An Giang University Journal of Science – 2019, Vol. 22 (1), 86 – 91

Tạp chí Khoa học Trường Đại học An Giang
ISSN 0866 - 8086

HAI HỢP CHẤT TRITERPENOID ESTERS ĐƯỢC CÔ LẬP TỪ LÁ CÂY VẸT TRỤ

Huỳnh Lâm Thị Ngọc Thảo[1]
[1]*Trường Đại học Bạc Liêu*

Thông tin chung:
Ngày nhận bài: 23/04/2018
Ngày nhận kết quả bình duyệt: 14/09/2018
Ngày chấp nhận đăng: 02/2019

Title:
Two compounds of triterpenoid and esters are isolated from the dried leaves of Bruguiera cylindrica

Keywords:
Bruguiera cylindrica, triterpenoid esters

Từ khóa:
Vẹt trụ, triterpenoids ester

ABSTRACT

Bruguiera cylindrica (Rhizophoraceae) in Southeast Asia has been used as a traditional medicine in the treatment of diarrhea and healing of wounds. Two compounds of triterpenoid and esters are isolated from the dried leaves of Bruguiera cylindrica, including 3α-E-coumaroyllupeol (1), 3α-Z-coumaroyllupeol (2). Their chemical structures were elucidated by spectroscopic NMR and compared their data with the ones in the literature.

TÓM TẮT

Cây Vẹt trụ (họ Đước) phân bố ở Đông Nam Á, đã được sử dụng như một loại thuốc dân gian trong điều trị bệnh tiêu chảy và chữa lành các vết thương. Hai hợp chất triterpenoid esters đã được phân lập từ lá của cây Vẹt trụ, bao gồm 3α-E-coumaroyllupeol (1), 3α-Z-coumaroyllupeol (2), cấu trúc hóa học của chúng được làm sáng tỏ bằng phổ NMR và so sánh dữ liệu của chúng với dữ liệu trong tài liệu tham khảo. Nghiên cứu vẫn đang được tiếp tục thực hiện.

1. GIỚI THIỆU

Vẹt trụ (họ Đước) là một loài cây thuộc rừng ngập mặn, phân bố rộng rãi ở Đông Nam Á. Trong y học dân gian, người dân Thái Lan đã sử dụng làm thuốc trị tiêu chảy, làm lành vết thương và điều trị bệnh tủy (C. Karalai & S. Laphookhieo, 2005). Trên thế giới có năm loài, nhưng ở Việt Nam mới tìm thấy bốn loài bao gồm: Bruguiera cylindrica (Vẹt trụ), B. gymnorhiza (Vẹt dù), B. parviflora (Vẹt tách) *và* B. sexangula (Vẹt đen) (Phạm Hoàng Hộ, 2003). Theo tác giả Surat Laphookhieo và cs. (2004), từ trái của cây Vẹt trụ Bruguiera cylindrica (L.) Blume đã cô lập và xác định được cấu trúc của 6 loại hợp chất mới thuộc nhóm triterpenoid (S. Laphookhieo & C. Karalai, 2004). Từ trái của cây Vẹt trụ Bruguiera cylindrica (L.) Blume tác giả Chatchanok Karalai và Surat Laphookhieo đã cô lập và xác định được cấu trúc của 9 loại hợp chất, trong đó có 3 hợp chất mới thuộc nhóm triterpenoid (C. Karalai & S. Laphookhieo, 2005). Tác giả Parinuch Chumkaew, Shigeru và Kan Chantrapromma (2005) đã cô lập từ quả của cây Bruguiera parviflora được 1 hợp chất mới và 5 hợp chất đã biết (P. Chumkaew, Shigeru, & Kan Chantrapromma, 2005). Tác giả Li Han và các cộng sự đã cô lập từ loài Vẹt dù Bruguiera gymnorrhiza được 13 hợp chất trong đó có 4 hợp chất diterpenoid mới (Li Han, X. Huang, I. Sattler, H. Fu, W. Lin, & S. Grabley, 2004). Tác giả Li Han và cộng sự đã cô lập từ loài Vẹt dù Bruguiera gymnorrhiza được 6 diterpenoid, trong đó có 3 diterpenoid mới (Li Han, X. Huang, I. Sattler, H. Fu, W. Lin, & S. Grabley, 2005). Tác giả Li Han và các cộng sự đã cô lập từ loài Vẹt dù Bruguiera gymnorrhiza được 6 hợp chất trong đó có 3 hợp chất mới vòng thơm (Li Han, X. Huang, I. Sattler, H. Fu, W. Lin, & S. Grabley, 2005) và năm 2007 nhóm này đã cô lập từ loài Vẹt dù Bruguiera gymnorrhiza được 3 hợp chất mới trong đó có 1 lignan và 2 hợp chất vòng thơm. Theo tác giả Shuyun Bao và các cộng sự đã cô lập từ cây Vẹt đen Bruguiera sexangula được 13 hợp chất, trong đó có 3 hợp chất mới thuộc nhóm diterpenoid, hai hợp chất disulfide (S. Bao, Z. Deng, H. Fu, P. Proksch, & W. Lin, 2005). Có nhiều nghiên cứu về thành phần hóa học các bộ phận khác nhau của chi Bruguiera. Các hợp chất được tìm thấy có thể được chia thành các nhóm sau: các triterpenoid, diterpenoid, các hợp chất thơm và một số hợp chất khác. Trong nghiên cứu về cây thuộc rừng ngập mặn này (thu hái tại rừng ngập mặn Cần Giờ, TP. Hồ Chí Minh), hai hợp chất Ester của Lupeol từ lá của cây Vẹt trụ đã được cô lập và xác định rõ cấu trúc hóa học của chúng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Dung môi gồm: *n*-hexane, chloroform, ethyl acetate, methanol, ethanol, acetone, acetic acid (Chemsol, Việt Nam). Silica gel 100 (70 - 230 Mesh ASTM) (Merck). Các phổ ^{1}H-NMR và ^{13}C-NMR được đo trên máy cộng hưởng từ hạt nhân Bruker Avance 500III (500 MHz cho ^{1}H-NMR và 125 MHz cho ^{13}C-NMR) tại Phòng Phân tích Trung tâm, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh.

