

## Thành phần hóa học của quả xoan ta (*Melia azedarach* L.) ở Việt Nam

Chemical Constituents from Fruit of *Melia azedarach* L. in Vietnam

Vũ Thị Hiền<sup>1,2</sup>, Nguyễn Ngọc Tuấn<sup>3</sup>, Hoàng Văn Lưu<sup>1</sup>, Vũ Đình Hoàng<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Vinh - 182 Lê Duẩn - Thành Phố Vinh - tỉnh Nghệ An

<sup>2</sup>Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường - Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>3</sup>Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>4</sup>Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 29-11-2018 ; chấp nhận đăng: 20-3-2019

### Tóm tắt

Từ dịch chiết metanol của xoan ta (*Melia azedarach* L.) (Meliaceae) bằng các phương pháp sắc kí đã phân lập hai flavonoid (apigenin, quercetin 3-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-glucopyranoside), một coumarin (scopoletin), một phenolic (acid vanilic), một triterpenoid (taraxerol) và hai steroid ( $\beta$ -sitosterol và  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside). Cấu trúc các hợp chất này được xác định bằng các phương pháp phổ tử ngoại (UV), phổ hồng ngoại (IR), phổ khối lượng (MS), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, DEPT, HMBC, HSQC và COSY) và so sánh tư liệu tham khảo. Các chất này lần đầu tiên được phân lập từ thành phần quả xoan ta mọc ở Việt Nam.

Từ khoá: *Melia azedarach*, Meliaceae, flavonoid, scopoletin, apigenin, taraxerol

### Abstract

Two flavonoids (apigenin and quercetin 3 - O - [ $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6) -  $\beta$  - D-glucopyranoside]), a coumarin (scopoletin), a phenolic (vanilic acid), a triterpenoid (taraxerol) and two steroids ( $\beta$ -sitosterol and  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside) were isolated from the methanolic extract of the fruits of *Melia azedarach* L., using silica gel column chromatography methods. The structures of these compounds were elucidated using a combination of UV, IR, 1D and 2D NMR techniques (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, COSY, HSQC and HMBC), MS analyses, and the comparison with the literature data. This is the first isolation of the compounds from *Melia azedarach* growing in Vietnam.

Keywords: *Melia azedarach*, Meliaceae, flavonoid, scopoletin, apigenin, taraxerol.

### 1. Mở đầu

Xoan ta (*Melia azedarach* L.) (Meliaceae) là loài bản địa ở Việt Nam, Nhật Bản, Đài Loan, Trung Quốc, và Đông Nam Á [1-3]. Từ thời cổ đại, các loài này đã được sử dụng trong y học dân gian hoặc y học Trung Quốc để điều trị bệnh cho con người. Ở Nhật Bản, vỏ cây và hoa quả của *M. azedarach* đã được sử dụng làm thuốc diệt cỏ, bệnh dị ứng và bệnh da. Các bộ phận của *M. azedarach* thường được sử dụng cho thuốc trừ sâu, thuốc lợi tiểu, làm se và dạ dày như y học cổ truyền Ấn Độ ở Ayurveda [4-6]. Từ các bộ phận khác nhau của *M. azedarach* nhiều thành phần bao gồm limonoid, triterpenoid và steroid đã được phân lập [7-16]. Một số các hợp chất được phân lập từ *M. azedarach* cho thấy khả năng gây ngăn ăn đối với côn trùng [8, 10], và các hoạt tính diệt côn trùng [7], các hoạt chất kháng khuẩn [9,13], các hoạt động gây độc tế bào [14, 15].

Xoan ta (*Melia azedarach* L.) (Meliaceae) được tìm thấy ở một số vùng ở Việt Nam như Nghệ An, Thừa Thiên-Huế... Từ nguồn nguyên liệu quả xoan tự nhiên ở khu bảo tồn thiên nhiên Pù Huông – Nghệ An, chúng tôi tiến hành phân lập bằng các phương pháp sắc ký và xác định được cấu trúc của bảy hợp chất bao gồm hai flavonoid (apigenin, quercetin 3 - O - [ $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6) -  $\beta$  - D-glucopyranoside]), một coumarin (scopoletin), một phenolic (acid vanilic), một triterpenoid (taraxerol) và hai steroid ( $\beta$ -sitosterol và  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside) từ quả xoan ta. Cấu trúc hoá học của các hợp chất được làm sáng tỏ bằng sự kết hợp các phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phổ khối lượng (MS), phổ cộng hưởng từ (NMR).

