

# Chiết xuất, phân lập một số hợp chất từ lá cây bao tử (*Murdannia bracteata* (C.B.Clarke) J.K.Morton ex D.Y.Hong)

## Extract and isolated compounds from the leaves of *Murdannia bracteata* (C.B.Clarke) J.K.Morton ex D.Y.Hong

Nguyễn Hùng Mạnh\*, Chữ Văn Mến\*,  
Vũ Đức Lợi\*\*,  
Trần Xuân Linh\*\*\*

\*Học viện Quân y,  
\*\*Trường Đại học Quốc gia Hà Nội,  
\*\*\*Bệnh viện Quân y 4

### Tóm tắt

**Mục tiêu:** Chiết xuất, phân lập và xác định cấu trúc một số hợp chất từ lá cây bao tử. **Đối tượng và phương pháp:** Bộ phận lá của cây bao tử thu hái ở Nam Định, chiết xuất, phân lập các hợp chất, xác định cấu trúc các chất phân lập. **Kết quả và kết luận:** Từ cấn chiết ethanol 80% của lá cây bao tử, bằng các phương pháp sắc kí, nhóm nghiên cứu đã phân lập được 05 hợp chất. Phân tích các dữ kiện phổ và so sánh với những tài liệu đã công bố, các hợp chất này được xác định là daucosterol (HB<sub>1</sub>), acid tricosanoic (HB<sub>2</sub>), acid montanic (HB<sub>3</sub>), stigmasterol (HB<sub>4</sub>), acid betulinic (HB<sub>5</sub>).

**Từ khóa:** Daucosterol, acid tricosanoic, acid montanic, stigmasterol acid betulinic.

### Summary

**Objective:** Extract, isolate and determine the structure of some compounds from leaves of *Murdannia bracteata*. **Subject and method:** Leaf parts of *Murdannia bracteata* tree collected in Nam Dinh (Vietnam), extracted, isolated compounds, identified structure of isolated substances. **Result and conclusion:** From the ethanol 80% extract of the leaves of *Murdannia bracteata*, five compounds (1 - 5) were isolated by chromatographic methods. These isolates were identified daucosterol (HB<sub>1</sub>), acid tricosanoic (HB<sub>2</sub>), acid montanic (HB<sub>3</sub>), stigmasterol (HB<sub>4</sub>), acid betulinic (HB<sub>5</sub>) by spectroscopic analyses and comparison with literature data.

**Keywords:** Daucosterol, acid tricosanoic, acid montanic, stigmasterol acid betulinic.

### 1. Đặt vấn đề

Ngày nay, các nhà khoa học dược, các tập đoàn dược phẩm lớn hiện đang chú trọng vào sàng lọc từ thiên nhiên của các loại thảo dược. Do đó, các loại thảo dược đóng vai trò vô cùng

quan trọng trong việc sản xuất dược phẩm như là nguồn nguyên liệu trực tiếp, gián tiếp hoặc cung cấp chất dẫn đường cho việc tìm ra các hoạt chất sinh học mới, các loại thuốc mới, có hoạt tính cao, ít độc hơn, chữa được nhiều bệnh, kể cả các bệnh hiểm nghèo và với chi phí cho nghiên cứu phát triển thấp hơn so với tổng hợp hóa học.

Ngày nhận bài: 12/9/2019, ngày chấp nhận đăng: 07/10/2019

Người phản hồi: Nguyễn Hùng Mạnh,

Email: viphung31200@hotmail.com - Học viện Quân y

Ở một số nước, cây bao tử được sử dụng với tác dụng chống viêm, giảm đau, chống loét, giúp tăng chất nhầy trong niêm mạc dạ dày, giảm bài tiết acid dạ dày, điều trị nhiều bệnh khác trong bệnh lý viêm như viêm gan, viêm miệng, viêm phổi, viêm thận, bệnh lý tiểu đường [8], [11], [12]. Tuy nhiên, ở Việt Nam hiện nay chưa thấy có nghiên cứu về thành phần hóa học cũng như tác dụng sinh học của cây bao tử. Để góp phần cung cấp những cơ sở tiền đề cho việc ứng dụng nguyên liệu cây bao tử trong chăm sóc và bảo vệ sức khỏe, chúng tôi đã tiến hành thực hiện “Chiết xuất, phân lập một số hợp chất từ lá cây bao tử (*Murdannia bracteata* (C.B.Clarke) J.K.Morton ex D.Y.Hong)” với mục tiêu sau: *Chiết xuất, phân lập và xác định được cấu trúc một số hợp chất từ lá cây bao tử.*