2.2. Quy trình cô lập các hợp chất

Lá cây Bruguiera cylindrica được thu hái tại rừng ngập mặn Cần Giờ, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam vào tháng 8 năm 2015. Cây được định danh bởi TS. Phạm Văn Ngọt, Khoa Sinh học, Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh. Mẫu cây được lưu trong quyển lưu trữ tiêu bản thực vật, ký hiệu mẫu US-B020, tại Bộ môn Hóa Hữu Cơ, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh.

Lá cây tươi (20.0 kg) sau khi thu hái về được loại bỏ phần sâu bệnh vàng úa, rửa sạch, phơi khô, để nơi thoáng mát. Sau đó được xay nhuyễn thành dạng bột khô (6.0 kg). Bột lá cây khô (6.0 kg) được chiết bằng cách ngâm trong dung môi methanol (3 x 50 L) ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, lọc lấy dịch chiết, cô quay chân không dưới áp suất thấp, thu hồi dung môi và thực hiện nhiều lần, thu được cao methanol (400.0 g). Cao methanol được hòa tan trong methanol : nước (1:9) và được trích lỏng - lỏng lần lượt với các dung môi *n*-hexane, ethyl acetate; cô quay chân không dưới áp suất thấp thu hồi dung môi được các cao *n*-hexane (60.0 g), ethyl acetate (120.0 g) và phần cắn còn lại (200.0 g).

Cao ethyl acetate được sắc ký cột với silica gel (cột 120 x 6 cm), giải ly bằng hệ dung môi *n*-hexane – ethyl acetate với độ phân cực tăng dần (9:1 đến 0:1) và tiếp tục giải ly trong hệ dung môi ethyl acetate - methanol với độ phân cực tăng dần (9:1 và 4:1), thu được bảy phân đoạn, ký hiệu lần lượt là **EA1 – EA7**. Phân đoạn **EA2** (20.0269 g) được sắc ký cột bằng hệ dung môi *n*-hexane – choloroform (99:1, 97:3, 95:5 và 9:1), thu được bốn phân đoạn **EA2.1** (5.4331 g), **EA2.2** (2.6050 g), **EA2.3** (5.5188 g) và **EA2.4** (3.5462 g). Phân đoạn **EA2.3** (5.5188 g) được sắc ký cột bằng hệ dung môi *n*-hexane – ethyl acetate (9:1, 8:2 và 1:1) và sắc ký lớp mỏng điều chế thu được các hợp chất **1** (8.0 mg) và **2** (4.0 mg).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

