

# Khảo sát thành phần hóa học cao ethyl acetate và *n*-butanol của thân cây Chay sáng (*Buchanania lucida* Blume), họ Đào lộn hột (*Anacardiaceae*)

- Nguyễn Thanh Tùng
- Nguyễn Thị Thương
- Đặng Hoàng Phú
- Phan Nguyễn Hữu Trọng
- Nguyễn Trung Nhân

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2016, nhận đăng ngày 28 tháng 11 năm 2017)

## TÓM TẮT

Hiện nay trên thế giới chưa có nghiên cứu về thành phần hoá học và hoạt tính sinh học của cây Chay sáng (*Buchanania lucida*) thuộc họ Đào lộn hột (*Anacardiaceae*). Từ mẫu thân cây Chay sáng thu hái tại tỉnh Đồng Nai, hai mẫu cao ethyl acetate và *n*-butanol đã được điều chế. Bốn hợp chất khung phenolic là: *protocatechuic methyl*

*ester* (1), *aloe-emodin* (2), *naringenin* (3), và *glucosyringic acid* (4) đã được cô lập từ các mẫu này. Cấu trúc hóa học của các hợp chất được xác định bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân một chiều và hai chiều, kết hợp so sánh với các tài liệu tham khảo. Các hợp chất này lần đầu tiên được cô lập trong cây Chay sáng.

**Từ khóa:** Chay sáng, *Buchanania lucida*, *Anacardiaceae*

## MỞ ĐẦU

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].

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 3 hợp chất là: *protocatechuic methyl ester* (1), *aloe-emodin* (2), và *naringenin* (3). Và từ cao *n*-butanol đã cô lập được hợp chất *glucosyringic acid* (4).

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Thiết bị và hóa chất

Máy NMR Bruker Avance 500 [500 MHz (<sup>1</sup>H) và 125 MHz (<sup>13</sup>C)]. Sắc kí lớp mỏng trên bản nhôm tráng sẵn và sắc kí cột sử dụng silica gel Merck, Kielselgel 60 F<sub>254</sub> (40-63 μm) và silica gel Merck 60 RP-18 (40-63 μm).

### 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 4 năm 2014 và được định danh bởi PGS.TS. Trần Hợp, Viện Sinh học Nhiệt đới Tp. Hồ Chí Minh.

### Chiết tách và phân lập

Bột thân cây Chay sáng (6,0 kg) được chiết nóng với methanol bằng cách đun hoàn lưu trong 3 h, lọc lấy dịch chiết, cô quay thu hồi dung môi dưới áp suất thấp, thu được cao methanol thô (600 g). Cao methanol được hòa tan với 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: cao *n*-hexane (20 g), cao chloroform (30 g), cao ethyl acetate (60 g), cao *n*-butanol (50 g), và cao H<sub>2</sub>O (350 g).

Sắc ký cột trên cao ethyl acetate (30 g) với hệ dung môi giải ly là petroleum ether : ethyl acetate có độ phân cực tăng dần, thu được 12 phân đoạn (EA1–EA12). Sắc ký cột phân đoạn EA3 (790 mg) với hệ dung môi giải ly là chloroform thu được 5 phân đoạn (EA3.1 – EA3.5). Tiếp tục sắc ký cột phân đoạn EA3.4 với hệ dung môi giải ly là *n*-hexane : ethyl acetate (70 : 30) thu được hợp chất **1** (5 mg).

Tiến hành sắc ký cột phân đoạn EA4 (2 g) với hệ dung môi giải ly là *n*-hexane : ethyl acetate (0 : 100 → 100 : 0) thu được 6 phân đoạn (EA4.1 – EA4.6). Sắc ký cột phân đoạn EA4.2 với các hệ dung môi giải ly là chloroform : ethyl acetate (99 : 1), *n*-hexane : chloroform : acetic acid (50 : 50 : 0.25); các phân đoạn nhỏ được tinh chế bằng sắc ký lớp mỏng điều chế với hệ dung môi là toluene : ethyl acetate : acetic acid (80 : 16 : 4) thu được hợp chất **2** (3 mg). Phân đoạn EA4.4 được tiến hành sắc ký cột với các hệ dung môi giải ly là chloroform : acetone (90 : 10) và *n*-hexane : chloroform : acetic acid (50 : 50 : 0.25) thu được hợp chất **3** (7 mg).

