0		

- Schleich S, Papaioannou M, Baniahmad A, Matusch R. Activity-Guided Isolation of an Antiandrogenic Compound of *Pygeum africanum*. *Planta Med.* 2006;72:547-551;PMID: 16773539. Available from: <https://doi.org/10.1055/s-2006-941472>.
- Nguyen TTT, Dinh HA, Huynh HT, Nguyen TT. Investigation of chemical constituents and cytotoxic activity of the lichen *Usnea undulata*. *Vietnam J Chem.* 2020;58(1):63-66; Available from: <https://doi.org/10.1525/vs.2020.15.4.63>.
- Mallavadhani UV, Tirupathamma RS, Sagarika G, Ramakrishna S. Isolation, chemical modification and anticancer activity of major metabolites of the lichen *Parmotrema mesotropum*. *Chem Nat Compd.* 2019;55(5):825-831; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10600-019-02824-2>.
- Huy DT, Chi HBL, Phong HX, Quang TT, Phung NKP. Some phenolic compounds of lichen *Parmotrema planatilobatum* (Hale) (Parmeliaceae). *Tap chí Phát triển Khoa học và Công nghệ.* 2011;14(T6); Available from: <https://doi.org/10.32508/stdj.v14i4.2041>.
- Tatipamula VB, Vedula GS. Antimicrobial and anti-tubercular activities of isolates and semi-synthetic derivatives of lichen *Ramalina leiodea* (Nyl.). *J Serb Chem Soc.* 2019;84(6):555-562; Available from: <https://doi.org/10.2298/JSC180924003T>.
- Dung NTM, Tuyen PNKT, Mortier J, Phung NKP. Some triterpenoids and steroids from the lichen *Lobaria orientalis*, Lobariaceae. *Tap chí Phát triển Khoa học và Công nghệ.* 2016;54(2C):313-319; Available from: <https://doi.org/10.15625/>

Bảng 3: Dữ liệu phổ và ¹H-NMR và ¹³C-NMR của hợp chất 7 đo trong dung môi DMSO-d₆

Vị trí	Hợp chất 7 (600 MHz)		Hopane-6 α ,22-diol (zeorin) (400MHz)	
	δ_H, J (Hz)	δ_C	δ_H, J (Hz)	δ_C
1		40,9		40,0
2		18,0		18,1
3		43,6		43,6
4		33,3		33,4
5	0,72 (<i>d</i> 10,8)	59,9	0,72 (<i>d</i> 13,0)	59,9
6	3,75 (<i>m</i>)	66,6	3,74 (<i>ddd</i> 13,5 9,5 4,0)	66,5
7	1,93 (<i>d</i> 13,2) 1,35 (<i>d</i> 3,5)	44,7	1,93 (<i>d</i> 13,0) 1,37 (<i>d</i> 3,6)	44,7
8		42,1		42,1
9	1,18 (<i>d</i> ; 2,4)	49,3		49,3
10		38,6		38,5
11		21,3		21,3
12		23,6		23,6
13	1,28 (<i>d</i> ; 3,0)	48,9		48,9
14		41,4		41,4
15		33,9		33,9
16		20,6		20,6
17	1,31 (<i>m</i>)	53,8		53,8
18		43,6		43,5
19		40,9		40,9
20		26,1		26,0
21	2,09 (<i>m</i>)	50,4	2,10 (<i>dd</i> 20,0 9,0)	50,3
22		71,5		71,5
23	1,12 (<i>s</i>)	36,6	1,12 (<i>s</i>)	36,6
24	0,94 (<i>s</i>)	21,9	0,94 (<i>s</i>)	21,9
25	0,81 (<i>s</i>)	16,8	0,81 (<i>s</i>)	16,8
26	0,98 (<i>s</i>)	18,1	0,98 (<i>s</i>)	18,0
27	0,92 (<i>s</i>)	16,9	0,92 (<i>s</i>)	16,9
28	0,71 (<i>s</i>)	15,8	0,71 (<i>s</i>)	15,8
29	1,03 (<i>s</i>)	28,9	1,03 (<i>s</i>)	28,9
30	1,07 (<i>s</i>)	30,8	1,07 (<i>s</i>)	30,7
6-OH	3,88 (<i>d</i> 6,6)		3,88 (<i>d</i> 6,5)	
22-OH	3,81 (<i>s</i>)		3,81 (<i>s</i>)	

2525-2518/54/2C/11852.

11. Christie WW. Sterols: 4. Hopanoids and related lipids [Internet]. 2023 [cited 2023 Oct 08]; Available from:

https://www.lipidmaps.org/resources/lipidweb/lipidweb_html/lipids/simple/hopanoids/index.htm.

Triterpene and phenolic compounds from the -hexane extract of the lichen *Usnea aciculifera* (Parmeliaceae)

Tran Hong Ngoc Quyen*, Tran Thi Kim Tho, Nguyen Do Ngoc Phung, Do Thi My Lien

ABSTRACT

The genus *Usnea* of the family Parmeliaceae, a genus of mainly light gray-green fruticose lichens that grow like mini shrubs without leaves or tendrils anchored on bark or branches, with about 350 known species growing in European boreal forests, but they are most commonly found in tropical and subtropical regions. In the traditional Chinese medicine, the lichen *Usnea aciculifera* is used to treat bladder infections, painful urination, urinary retention, and swollen kidneys. In Vietnam, there are still few studies on the chemical constituents and the biological activity of this lichen. The chemical studies of some species of the genus *Usnea* showed phenolic compounds, depsides, depsidones, dibenzofurans, xanthenes, triterpenoids, steroids, macrolactones, quinones, phthalides and fatty, many of these compounds show biological activities such as anti-bacterial, anti-inflammatory, enzyme α -glucosidase inhibition, and inhibition of cancer cell lines. From the fraction 5 of the *n*-hexane extract of the lichen *Usnea aciculifera* (Parmeliaceae), collected at Da Lat city, Lam Dong province, six phenolic and one triterpenic compounds were isolated. The chemical structures of these compounds were elucidated by one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy, ESI-MS mass spectrometry, and HR-ESI-MS high-resolution mass spectrometry. They are ethyl 2,4-dimethoxy-3,6-dimethylbenzoate (**1**); ethyl 2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoate (**2**); -methyl orsellinate (**3**); methyl 2-hydroxy-4-methoxy-3,6-dimethylbenzoate (**4**); methyl haematomate (**5**); methyl 2,6-dihydroxy-4-methyl benzoate (**6**) and zeorin (**7**).

Key words: *Usnea aciculifera*, phenolic compounds, triterpene

Sai Gon University, 273 An Duong Vuong street, 3 Ward, 5 District, Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Tran Hong Ngoc Quyen, Sai Gon University, 273 An Duong Vuong street, 3 Ward, 5 District, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: quyenngoc1908@gmail.com

History

- Received: 17-4-2023
- Accepted: 21-3-2024
- Published Online: 31-3-2024

DOI :

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i1.1284>



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Quyen T H N, Tho T T K, Phung N D N, Lien D T M. **Triterpene and phenolic compounds from the -hexane extract of the lichen *Usnea aciculifera* (Parmeliaceae).** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024; 8(1):2861-2868.