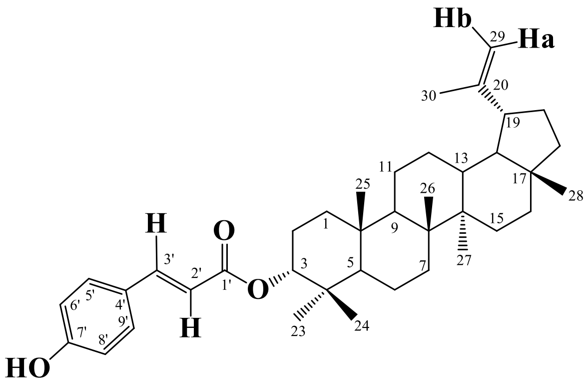
Hợp chất 1 (Hình 1), chất dạng dầu không màu, tan trong chloroform, sắc ký lớp mỏng với hệ dung môi *n*-hexane : ethyl acetate (7:3), khi phun thuốc thử H_2SO_4 10% trong ethanol, sấy bản cho một vết duy nhất có màu xanh đậm với R_f = 0,3.

Phổ ^{1}H-NMR **(Bảng 1)** (500 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm) cho thấy, bảy tín hiệu proton methyl, mũi đơn tại δ_H 0.87 (3H, *s*, H-23); 0.87 (3H, *s*, H-24); 0.91 (3H, *s*, H-25); 1.06 (3H, *s*, H-26); 1.06 (3H, *s*, H-27); 0.83 (3H, *s*, H-28) và 1.68 (3H, *s*, H-30), cho phép dự đoán hợp chất này có khung sườn của một triterpenoid. Bên cạnh đó, phổ đồ còn cho thấy hai tín hiệu proton olefin tại δ_H 4.58 (1H, *s*, H-29a); 4.69 (1H, *s*, H-29b) và một tín hiệu methyl, mũi đơn tại δ_H 1.68 (3H, *s*, H-30), một tín hiệu proton mũi đơn của oxymethine tại δ_H 4.74 (1H, *s*, H-3), là những tín hiệu đặc trưng của hợp chất có khung sườn lupan.

Ngoài ra, phổ ^{1}H-NMR còn cho thấy các tín hiệu ở vùng từ trường thấp với hai tín hiệu proton olefin mũi đôi, ghép *trans* với nhau, tại δ_H 6.35 (1H, *d*, *J* = 16.0 Hz, H-2′) và 7.62 (1H, *d*, *J* = 16.0 Hz, H-3′), hai tín hiệu proton thơm tương đương, mũi đôi, ghép *ortho* với nhau, tại δ_H 7.46 (2H, *d*, *J* = 8.5 Hz, H-5′, H-9′) và 6.85 (2H, *d*, *J* = 8.5 Hz, H-6′, H-8′). Hằng số ghép của tín hiệu proton thơm cho biết đây là vòng benzene mang hai nhóm thế ở vị trí 1 và 4. Đây là những tín hiệu đặc trưng của nhóm coumaroyl.

Phổ ^{13}C-NMR **(Bảng 1)** (125 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm) cho thấy, có 37 tín hiệu carbon, trong đó có hai tín hiệu carbon olefin đặc trưng của khung sườn lupan tại δ_C 150.3 (C-20) và 109.8 (C-29), một tín hiệu carbon oxymethine tại δ_C 78.5 (C-3), cho phép dự đoán phần aglycon của **hợp chất 1** là lupeol. Ngoài ra, vùng từ trường thấp còn cho thấy một tín hiệu carbon carboxyl tại δ_C 167.1 (C-1′), hai tín hiệu carbon olefin methine tại 116.7 (C-2′) và 144.0 (C-3′) và bốn tín hiệu carbon thơm tại δ_C 127.6 (C-4′), 130.1 (C-5′, 9′), 115.9 (C-6′, 8′) và 157.6 (C-7′).

Việc phân tích dữ liệu phổ NMR cho thấy, phần aglycon của hợp chất **1** là lupeol và khi so sánh dữ liệu phổ nghiệm với 3*α*-*E*-coumaroyllupeol (Chatchanok K. & Surat L., 2005), có sự tương đồng. Vậy, cấu trúc hóa học của hợp chất **1** được đề nghị là 3*α*-*E*-coumaroyllupeol.



Hình 1. Cấu trúc hóa học của các hợp chất 1

Hợp chất 2 (**Hình 2**), chất dạng dầu không màu, tan trong chloroform, sắc ký lớp mỏng với hệ dung môi *n*-hexane : ethyl acetate (7:3), phun thuốc thử là H_2SO_4 10% trong ethanol, sấy bản cho một vết duy nhất màu xanh đậm với R_f = 0,3.