## 2. Đối tượng và phương pháp

### 2.1. Nguyên liệu

Mẫu nghiên cứu là lá cây bao tử được thu hái vào tháng 11 năm 2018 tại tỉnh Nam Định. Mẫu cây này được xác định tên khoa học là *Murdannia bracteata* (C.B.Clarke) J.K.Morton ex D.Y.Hong bởi ThS. Nghiêm Đức Trọng, Bộ môn Thực vật, Trường Đại học Dược Hà Nội giám định theo phiếu số 13/2019. Mẫu cây được lưu tại: Phòng Tiêu bản Cây thuốc (HNIP), Bộ môn Thực vật, Trường Đại học Dược Hà Nội (số hiệu phòng tiêu bản: HNIP/18552/19).

### 2.2. Hóa chất, dung môi

Hóa chất: Bản mỏng tráng sẵn pha thường silica gel F254 (Merck), chất hấp phụ silica gel pha thường (cỡ hạt 40 - 63 $\mu$ m, Merck). Dung môi công nghiệp ethanol 80% (EtOH), n-hexan (Hx), ethyl acetat (EtOAc), methanol (MeOH), dichloromethan (DCM) và aceton (Ac)...

### 2.3. Thiết bị, dụng cụ

Các loại cột sắc ký, đèn tử ngoại tại Khoa Y Dược, Trường Đại học Quốc gia Hà Nội.

Máy đo phổ khối Agilent 1200 LC/MSD tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Máy đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân ( $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, DEPT, HSQC, HMBC) JEOL ECX 400 NMR tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Các dụng cụ thủy tinh khác.

### 2.4. Phương pháp

Chiết xuất, phân lập các hợp chất.

Chiết xuất các hợp chất từ dược liệu bằng ethanol 80% theo phương pháp chiết siêu âm ở 40°C.

Phân đoạn dịch chiết bằng dung môi có độ phân cực tăng dần n-hexan và ethyl acetat.

Phân lập bằng sắc ký cột với các chất hấp phụ silica gel pha thường.

Sắc ký lớp mỏng (SKLM) dùng để theo dõi vết các chất từ dịch chiết phân đoạn và kiểm tra độ tinh khiết các chất phân lập.

### Xác định cấu trúc các chất phân lập

Xác định cấu trúc của các chất phân lập được dựa trên phân tích kết quả phổ khối (MS), phổ cộng hưởng từ hạt nhân ( $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, DEPT, HMBC, HSQC) sử dụng chất nội chuẩn là TMS (tetramethyl silan) và so sánh các dữ liệu thu được từ thực nghiệm với các dữ liệu đã công bố.

### 2.5. Chiết xuất, phân lập

Lá bao tử được rửa sạch, phơi khô, sấy ở nhiệt độ 60°C, xay thô cỡ 1 - 2mm. Cân 1,2kg bột lá cây bao tử được làm ẩm và chiết bằng dung môi EtOH 80% (3 lần, mỗi lần 3L), sử dụng thiết bị chiết siêu âm ở 40°C trong vòng 2 giờ. Gộp dịch chiết 3 lần, tiến hành lọc để loại bã và cặn dược liệu, đem cất thu hồi EtOH dưới áp suất giảm thu được 95 gam cao chiết tổng EtOH, giữ lại 5g làm cao lưu đối chiếu. Lấy 90g cao chiết phân tán đều trong 600ml nước rồi chiết phân đoạn lần lượt với n-hexan (Hx), ethyl acetat (EtOAc) mỗi dung môi 3 lần, mỗi lần 600ml. Cặn thu được từ

dịch chiết n-hexan (15,6g), ethylacetat (34,8g), nước (18,2g).

Cẩn n-hexan (10,0g) tiến hành sắc ký cột với chất hấp phụ silicagel pha thường, giải hấp phụ bằng hệ dung môi n-hexan/acetone (20/1, v/v). Hứng dịch rửa giải vào các ống nghiệm và kiểm tra bằng SKLM, gộp các ống nghiệm giống nhau lại và bay hơi dung môi thu được 3 phân đoạn: H1 (3,2g), H2 (1,2g), H3 (1,3g).