Sắc ký cột cao *n*-butanol (50 g) với các hệ dung môi giải ly là chloroform : methanol và ethyl acetate : methanol (với độ phân cực tăng dần) thu được 13 phân đoạn (Bu1–Bu13). Sắc ký cột phân

đoạn Bu3 với hệ dung môi giải ly là chloroform : methanol : acetic acid (90 : 10 : 1) thu được hợp chất **4** (5 mg). Hợp chất **1**: bột màu nâu đỏ, tan tốt trong dung môi acetone; hấp thu UV, không hiện vết với thuốc thử vanillin, hơi nóng; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 7,34 (1H, *d*, *J* = 2,1 Hz, H-2), 6,80 (1H, *d*, *J* = 8,3 Hz, H-5), 7,30 (1H, *dd*, *J* = 8,3 và 2,1 Hz, H-6), 3,76 (3H, *s*, OCH<sub>3</sub>).

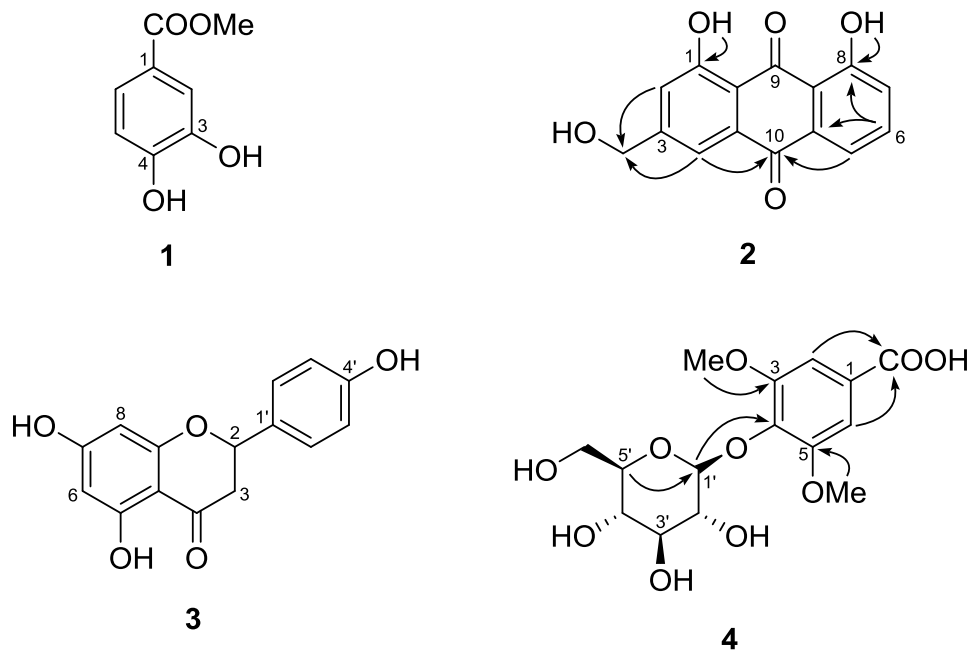
Hợp chất **2**: bột màu vàng, tan tốt trong dung môi chloroform; hấp thu UV, hiện màu bằng thuốc thử vanillin, hơi nóng cho vết tròn màu vàng; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 7,36 (1H, *d*, *J* = 1,5, H-2), 7,81 (1H, *d*, *J* = 1,5 Hz, H-4), 7,85 (1H, *dd*, *J* = 7,5 và 1,2 Hz, H-5), 7,69 (1H, *m*, H-6), 7,31 (1H, *dd*, *J* = 8,4 và 1,2 Hz, H-7), 4,84 (2H, *s*, CH<sub>2</sub>OH), 12,09 (1H, *s*, 1-OH); 12,10 (1H, *s*, 8-OH); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>C</sub> 163,3 (C-1), 121,6 (C-2), 151,5 (C-3), 117,9 (C-4), 120,2 (C-5), 137,3 (C-6); 124,9 (C-7), 162,3 (C-8), 115,9 (C-8a), 114,7 (C-9a), 181,7 (C-10), 133,6 (C-10a), 64,3 (CH<sub>2</sub>OH).