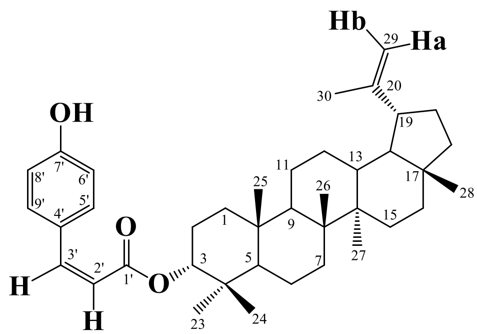
Phổ ^{1}H- và ^{13}C-NMR của hợp chất **2** tương tự như của hợp chất **1**, nhưng chỉ có sự khác biệt ở một cặp tín hiệu ở vùng từ trường thấp, vì vậy có thể dự đoán hợp chất này là một đồng phân của hợp chất **1**.

Phổ ^{1}H-NMR tín hiệu vùng từ trường cao tương tự hợp chất **1**, nhưng khác ở các tín hiệu ở vùng từ trường thấp, hai tín hiệu proton olefin mũi đôi, ghép *cis* với nhau, tại δ_H 5.90 (1H, *d*, *J* = 12.5 Hz, H-2′) và 6.82 (1H, *d*, *J* = 12.5 Hz, H-

3′), cho phép dự đoán hợp chất **2** là đồng phân hình học của hợp chất **1.**

Phổ ^{13}C-NMR (**Bảng 1**) (125 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm) cho thấy, có 37 tín hiệu carbon, trong đó các tín hiệu vùng từ trường cao tương tự các tín hiệu hợp chất **1,** vùng từ trường thấp còn cho thấy một tín hiệu carbon carboxyl tại δ_C 166.4 (C-1′), hai tín hiệu carbon olefin methine tại δ_C 118.4 (C-2′), 142.7 (C-3′) và bốn tín hiệu carbon thơm tại δ_C 127.8 (C-4′), 132.5 (C-5′, 9′), 115.1 (C-6′, 8′) và 156.6 (C-7′). So với hợp chất **1**, các tín hiệu vùng từ trường thấp của hợp chất **2** lệch nhau vài ppm.

Việc phân tích dữ liệu phổ nghiệm cho thấy phần aglycon của hợp chất **2** là lupeol và khi so sánh dữ liệu phổ nghiệm với 3*α*-*Z*-coumaroyllupeol (Chatchanok K. & Surat L., 2005) có sự tương đồng. Vậy, cấu trúc hóa học của hợp chất **2** được đề nghị là 3*α*-*Z*-coumaroyllupeol, là đồng phân hình học của hợp chất **1**.



Hình 2. Cấu trúc hóa học của các hợp chất 2

Bảng 1. Dữ liệu phổ NMR hợp chất 1 và 2

STT	**Hợp chất 1** ($CDCl_3$)		**Hợp chất 2** ($CDCl_3$)	
	δ_H, J (Hz)	**δ_C**	**δ_H, J (Hz)**	**δ_C**
1		35.8		35.8
2		23.1		23.1
3	4.74 (1H, *brs*)	78.5	4.69 (1H, *s*)	78.5
4		37.1		36.9
5		50.6		50.4
6		18.5		18.3
7		34.2		34.1
8		41.3		41.2
9		50.5		50.3
10		37.4		37.4
11		20.8		20.8
12		25.4		25.4
13		37.7		37.7
14		43.0		43.0

STT	**Hợp chất 1** ($CDCl_3$)		**Hợp chất 2** ($CDCl_3$)	
	δ_H, J (Hz)	**δ_C**	**δ_H, J (Hz)**	**δ_C**
15		27.3		27.3
16		34.3		34.3
17		43.0		43.0
18		48.0		48.2
19		47.9		47.8
20		150.3		150.8
21		29.8		29.9
22		40.1		40.1
23	0.87 (3H, *s*)	28.1	0.84 (3H, *s*)	28.0
24	0.87 (3H, *s*)	16.2	0.84 (3H, *s*)	16.1
25	0.91 (3H, *s*)	21.9	0.88 (3H, *s*)	21.9
26	1.06 (3H, *s*)	16.1	1.03 (3H, *s*)	16.1
27	1.06 (3H, *s*)	14.9	1.02 (3H, *s*)	15.1
28	0.83 (3H, *s*)	18.3	0.88 (3H, *s*)	18.3
29	4.58 (1H, *s*) 4.69 (1H, *s*)	109.8	4.59 (1H, *s*) 4.69 (1H, *s*)	109.4
30	1.68 (3H, *s*)	19.3	1.69 (3H, *s*)	19.3
1′		167.1		166.4
2′	6.35 (1H, *d*, 16.0)	116.7	5.90 (1H, *d*, 12.5)	118.4
3′	7.62 (1H, *d*, 16.0)	144.0	6.82 (1H, *d*, 12.5)	142.7
4′		127.6		127.8
5′, 9′	7.46 (2H, *d*, 8.5)	130.1	7.65 (2H, *d*, 8.5)	132.5
6′, 8′	6.85 (2H, *d*, 8.5)	115.9	6.79 (2H, *d*, 8.5)	115.1
7′		157.6		156.6