Tiến hành sắc ký cột cẩn phân đoạn H1 với chất hấp phụ silicagel pha thường, hệ dung môi rửa giải n-hexan/ethylacetat theo chương trình gradient nồng độ, tỷ lệ thay đổi từ (15/1 → 2,5/1; v/v), thu được 5 phân đoạn nhỏ H1.1 (520mg), H1.2 (530mg), H1.3 (510mg), H1.4 (460mg), H1.5 (480mg).

Phân đoạn H1.1 phân tách trên cột silicagel pha thường với hệ dung môi rửa giải dichloromethan/ methanol (15/1, v/v) thu được hợp chất HB1 (11mg).

Phân đoạn H1.2 được hòa tan, kết tinh và lọc rửa bằng MeOH thu được tinh thể hợp chất HB2 (12mg).

Phân đoạn H1.3 phân tách trên cột silicagel pha thường với hệ dung môi rửa giải n-hexan/ethylacetat (3/1, v/v) thu được hợp chất HB3 (15mg).

Phân đoạn H1.3 phân tách bằng sắc ký cột silicagel pha thường với hệ dung môi rửa giải chloroform/ethylacetat (5/2, v/v), thu được hợp chất HB4 (14mg).

Phân đoạn H1.3 kết tinh lại trong hệ dung môi n-hexan/MeOH (5/1,v/v) thu được hợp chất HB5 (16mg).

### 3. Kết quả và bàn luận

#### 3.1. Dữ liệu phổ của các hợp chất

Hợp chất HB1:

Dạng bột, màu trắng, tan tốt trong hỗn hợp  $\text{CHCl}_3$  + MeOH, có nhiệt độ nóng chảy 284 - 286°C.

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 3,57 (m, H-3), 5,35 (d, 3,0, H-6), 0,68 (s, H-18), 1,00

(s, H-19), 0,92 (d, 5,0, H-21), 0,81 (d, 7,0, H-26), 0,82 (d, 6,5, H-27), 0,83 (t, 7,0, H-29), 4,40 (d, 8,0, H-1'), 3,23 (m, H-2'), 3,28 - 3,48 (m, H-3'-H-5'), 3,76 (dd, 12,0; 4,0, H-6'a), 3,83 (dd, 12,0; 3,5, H-6'b)

$^{13}\text{C-NMR}$  (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 37,27 (C-1), 31,53 (C-2), 78,99 (C-3), 38,54 (C-4), 140,62 (C-5), 121,94 (C-6), 31,59 (C-7), 33,49 (C-8), 49,77 (C-9), 36,37 (C-10), 20,94 (C-11), 38,45 (C-12), 42,22 (C-13), 56,34 (C-14), 24,14 (C-15), 29,40 (C-16), 55,58 (C-17), 11,62 (C-18), 19,87 (C-19), 35,62 (C-20), 18,54 (C-21), 36,98 (C-22), 25,95 (C-23), 45,30 (C-24), 28,88 (C-25), 19,25 (C-26), 19,50 (C-27), 22,77 (C-28), 11,82 (C-29), 100,90 (C-1'), 73,50 (C-2'), 76,45 (C-3'), 70,27 (C-4'), 76,87 (C-5'), 61,25 (C-6').

Hợp chất HB2:

Dạng bột màu trắng, tan trong hỗn hợp diclometan + MeOH.

$R_f$  = 0,30 (n-hexan: EtOAc, 20/1, v/v),  $t_{nc}^0$  = 79 - 80°C.

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 2,07 (2H, t, 7,8, H-5), 1,40 (2H, t, 6,4, H-6), 1,07 (38H, m, 19x  $\text{CH}_2$ , H-2 → H-4, H-7 → H-22), 0,66 (3H, t, 5,4, H-23).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 179,0 (s), 34,1 (C-2), 32,1 (C-3), 33,6 (C-5), 31,4 (C-6), 28,6 - 29,1 (t, C-7→20), 24,4 (t, C-21), 22,1 (t, C-22), 14,3 (q, C-23).

Hợp chất HB3:

Dạng vô định hình màu trắng.

$R_f$  = 0,52 (TLC, silicagel, n-hexan/axeton: 3/1,v/v), hiện màu tím với thuốc thử vanilin/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1%,  $t^\circ$ .

ESI-MS  $m/z$  425,1 $[M+H]^+$ , công thức phân tử:  $\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{COOH}$  (M=424).