### 2. Thục nghiệm

#### 2.1. Thiết bị

Sắc ký lớp mỏng sử dụng loại tráng sẵn silica gel 60F<sub>245</sub> (Merck), hiện hình bằng đèn UV và hơi iot. Chất hấp phụ silica gel 230-400mesh (Merck) được sử dụng trong sắc ký cột. Nhiệt độ nóng chảy đo trên

\* Địa chỉ liên hệ : Tel.: (+84) 914661299

Email: vudinhhoanghn@gmail.com

máy Yanaco MP-S3. Phổ tử ngoại UV được ghi trên máy Agilent UV-VIS. Phổ hồng ngoại IR được ghi trên máy Bruker 270-30, dạng viên nén KBr. Phổ khối lượng và chạm electron EI-MS đo trên máy MS-Engine-5989-HP. Phổ HR-ESI-MS đo trên máy micr OTOF-Q II 10187 (Phòng Phân tích Trung tâm, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Tp. HCM). Phổ cộng hưởng từ hạt nhân được đo trên máy Bruker 500 MHz (Phòng Phân tích cấu trúc, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam).

## 2.2. Nguyên liệu

Quả xoan ta (*Melia azedarach* L.) còn xanh được thu hái ở khu bảo tồn thiên nhiên Pù Huông-Nghệ An vào tháng 2/2016. Mẫu được định danh bởi PGS.TS. Trần Huy Thái, Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tiêu bản được lưu giữ Viện Hóa, Sinh và Môi trường, Trường Đại học Vinh, Nghệ An.

## 2.3. Phân lập các hợp chất

Mẫu thực vật thu thập và sấy khô ở nhiệt độ từ 40<sup>o</sup>-50<sup>o</sup>C trong 48 giờ, sau khi sấy khô và xay nhỏ (5,0 kg) ngâm với MeOH, với thời gian 8 ngày, sau đó lọc và dịch lọc được cất giảm áp suất bằng thiết bị quay cất chân không thu được cao metanol (425 g). Phân bố cao metanol trong nước, sau đó chiết lần lượt với các dung môi etyl axetat và butanol, quay cất chân không thu được 125 g cao etyl axetat và 67 g cao butanol.

Cao etyl axetat được phân tách trên cột silicagel, với hệ dung môi rửa giải là cloroform: metanol (100:0, 40:1: 30:1; 20:1; 10:1: 4:1; 2:1) thu được 7 phân đoạn. Phân đoạn 1 được phân tách lại bằng sắc ký cột với hệ dung môi hexan: acetone (15:1) thu được chất hợp chất 6 (128 mg). Phân đoạn 3 được phân tách lại bằng sắc ký cột với hệ dung môi hexan: axeton (7:1) thu được chất hợp chất 3 (28 mg) và hợp chất 5 (31 mg). Phân đoạn 5 được tiến hành sắc ký cột với silica gel với hệ dung môi rửa giải cloroform: metanol (10:1) thu được chất 4 (51mg).

Cao butanol được phân tách trên cột silicagel, với hệ dung môi rửa giải là cloroform: metanol (30:1; 20:1; 10:1: 4:1; 2:1) thu được 5 phân đoạn. Phân đoạn 2 được phân tách lại bằng sắc ký cột với hệ dung môi cloroform: metanol (15:1) thu được chất hợp chất 1 (12) mg) và phân đoạn 3 được phân tách lại bằng sắc ký cột với hệ dung môi cloroform: metanol (10:1) thu được chất hợp chất 2 (21,5 mg). Phân đoạn 5 được phân tách tiếp với hệ dung môi cloroform: metanol (10:1) thu được chất hợp chất 7 (41 mg).