4. KẾT LUẬN

Từ lá cây Vẹt trụ Bruguiera cylindrica (20.0 kg lá tươi hay 6.0 kg bột lá cây khô) đã điều chế thành cao methanol (400.0 g) theo phương pháp ngâm dầm ở nhiệt độ phòng. Từ cao methanol, sử dụng phương pháp chiết lỏng - lỏng, đã phân ra thành ba phân đoạn cao *n*-hexane (60.0 g), ethyl acetate (120.0 g) và phần cắn còn lại (200.0 g). Từ cao ethyl acetate đã cô lập được hai hợp chất. Sử dụng phương pháp quang phổ hiện đại NMR và so sánh với tài liệu tham khảo đã xác định được cấu trúc hóa học của hai hợp chất trong lá cây Vẹt trụ là 3*α*-*O*-coumaroyllupeol **(1)** và 3*α*-*Z*-coumaroyllupeol **(2)**. Các hợp chất **1** và **2** đã được báo cáo có trong quả của cây Bruguiera cylindrica (Chatchanok K. & Surat L., 2005), nhưng đây là lần đầu tiên được cô lập từ lá của loài cây này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Chatchanok Karalai., & Surat Laphookhieo. (2005). Triterpenoid esters from Bruguiera cylindrica. *Aust. J. Chem.*, *58*, 556 – 559.

Li Han, Xueshi Huang., Isabel Sattler., Hans–Martin Dahse., Hongzheng Fu., Wenhan Lin., & Susanne Grabley. (2004). New diterpenoids from marine mangrove *Bruguiera gymnorrhiza. J. Nat. Prod.,* 67, 1620 – 1623.

Li Han., Xueshi Huang., Isabel Sattler., Hans-Martin Dahse., Hongzheng Fu., Wenhan Lin., & Susanne Grabley. (2005). Three new pimaren diterpenoids from marine mangrove plant Bruguiera gymnorrhiza. *Pharmazie*, 60, 705 – 707.

Li Han., Xueshi Huang., Isabel Sattler., Ute Moellmann., Hongzheng Fu., Wenhan Lin., & Susanne Grabley. (2005). New aromatic compounds from the marine mangrove Bruguiera gymnorrhiza. *Planta Med.*, 71, 160 – 164.

Li Han., Xueshi Huang., Isabel Sattler., Hongzheng Fu., Wenhan Lin., & Susanne Grabley. (2007). Two new constituents from mangrove Bruguiera gymnorrhiza. *J. Nat. Prod.*, 9, 327 – 331.

Parinuch Chumkaew., Shigeru Kato., & Chantrapromma. (2005). A new triterpenoid ester from the fruits of Bruguiera parviflora. *Chem. Pharm. Bull.*, 53, 95 – 96.

Phạm Hoàng Hộ. (2003). *Cây cỏ Việt Nam*. Nhà xuất bản Trẻ, quyển 2, 111 - 120.

Shuyn Bao., Zhiwei Deng., Hongzheng Fu., Peter Proksch., & Wenhan Lin. (2005). Diterpenes and disulfide from marine mangrove plant Bruguiera sexangula. *Helvetica. Chimica. Acta.*, 88, 2757 – 2763.

Suchada Chantrapromma., Hoong–Kun Fun., Ibrahim Abdul Razak., Surat Laphookhieo., & Chatchanok Karalai. (2003). Absolute configuration of 3α–feruloyltaraxerol dichloromethane solvate. *Acta. Cryst.*, *E59*, 1864 – 1866.

Surat Laphookhieo., Chatchanok Karalai., Chanita Ponglimanont., & Kan Chantrapromma. (2004). Pentacylic triterpenoid ester from the fruits of Bruguiera cylindrica. *J. Nat. Prod.*, 67, 886 – 888.