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ & $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm): 2,28 (2H, t, 8,0, H-2), 1,60 (2H, m, H-3), 1,21-1,30 (48H, H-4→H-27), 0,87 (3H, t, 6,5, H-28).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ & $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm): 33,98 (C-2), 31,83 (C-3), 30,75 (C-4), 29,52 (18 $\text{CH}_2$ ), 29,26 (C-23), 29,21 (C-24), 29,07 (C-25), 24,83 (C-26), 22,59 (C-27), 13,97 (C-28).

**Hợp chất HB4:**

Dạng tinh thể hình kim, màu trắng,  $t_{nc}^0 = 174 - 176^\circ\text{C}$ .

$R_f = 0,35$  (TLC, silicagel, *n*-hexan/acetone 3/1, v/v).

ESI-MS  $m/z$ : 395,1  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ , công thức phân tử:  $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$  ( $M = 412$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm): 3,52 (1H, m, H-3), 5,34 (1H, brd, 3,5, H-5), 1,02 (3H, s, H-18), 0,68 (3H, d, 9,5, H-19), 0,90 (3H, d, 6,5, H-21), 5,01 (1H, dd, 8,5; 15,0, H-22), 5,14 (dd, 8,5; 15,0, H-23), 0,83 (3H, t, 8,5, H-26), 0,80 (3H, d, 6,8, H-27), 0,83 (3H, s, H-29).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm): 37,2 (C-1), 31,6 (C-2), 71,8 (C-3), 42,2 (C-4), 140,7 (C-5), 121,7 (C-6), 31,8 (C-7), 31,8 (C-8), 50,1 (C-9), 36,4 (C-10), 21,0 (C-11), 39,7 (C-12), 42,2 (C-13), 56,8 (C-14), 24,3 (C-15), 29,1 (C-16), 56,0 (C-17), 11,8 (C-18), 19,3 (C-19), 40,4 (C-20), 21,1 (C-21), 138,3 (C-22), 129,3 (C-23), 45,8 (C-24), 29,7 (C-25), 21,1 (C-26), 19,0 (C-27), 25,4 (C-28), 12,1 (C-29).

**Hợp chất HB5:**

Dạng tinh thể hình kim, không màu,  $t_{nc}^0 = 316 - 318^\circ\text{C}$ .

$R_f = 0,41$  (TLC, silicagel, *n*-hexan/acetone: 4/1, v/v), hiện màu tím với thuốc thử vanilin/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  1%,  $t^\circ$ .

ESI-MS  $m/z$  457,1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , CTPT:  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$  ( $M = 456$ ).

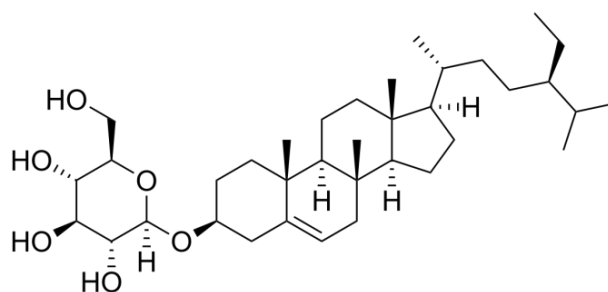
$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm): 3,18 (1H, t, 16,5, H-3), 0,67 (1H, d, 10,0, H-5), 3,01 (1H, ddd, 6,0, 10,5, H-19), 0,94 (3H, s, H-23), 0,74 (3H, s, H-24), 0,81 (3H, s, H-25), 0,93 (3H, s, H-26), 0,96 (3H, s, H-27), 4,71 (1H, d, 2,0, H-29a), 4,58 (1H, d, 2,0, H-29b), 1,68 (3H, s, H-30).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm): 38,5 (C-1), 27,7 (C-2), 78,6 (C-3), 38,6 (C-4), 55,2 (C-5), 18,0 (C-6), 34,2 (C-7), 40,5 (C-8), 50,4 (C-9), 37,1 (C-10), 20,7 (C-11), 25,4 (C-12), 38,6 (C-13), 42,3 (C-14), 30,4 (C-15), 32,1 (C-16), 56,1 (C-17), 46,8 (C-18), 49,3 (C-19), 150,6 (C-20), 29,5 (C-21), 36,9 (C-22), 27,7 (C-

23), 15,6 (C-24), 15,8 (C-25), 15,0 (C-26), 14,3 (C-27), 179,0 (C-28), 109,3 (C-29), 19,0 (C-30).