Hợp chất **3**: bột màu trắng, tan tốt trong dung môi acetone; hấp thu UV, hiện màu bằng thuốc thử vanillin, hơi nóng cho vết tròn màu nâu cam; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 5,46 (1H, *dd*, *J* = 12,9 và 3,0 Hz, H-2), 3,19 (1H, *dd*, *J* = 17,1 và 12,9 Hz, H-3a), 2,74 (1H, *dd*, *J* = 17,1 và 3,0 Hz, H-3b), 5,97 (1H, *d*, *J* = 2,1 Hz, H-6), 5,96 (1H, *d*, *J* = 2,1 Hz, H-8), 7,40 (2H, *d*, *J* = 8,3 Hz, H-2' và H-6'), 6,91 (2H, *d*, *J* = 8,3 Hz, H-3' và H-5'); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>C</sub> 80,0 (C-2), 43,5 (C-3), 197,2 (C-4), 103,2 (C-4a), 164,4 (C-5), 95,9 (C-6); 165,3 (C-7), 96,9 (C-8), 167,5 (C-8a), 130,8 (C-1'), 129,0 (C-2' và C-6'), 116,2 (C-3' và C-5'), 158,7 (C-4').

Hợp chất **4**: bột màu trắng, tan tốt trong dung môi acetone và methanol; hấp thu UV, hiện màu bằng thuốc thử vanillin, hơi nóng cho vết tròn màu nâu; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 7,22 (2H, *s*, H-2 và H-6), 3,80 (6H, *s*, 2 × OCH<sub>3</sub>), 5,11 (1H, *d*, *J* = 7,3 Hz, H-1'), 3,58 (1H, *m*, H-6'a), 3,39 (1H, *m*, H-6'b), 3,20 (1H, *m*, H-2'), 3,19 (1H,

*m*, H-3'), 3,12 (1H, *m*, H-4'), 3,06 (1H, *m*, H-5');  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta_{\text{C}}$  125,8 (C-1), 107,3 (C-2 và C-6), 152,2 (C-3 và C-5), 138,1 (C-

4), 167,0 (C-7), 56,3 (OMe), 101,9 (C-1'), 74,2 (C-2'), 76,6 (C-3'), 69,9 (C-4'), 77,4 (C-5'), 60,8 (C-6').



**Hình 1.** Cấu trúc hóa học và các tương quan HMBC chính của các hợp chất 1–4

#### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ  $^1\text{H}$  NMR của hợp chất **1** cho thấy sự hiện diện của các tín hiệu proton của vòng benzene thế ở vị trí 1, 3, 4 [ $\delta_{\text{H}}$  7,34 (1H, *d*,  $J = 2,1$  Hz, H-2), 6,80 (1H, *d*,  $J = 8,3$  Hz, H-5), 7,30 (1H, *dd*,  $J = 8,3$  và  $2,1$  Hz, H-6)]. Ngoài ra, còn có tín hiệu của một nhóm methoxy tại  $\delta_{\text{H}}$  3,76 (3H, *s*). Dựa trên các giá trị độ dịch chuyển hóa học, dự đoán hợp chất **1** là dẫn xuất của protocatechuic acid. So sánh phổ  $^1\text{H}$  NMR của hợp chất **1** với phổ  $^1\text{H}$  NMR của protocatechuic methyl ester [4], isovanillic acid [5], và vanillic acid [5] trong cùng dung môi DMSO- $d_6$  nhận thấy rằng nếu nhóm methoxy gắn trực tiếp vào vòng benzene thì giá trị  $\delta_{\text{H}}$  của nhóm methoxyl sẽ dịch chuyển về vùng từ trường thấp hơn ( $\delta_{\text{H}}$  3,81–3,89) và hằng số ghép cặp  $J_m$  của hệ ABX lúc này cũng sẽ không ghi nhận được. Từ các kết quả trên, hợp chất **1** được xác định là protocatechuic methyl ester.