Hợp chất 1: chất bột màu vàng nhạt, đ.n.c. 115-117<sup>o</sup>C; HR-ESI-MS *m/z* 467,2669 [M]<sup>+</sup> (trùng ứng C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>O<sub>5</sub>N, tính toán *m/z* 467,2672); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm): 12,96 (1H, *s*, 5-OH), 10,83

(1H, *s*, 7-OH), 10,35(1H, *s*, 4'-OH), 7,93 (1H, *d*, *J* = 8,0 Hz, H-2'), 7,93 (1H, *d*, *J* = 8,0 Hz, H-6'), 6,93 (1H, *d*, *J* = 8,0 Hz, H-3'), 6,93 (1H, *d*, *J* = 8,0 Hz, H-5'), 6,78 (1H, *s*, H-3), 6,20 (1H, *d*, *J* = 2,0 Hz, H-6), 6,49 (1H, *d*, *J* = 2,0 Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm): 181,7 (C-4), 164,1 (C-2), 163,7 (C-7), 161,4 (C-5), 161,1 (C-4'), 157,3 (C-9), 128,4 (C-6'), 128,4 (C-2'), 121,2 (C-1'), 115,9 (C-5'), 115,9 (C-3'), 103,7 (C-10), 102,8 (C-3), 98,8 (C-6), 93,9 (C-8).

Hợp chất 2: tinh thể màu vàng, đ.n.c. 214 - 215<sup>o</sup>C; UVλ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup>nm (logε): 256 (4,14), 267 (4,11), 293 (4,02), 346 (3,83); IRν<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>: 3415 (OH), 1660 (C=O), 1500, 1490 (C=C), 1060 (C-O), 1015; ESI-MS (positive) *m/z*: 611 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 12,59 (1H, *s*, 5-OH), 7,55 (1H, *d*, *J* = 2,5 Hz, H-2'), 7,54 (1H, *dd*, *J* = 2,0, 12,5 Hz, H-6'), 6,85 (1H, *d*, *J* = 8,8 Hz, H-5'), 6,38 (1H, *d*, *J* = 1,8 Hz, H-8), 6,19 (1H, *d*, *J* = 1,8 Hz, H-6), 5,34 (1H, *d*, *J* = 7,0 Hz, glc H-1), 4,38 (1H, *brs*, rham-1), 3,71-3,05 (các proton của đường) và 1,00 (3H, *d*, *J* = 6,0, rham-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 177,5 (C-4), 164,2 (C-7), 161,3 (C-5), 156,5 (C-2), 156,7 (C-9), 148,5 (C-4'), 144,8 (C-3'), 133,4 (C-3), 121,7 (C-6'), 121,3 (C-1'), 115,3 (C-2'), 116,4 (C-5'), 104,1 (C-10), 101,3 (C-1''), 100,8 (C-1'''), 98,8 (C-6), 93,7 (C-8), 76,5 (C-3''), 76,0 (C-5''), 74,2 (C-2''), 71,9 (C-4'''), 70,7 (C-3'''), 70,5 (C-2'''), 70,1 (C-4''), 68,3 (C-5'''), 67,1 (C-6''), 17,8 (C-6''').

Hợp chất 3: tinh thể màu vàng; đ.n.c. 203-204<sup>o</sup>C; ESI-MS *m/z* 193 [M+H]<sup>+</sup>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz), δ (ppm): 7,60 (1H, *d*, *J* = 9,5 Hz, H-4), 6,92 (1H, *s*, H-5), 6,85 (1H, *s*, H-8), 6,28 (1H, *d*, *J* = 9,5 Hz, H-3), 3,95 (3H, *s*, 6-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz), δ (ppm): 161,5 (C-2), 150,3 (C-7), 149,8 (C-9), 144,1 (C-6), 143,3 (C-4), 113,4 (C-5), 111,5 (C-10), 107,5 (C-3), 103,2 (C-8), 56,6 (6-OCH<sub>3</sub>).