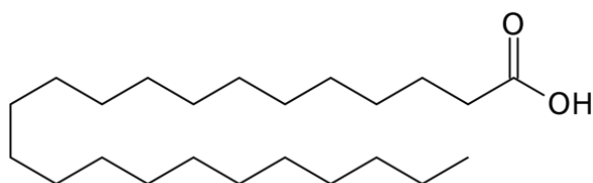
**3.2. Xác định cấu trúc của các hợp chất**

Hợp chất HB<sub>1</sub> (Daucosterol): Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của HB<sub>1</sub> cho thấy tín hiệu đặc trưng của nối đôi thể ba lần (C-5; C-6 proton olefinic) tại  $\delta_{\text{H}}$  5,35 (1H, d,  $J = 3,0\text{Hz}$ ), 6 nhóm methyl trong phần aglycon của phân tử  $\text{CH}_3$ -18,  $\text{CH}_3$ -19,  $\text{CH}_3$ -21,  $\text{CH}_3$ -26,  $\text{CH}_3$ -27,  $\text{CH}_3$ -29 lần lượt ở  $\delta_{\text{H}}$ : 0,68 (3H, s), 1,00 (3H, s), 0,92 (3H, d,  $J = 5,0\text{Hz}$ ), 0,81 (3H, d,  $J = 7,0\text{Hz}$ ), 0,82 (3H, d,  $J = 6,5\text{Hz}$ ), 0,83 (3H, d,  $J = 7,0\text{Hz}$ ), và các tín hiệu của proton gần trên carbon no trong vùng  $\delta_{\text{H}}$  1,0 - 2,5. Các tín hiệu ở  $\delta_{\text{H}}$  5,35 và  $\delta_{\text{H}}$  4,40 được gán tương ứng với các proton của các nhóm methin H-6 và H-1'. Các proton của phần đường xuất hiện tại  $\delta_{\text{H}}$  từ 3,23 đến 3,83ppm tương ứng với các proton của nhóm hydroxy methylene H2' - H6'. Ngoài ra trên phổ  $^1\text{H-NMR}$  còn cho thấy một proton anome tại  $\delta_{\text{H}}$  4,40 (1H, d,  $J = 8,0\text{Hz}$ ) của nhóm đường  $\alpha$ -D-glucopyranosyl và proton của các nhóm metin hydroxyl trong khoảng  $\delta_{\text{H}}$  3,0 - 4,0. Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  của HB<sub>1</sub> cho tín hiệu của 35 carbon. Tín hiệu đặc trưng của nối đôi thể 3 lần, chuyển dịch về phía trường thấp xuất hiện ở  $\delta_{\text{C}}$  140,62; 121,94ppm (C5 và C6). Các tín hiệu khác cho thấy dấu hiệu đặc trưng của đường glucose với nguyên tử C anome ở  $\delta_{\text{C}}$  100,9ppm,  $\delta_{\text{H}}$  4,40ppm; tín hiệu ở  $\delta_{\text{C}}$  61,25 phù hợp với nguyên tử C của nhóm hydroxy methylene trong phần đường. Từ các dữ kiện phổ trên cho phép dự đoán chất này là một sterol glycoside. So sánh với dữ kiện phổ của hợp chất daucosterol trong tài liệu [9], [10] khẳng định hợp chất HB<sub>1</sub> là daucosterol.



**Hình 1.** Cấu trúc hóa học của hợp chất HB<sub>1</sub>

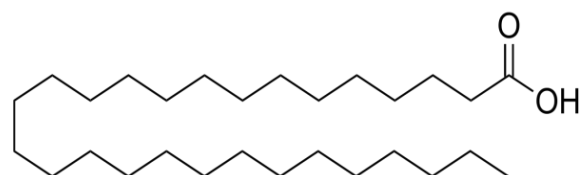
Hợp chất HB2 (acid tricosanoic): Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của HB2 cho thấy có một nhóm carbonyl tại  $\delta_{\text{C}}$  179,0 (C-1), bốn nhóm metylen tại  $\delta_{\text{C}}$ : 33,6 (C-5), 31,4 (C-6), 24,4 (C-21), 22,1 (C-22), nhiều nhóm metylen tại  $\delta_{\text{C}}$  28,6-29,1 (C-7-20) và một nhóm methyl cuối mạch tại  $\delta_{\text{C}}$  14,3 (C-23). Điều này chứng tỏ hợp chất HB2 là một acid no, đơn chức và mạch thẳng. Phân tích phổ  $^1\text{H}$ -NMR của HB2 ta thấy có một nhóm methyl tại  $\delta_{\text{H}}$  0,66 (3H, t,  $J = 5,4\text{Hz}$ , H-23), hai nhóm metylen tại  $\delta_{\text{H}}$ : 2,07 (2H, t,  $J = 7,8\text{Hz}$ , H-5), 1,40 (2H, t,  $J = 6,4\text{Hz}$ , H-6), và 19 nhóm metylen tại  $\delta_{\text{H}}$  1,07 (38H, H-2-4, H-7-22). Các tín hiệu này đặc trưng cho một acid béo, thường xuất hiện nhiều trong các phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp của các phân chiết từ thực vật. Từ các phân tích trên, so sánh với dữ liệu phổ của hợp chất trong tài liệu [1] xác định hợp chất HB<sub>2</sub> là acid tricosanoic. Hợp chất này lần đầu tiên phân lập từ cây bao tử.