Phổ  $^1\text{H}$  NMR của hợp chất **2** cho các tín hiệu cộng hưởng ứng với ba proton thơm của hệ ABC ứng với vòng benzene thế ở vị trí 1, 2, 3 [ $\delta_{\text{H}}$  7,85 (1H, *dd*,  $J = 7,5$  và  $1,2$  Hz, H-5), 7,69 (1H, *m*, H-6), 7,31 (1H, *dd*,  $J = 8,4$  và  $1,2$  Hz, H-7)]. Ngoài ra, còn có hai tín hiệu proton thơm ghép *meta* của vòng benzene thế ở vị trí 1, 3, 4, 5 [ $\delta_{\text{H}}$  7,36 (1H, *d*,  $J = 1,5$  Hz, H-2), 7,81 (1H, *d*,  $J = 1,5$  Hz, H-4)]. Phổ  $^1\text{H}$  NMR cũng ghi nhận sự có mặt của nhóm hydroxymethyl tại  $\delta_{\text{H}}$  4,84 (2H, *s*), và 2 nhóm hydroxyl kiềm nổi tại  $\delta_{\text{H}}$  12,09 (1H, *s*, 1-OH); 12,10 (1H, *s*, 8-OH). Phổ  $^{13}\text{C}$  NMR kết hợp với phổ HSQC (Heteronuclear Single-Quantum Correlation) và HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) cho các tín hiệu ứng với sự hiện diện của 2 vòng benzene, 2 carbon carbonyl, và 1 carbon oxymethylene. Dựa trên các dữ liệu trên dự đoán hợp chất **2** có khung cơ bản là anthraquinone. Phổ HMBC cho các tương quan nhằm xác định vị trí các nhóm hydroxyl và

hydroxymethyl (Hình 1). Dựa trên các dữ liệu phổ NMR kết hợp so sánh với tài liệu tham khảo [6], cấu trúc của hợp chất **2** được kết luận là aloe-emodin.

Phổ  $^1\text{H}$  NMR của hợp chất **3** cho các tín hiệu proton ứng với vòng benzene thế ở vị trí 1, 4 [ $\delta_{\text{H}}$  7,40 (2H, *d*,  $J = 8,3$  Hz, H-2' và H-6'), 6,91 (2H, *d*,  $J = 8,3$  Hz, H-3' và H-5')], và hai tín hiệu proton thơm ghép *meta* của vòng benzene thế ở vị trí 1, 3, 4, 5 [ $\delta_{\text{H}}$  5,97 (1H, *d*,  $J = 2,1$  Hz, H-6), 5,96 (1H, *d*,  $J = 2,1$  Hz, H-8)]. Ngoài ra, còn có tín hiệu proton của nhóm oxymethine tại  $\delta_{\text{H}}$  5,46 (1H, *dd*,  $J = 12,9$  và 3,0 Hz, H-2), và nhóm methylenen tại  $\delta_{\text{H}}$  3,19 (1H, *dd*,  $J = 17,1$  và 12,9 Hz, H-3a), 2,74 (1H, *dd*,  $J = 17,1$  và 3,0 Hz, H-3b). Phổ  $^{13}\text{C}$  NMR của hợp chất **3** cho thấy sự hiện diện của 2 vòng benzene ( $\delta_{\text{C}}$  95,9–167,5), 1 carbon carbonyl ( $\delta_{\text{C}}$  197,2), 1 carbon oxymethine ( $\delta_{\text{C}}$  80,0), và 1 carbon methylene ( $\delta_{\text{C}}$  43,5). Dựa trên các dữ liệu trên dự đoán hợp chất **3** có khung cơ bản là flavanone, kết hợp so sánh với tài liệu tham khảo [7], cấu trúc hợp chất **3** được kết luận là naringenin.

Phổ  $^1\text{H}$  NMR của hợp chất **4** cho thấy có sự hiện diện của vòng benzene thế ở vị trí 1, 3, 4, 5 [ $\delta_{\text{H}}$  7,22 (2H, *s*, H-2 và H-6)], 2 nhóm methoxy [ $\delta_{\text{H}}$  3,80 (6H, *s*,  $2 \times \text{OCH}_3$ )], và 1 proton anomer [ $\delta_{\text{H}}$  5,11 (1H, *d*,  $J = 7,3$  Hz, H-1')]. Ngoài ra, còn

có tín hiệu của các nhóm oxymethine và oxymethylene tại  $\delta_{\text{H}}$  3,06–3,58. Phổ  $^{13}\text{C}$  NMR của hợp chất **4** cho các tín hiệu của 1 vòng benzene, 1 carbon carbonyl ( $\delta_{\text{C}}$  167,0), 2 carbon methyl ( $\delta_{\text{C}}$  56,3), 1 carbon anomer ( $\delta_{\text{C}}$  101,9), 4 carbon oxymethine ( $\delta_{\text{C}}$  69,9–77,4), và 1 carbon oxymethylene ( $\delta_{\text{C}}$  60,8). Dựa trên các dữ liệu trên dự đoán hợp chất **4** là một phenolic glycoside. Phổ HMBC cho tương quan giữa H-1'/C-4 giúp xác định vị trí của phân đường gắn với vòng benzene. So sánh dữ liệu NMR với tài liệu tham khảo [8], cấu trúc của hợp chất **4** được kết luận là glucosyringic acid.