Hợp chất 4: Tinh thể hình kim không màu; đ.n.c: 210-211<sup>o</sup>C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm): <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm): 7,57 (1H, *dd*, *J* = 2,0, 6,5 Hz, H-2), 7,55 (1H, *d*, *J* = 2 Hz, H-6), 6,99 (1H, *d*, *J* = 8,5 Hz, H-5), 3,92 (3H, *s*, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm): 123,7 (C-1), 111,8 (C-2), 147,3 (C-3), 153,3 (C-4), 117,4 (C-5), 144,5 (C-6), 170,0 (-OCO-), 56,4 (-OCH<sub>3</sub>).

Hợp chất 5: chất bột màu trắng; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm): 5,53 (1H, *dd*, *J* = 7,6, 3,6 Hz, H-15), 3,19 (1H, *dd*, *J* = 11,2, 4,4 Hz, H-3), 1,09 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>), 0,98 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>), 0,91 (6H, *s*, 2xCH<sub>3</sub>), 0,95 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>), 0,93 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>), 0,82 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>), 0,80 (3H, *s*, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>) (δ ppm): 158,1 (C-14), 116,9 (C-

15), 79,1 (C-3), 55,6 (C-5), 49,3 (C-9), 48,8 (C-18), 41,1 (C-19), 39,0 (C-8), 38,8 (C-4), 38,0 (C-13), 37,8 (C-1), 37,8 (C-16), 37,6 (C-10), 36,7 (C-7), 35,8 (C-17), 35,2 (C-22), 33,7 (C-12), 33,4 (C-29), 33,1 (C-21), 29,9 (C-26), 29,9 (C-28), 28,8 (C-20), 28,0 (C-23), 27,2 (C-2), 25,9 (C-27), 21,3 (C-30), 18,8 (C-6), 17,5 (C-11), 15,5 (C-24), 15,4 (C-25)

Hợp chất 6: Tinh thể hình kim, đ.n.c.135 - 136°C; EI-MS  $m/z$  (%): 414 ( $M^+$ ,  $C_{29}H_{50}O$ , 20), 413(41), 398 (28), 397(100), 395(32), 383 (11), 361 (11), 257 (3), 255 (6,3), 151 (5,6), 139 (11);  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 5,31(1H, *m*, H-6), 3,51 (1H, *m*, H-3), 1,01 (3H, *s*, 19- $CH_3$ ), 0,92 (3H, *d*,  $J = 6,2$  Hz, 21- $CH_3$ ), 0,84 (3H, *t*,  $J = 7,0$  Hz, 29- $CH_3$ ), 0,83 (3H, *d*,  $J = 6,5$  Hz, H-26), 0,81 (3H, *d*,  $J = 6,5$  Hz, 27- $CH_3$ ), 0,68 (3H, *s*, 18- $CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 140,8 (C-5), 121,7 (C-6), 71,8 (C-3), 56,8 (C-14), 56,1 (C-17), 50,2 (C-9), 45,9 (C-24), 42,3 (C-4), 42,3 (C-13), 39,8 (C-12), 37,3 (C-1), 36,5 (C-10), 36,2 (C-20), 34,0 (C-22), 31,9 (C-8), 31,9 (C-7), 31,7 (C-2), 29,2 (C-25), 28,3 (C-16), 26,1 (C-23), 24,3 (C-15), 23,1 (C-28), 21,1 (C-11), 19,8 (C-26), 19,1 (C-19), 19,4 (C-27), 18,8 (C-21), 12,0 (C-29) và 11,9 (C-18).