Hình 2. Cấu trúc hóa học của hợp chất HB<sub>2</sub>

Hợp chất HB3 (acid montanic): Phổ  $^1\text{H}$ -NMR của chất HB3 xuất hiện các tín hiệu đặc trưng của một acid béo, gồm: Một nhóm methyl đầu mạch ở  $\delta_{\text{H}}$  0,87 (3H, t,  $J = 6,5\text{Hz}$ ), một nhóm metylen chuyển dịch về trường trung bình do có gần với chức acid ( $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ) ở  $\delta_{\text{H}} = 2,28$  (2H, t,  $J = 8,0\text{Hz}$ ), cùng với nhiều nhóm  $\text{CH}_2$  cộng hưởng trong vùng  $\delta_{\text{H}}$  1,21-1,30. Tín hiệu của các nhóm  $\text{CH}_2$  đặc biệt chồng chập tại  $\delta_{\text{H}}$  1,25. Số liệu phổ  $^1\text{H}$ -NMR cho biết phân tử chất HB3 có chứa 55 nguyên tử hydro và một nhóm carboxyl. Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của HB<sub>3</sub> cho thấy có một nhóm carbonyl tại  $\delta_{\text{C}}$  176,6 (C-1), sáu nhóm metylen tại  $\delta_{\text{C}}$ : 33,98 (C-2), 31,83 (C-3), 30,75 (C-4), 29,07 (C-25), 24,83 (C-26), 22,59 (C-27), nhiều nhóm metylen tại  $\delta_{\text{C}}$  29,21 - 29,52 (C-5-24) và một nhóm methyl cuối mạch tại  $\delta_{\text{C}}$  13,97 (C-28). Điều này chứng tỏ hợp chất HB3 là một

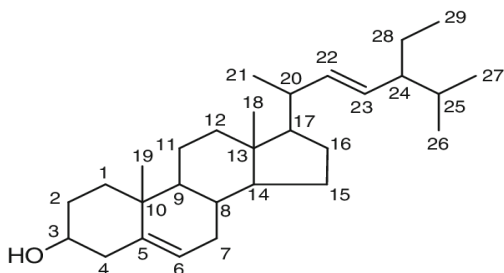
acid no, đơn chức và mạch thẳng. Công thức phân tử tổng của một acid béo là  $\text{C}_n\text{H}_{2n} + ^1\text{COOH}$ , do đó dựa vào số nguyên tử hydro có thể rút ra số nguyên tử cacbon của chất HB3 là 28 và công thức phân tử của nó là  $\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{COOH}$ . Công thức phân tử này hoàn toàn phù hợp với pic ion phân tử tại  $m/z = 425,1$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  quan sát được trong phổ ESI-MS ion dương. Các số liệu phân tích trên đây kết hợp với tham khảo tài liệu [5], [7] đã công bố khẳng định cấu trúc của chất HB<sub>3</sub> là acid n-octacosanoic hay tên khác là acid montanic.