#### KẾT LUẬN

Bằng các phương pháp sắc ký cột, sắc ký lớp mỏng, chúng tôi đã phân lập được 4 hợp chất từ thân cây Chay sáng thu hái tại Đồng Nai. Sử dụng các phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân một chiều ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) và hai chiều (HSQC, HMBC) kết hợp so sánh với tài liệu tham khảo, cấu trúc của 4 hợp chất được xác định là protocatechuic methyl ester (**1**), aloe-emodin (**2**), naringenin (**3**), và glucosyringic acid (**4**). Các hợp chất này lần đầu tiên được cô lập trong cây Chay sáng.

*Lời cảm ơn:* Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh trong khuôn khổ Đề tài mã số A2015-18-02.

# Chemical constituents from the ethyl acetate and *n*-butanol extracts of the stems of *Buchanania lucida* Blume (Anacardiaceae)

- Nguyen Thanh Tung
- Nguyen Thi Thuong
- Dang Hoang Phu
- Phan Nguyen Huu Trong
- Nguyen Trung Nhan

University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

There is no research on the chemical constituents investigation and bioactivity evaluation of *Buchanania lucida* Blume (Anacardiaceae). From the stems of *Buchanania lucida* collected at Dong Nai province, the ethyl acetate and *n*-butanol extracts were prepared. Four phenolic compounds: protocatechuic methyl

ester (1), aloe-emodin (2), naringenin (3), and glucosyringic acid (4) were isolated from these extracts. The chemical structure of these compounds were elucidated by 1D and 2D NMR spectra and comparison with published data. These compounds were first reported in *Buchanania lucida*.

**Key words:** *Buchanania lucida*, Anacardiaceae

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. V.V. Chi, T. Hợp, Cây cỏ có ích ở Việt Nam, Nhà xuất bản giáo dục (1999).
- [2]. C. Niratker, D. Sailaja, Preliminary phytochemical screening and evaluation of antimicrobial activity of *Buchanania lanzan* (chironji) from chhattisgarh, *World J. Pharm. Sci.*, 3, 9, 514–522 (2014).
- [3]. A. Pattnaik, R. Sarkar, A. Sharma, K.K. Yadav, A. Kumar, P. Roy, A. Mazumder, S. Karmakar, T. Sen, Pharmacological studies on *Buchanania lanzan* Spreng.-A focus on wound healing with particular reference to anti-biofilm properties, *Asian Pac. J. Trop. Biomed.*, 3, 12, 967–974 (2013).
- [4]. S. Guoyu, X. Meixia, D. Wenjuan, F. Lei, L. Wei, W. Xiao, Z. Yongqing, Chemical constituents from *Trichosanthis pericarpium*, *Asian J. Chem.*, 26, 15, 4626–4630 (2014).
- [5]. B. Reis, E.M. Garrido, M. Martins, B. Barreto, P. Silva, F. Borges, N. Milhazes, J. Garrido, F. Borges, Structure – property – activity relationship of phenolic acids and derivatives. protocatechuic acid alkyl esters, *J. Agr. Food Chem.*, 58, 6986–6993 (2010).
- [6]. F. Cohpernelle, S. Toppet, J. Cuveele, J. Lehli, 2,2'-Dimers of aloe-emodin and chrysophanol: bianthraquinones isolated from human plasma and aromatic Cascara fluid extract USP XXI, *Tetrahedron*, 43, 13, 3055–3061 (1987).
- [7]. L.Y. Peng, Z.Y. Mei, L. Ying, C.Y. Gao, Chemical constituents of *Dendrobium crystallium*, *Chem. Nat. Compd.*, 43, 6, 698–699 (2007).
- [8]. K. Sano, S. Sanada, Y. Ida, J. Shoji, Studies on the constituents of the bark of *Kalopanax pictus* Nakai, *Chem. Pharm. Bull.*, 39, 4, 865–870 (1991).