Hình 3. Cấu trúc hóa học của hợp chất HB<sub>3</sub>

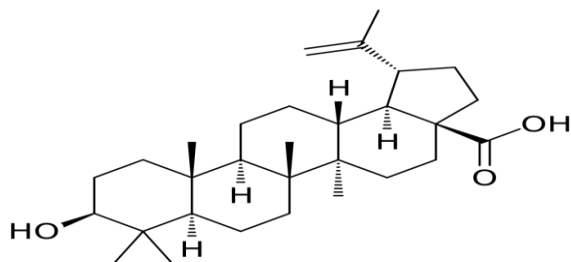
Hợp chất HB4 (stigmasterol): Phổ  $^1\text{H}$ -NMR và  $^{13}\text{C}$ -NMR của chất HB4 cho các tín hiệu đặc trưng của một sterol với 6 tín hiệu proton methyl ở vùng trường cao  $\delta_{\text{H}}$ : 1,02 (3H, s, H-18), 0,68 (3H, d,  $J = 9,5\text{Hz}$ , H-19), 0,90 (3H, d,  $J = 6,5\text{Hz}$ , H-21), 0,83 (3H, t,  $J = 8,5\text{Hz}$ , H-26), 0,80 (3H, d,  $J = 6,8\text{Hz}$ , H-27), 0,83 (3H, s, H-29). Tín hiệu proton methin ở  $\delta_{\text{H}}$  3,52 (m, H-3) cho thấy sự có mặt của nhóm  $\beta\text{-OH}$  tại vị trí C-3. Sự có mặt của một nối đôi  $-\text{CH}=\text{CH}-$  thế 2 lần với cấu hình trans:  $\delta_{\text{H}}$  5,01 (1H, dd,  $J = 8,5$ ;  $15,0\text{Hz}$ , H-22), 5,14 (1H, dd,  $J = 8,5$ ;  $15,0\text{Hz}$ , H-23); và một nối đôi  $>\text{CH}=\text{CH}-$  thế 3 lần được khẳng định thông qua các tín hiệu proton methin chuyển dịch về trường thấp  $\delta_{\text{H}}$  5,34 (1H, brd,  $J = 3,5\text{Hz}$ , H-5). Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR xuất hiện 29 tín hiệu khẳng định thêm một lần nữa về cấu trúc sterol của chất HB4. Căn cứ vào những tín hiệu trên các phổ DEPT ta thấy có 6 nhóm methyl  $\text{CH}_3$  tại  $\delta_{\text{C}}$ : 11,8 (C-18), 19,3 (C-19), 21,1 (C-21), 21,1 (C-26), 19,0 (C-27), 12,1 (C-29); 9 nhóm metylen  $\text{CH}_2$  tại  $\delta_{\text{C}}$ : 37,2 (C-1), 31,6 (C-2), 42,2 (C-4), 31,8 (C-7), 21,0 (C-11), 39,7 (C-12), 24,3 (C-15), 29,1 (C-16), 25,4 (C-28); 11 nhóm methin  $\text{CH}$  tại  $\delta_{\text{C}}$ : 71,8 (C-3), 121,7 (C-6), 31,8 (C-8), 50,1 (C-9), 56,8 (C-14), 56,0 (C-17), 40,4 (C-20), 138,3 (C-22), 129,3 (C-23), 45,8 (C-24), 29,7 (C-25) và 3 carbon bậc 4 tại  $\delta_{\text{C}}$ : 140,7 (C-5), 36,4 (C-10),

42,2 (C-13). Dựa vào các kết quả phân tích trên và tham khảo tài liệu [3], [4] hợp chất HB4 được xác định là stigmasterol.



**Hình 4.** Cấu trúc hóa học của hợp chất HB4

Hợp chất HB5 (acid betulinic): Trên phổ  $^1\text{H}$ -NMR của chất HB5 cho thấy có một proton hydroxyl methin ở  $\delta\text{H}$  3,18 (1H, t,  $J = 16,5\text{Hz}$ , H-3), các tín hiệu của 2 proton vinylic của nhóm methylen đầu mạch  $\delta\text{H}$  4,71 (1H, d,  $J = 2,0\text{Hz}$ , H-29 $\alpha$ ), 4,58 (1H, d,  $J = 2,0\text{Hz}$ , H-29 $\beta$ ); 6 tín hiệu proton methyl ở  $\delta\text{H}$  0,94 (3H, s, H-23), 0,74 (3H, s, H-24), 0,81 (3H, s, H-25), 0,93 (3H, s, H-26), 0,96 (3H, s, H-27), 1,68 (3H, s, H-30). Tuy nhiên, ở phổ  $^1\text{H}$ -NMR của chất HB5 không còn tín hiệu của nhóm methyl ( $\delta\text{H}$  0,82). Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR cho thấy sự hiện diện của 30 mũi tín hiệu ứng với 30 carbon, trong đó có các mũi chính ở 179,0, 150,6, 109,3, 78,6, 56,1, 55,2ppm lần lượt thuộc về carbon ở các vị trí C28, C20, C29, C3, C17, C5. Phân tích các tín hiệu phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR và DEPT của HB5 cho thấy có tín hiệu carbonyl ở  $\delta\text{C}$  179,0 (C-28). Phổ DEPT cho các mũi cộng hưởng ứng với 6 nhóm CH, 11 nhóm  $\text{CH}_2$  và 6  $\text{CH}_3$ . Từ các kết quả phân tích phổ ở trên, và so sánh dữ liệu phổ của chất này với phổ của betulinic acid đã công bố trong tài liệu [2], [6] thấy trùng khớp, chúng tôi kết luận chất HB5 là acid betulinic ( $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ ).



**Hình 5.** Cấu trúc hóa học của hợp chất HB5

#### 4. Kết luận

Bằng phương pháp sắc ký, năm hợp chất đã được phân lập từ lá cây bao tử (*Murdannia bracteata* (C.B.Clarke) J.K.Morton ex D.Y.Hong) thu hái ở Nam Định. Phân tích các dữ kiện phổ và so sánh với những tài liệu đã công bố, các hợp chất này được xác định là daucosterol (HB<sub>1</sub>), acid tricosanoic (HB<sub>2</sub>), acid montanic (HB<sub>3</sub>), stigmasterol (HB<sub>4</sub>), acid betulinic (HB<sub>5</sub>).

#### Tài liệu tham khảo

1. Trần Thị Hiền (2014) *Nghiên cứu các xanthanolid và các thành phần hóa học khác của cây Ké đầu ngựa (Xanthium strumarium L., asteraceae) mọc ở Hà Nội*. Luận văn Thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Trường Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
2. Tôn Nữ Liên Hương, Nguyễn Duy Tuấn (2012) *Thành phần hóa học của vỏ cây bằng lăng nước (Lagerstroemia speciosa) thuộc chi tử vi (Lagerstroemia)*. Tạp chí Khoa học, 22b, tr. 184-189.
3. Cayme JMC, Ragasa CY (2004) *Structure elucidation of  $\beta$ -stigmasterol and  $\beta$ -sitosterol from Sesbania grandiflora (Linn.) Pers. and  $\beta$ -carotene from Heliotropium indicum Linn. by NMR spectroscopy*. KIMIKA 20(1/2): 5-12.
4. Chaturvedula VSP, Prakash I (2012) *Isolation of stigmasterol and  $\beta$ -sitosterol from the dichloromethane extract of Rubus suavissimus*. International Current Pharmaceutical Journal 1(9): 239-242.
5. Khan R, Khanam Z, Khan AU (2012) *Isolation and characterization of n-octacosanoic acid from Viburnum foetens: A novel antibiofilm agent against Streptococcus Mutans*. Med Chem Res 21: 1411-1417.
6. Kwon HC, Min YD, Kim KD (2003) *A new acylglycosyl sterol from quisqualis fructus*. Arch Pharm Res 26(4): 275-278.
7. Mohamad H, Jamil WANWA, Abas F et al (2009) *Octacosanoic acid, long chains saturated fatty acid from the marine sponges*

- Xestospongia* sp. Pertanika J. Trop. Agric. Sci 32(1): 51-55.
8. Ooi KL, Loh SI, Tan ML et al (2015) *Growth inhibition of human liver carcinoma HepG2 cells and  $\alpha$ -glucosidase inhibitory activity of Murdannia bracteata (C.B.Clarke) Kuntze ex J.K. Morton extracts.* Journal of Ethnopharmacology 162: 55-60.
  9. Sultana N, Afolayan AJ (2007) *A novel daucosterol derivative and antibacterial activity of compounds from Arctotis arctotoides.* Natural Product Research 21(10): 889-896.
  10. Voutquenne L, Lavauda C, Massiot G et al (1999) *Cytotoxic polyisoprenes and glycosides of long-chain fatty alcohols from Dimocarpus fumatus.* Phytochemistry 50: 63-69.
  11. Wang GJ, Chen SM, Chen WC et al (2007) *Selective inducible nitric oxide synthase suppression by new bracteanolides from Murdannia bracteata.* Journal of Ethnopharmacology 112: 221-227.
  12. Yam MF, Ang LF, Lim CP et al (2010) *Antioxidant and hepatoprotective effects of Murdannia bracteata methanol extract.* Journal of Acupuncture and Meridian Studies 3(3): 197-202.