Hợp chất 7: Chất bột màu trắng, đ.n.c. 283 - 285°C; EI-MS  $m/z$  (%): 396 [ $M^+$ - $C_6H_{12}O_6$ ] (9), 273 (2), 255 (9), 185 (5), 161(15), 145 (25), 133 (21), 105 (42), 91 (46), 81 (51), 69 (100);  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ (ppm): 5,38 (1H, *m*, H-6), 5,03 (1H, *d*,  $J = 7,0$  Hz, H-1'), 4,05-4,60 (5H, *m*, H-2'-6'), 3,99 (1H, *m*, H-3), 3,98 (1H, *m*, H-5'), 1,00 (3H, *d*,  $J = 6,5$  Hz, 21- $CH_3$ ), 0,94 (3H, *s*, 19- $CH_3$ ), 0,90 (3H, *t*,  $J = 7,0$  Hz, 29- $CH_3$ ), 0,89 (3H, *d*,  $J = 6,5$  Hz, 26- $CH_3$ ), 0,89 (3H, *d*,  $J = 6,5$  Hz, 27- $CH_3$ ), 0,67 (3H, *s*, 18- $CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ (ppm): 140,6 (C-5), 121,3 (C-6), 100,9 (C-1'), 77,1 (C-3'), 76,8 (C-5'), 76,8 (C-3), 73,6 (C-2'), 70,2 (C-4'), 61,2 (C-6'), 56,3 (C-14), 55,5 (C-17), 50,7 (C-9), 49,7 (C-24), 45,2 (C-13), 38,4 (C-4), 36,9 (C-12), 36,3 (C-1), 35,6 (C-10), 33,4 (C-20), 31,5 (C-22), 31,5 (C-8), 29,4 (C-7), 27,7 (C-16) 28,8 (C-23), 27,9 (C-2), 25,5 (C-25), 24,0 (C-15), 22,7 (C-28), 21,0 (C-11), 20,7 (C-27), 19,8 (C-19), 19,0 (C-26), 18,9 (C-21), 12,2 (C-29) và 11,9 (C-18).

### 3. Kết quả và thảo luận

Từ cao metanol của quả xoan (*Melia azedarach* L.) bằng các phương pháp sắc kí cột silica gel, chúng tôi đã phân lập được 7 hợp chất bao gồm hai flavonoid, một coumarin, một phenolic, một triterpenoid và hai steroid, cấu trúc của các hợp chất này được xác định bằng các phương pháp phổ.

Hợp chất 1 có phổ khối lượng ESI-MS  $m/z$ : 269 [M-H]<sup>-</sup> tương ứng với công thức phân tử là  $C_{15}H_9O_5$ . Từ đây, có thể xác định công thức phân tử của hợp

chất 1 là  $C_{15}H_{10}O_5$ . Phổ  $^1H$ -NMR của hợp chất 1 cho thấy tín hiệu đặc trưng của lớp chất flavonoid thuộc khung cacbon apigenin, điển hình là sự xuất hiện của một tín hiệu singlet của proton H-3 tại  $\delta_H$  6,78 (1H, *s*), và hai tín hiệu proton doublet H-6 và H-8 tại  $\delta_H$  6,20 (1H, *d*,  $J = 2,0$  Hz), 6,49 (1H, *d*,  $J = 2,0$  Hz) đặc trưng cho các proton vòng A và B. Ngoài ra, tín hiệu đặc trưng của vòng C (vòng benzyl thế tại 1,4 của phần cấu trúc apigenin) là các proton thơm tại  $\delta_H$  7,93 (2H, *d*,  $J = 8,0$  Hz, H-2' và -6') và 6,93 (1H, *d*,  $J = 8,0$  Hz, H-3' và -5'). Phổ  $^1H$ -NMR của hợp chất 1 còn cho thấy tín hiệu của 3 proton nhóm hydroxy lần lượt tại  $\delta_H$  12,96 (1H, *s*, 5-OH), 10,83 (1H, *s*, 7-OH), 10,35 (1H, *s*, 4'-OH). Phổ  $^{13}C$ -NMR của hợp chất 1 cho thấy tín hiệu của 15 cacbon, các tín hiệu đặc trưng là các tín hiệu của cacbon thơm của vòng C tại  $\delta_C$  121,2 (C-1'), 128,4 (C-2' và -6'), 115,9 (C-3' và -5'), 161,1 (C-4'). Ngoài ra phổ  $^{13}C$ -NMR của hợp chất 1 còn xuất hiện các tín hiệu đặc trưng cho vòng A của apigenin tại  $\delta_C$  161,4 (C-5), 98,8 (C-6), 163,7 (C-7), 93,9 (C-8), 157,3 (C-9), 103,7 (C-10). Hai tín hiệu cacbon  $\alpha$  và  $\beta$  của vòng B được xác định tại  $\delta_C$  164,1 (C-2), 102,8 (C-3). Từ số liệu phổ  $^1H$  và  $^{13}C$ -NMR của hợp chất 1, kết hợp với việc so sánh với tài liệu [17] có thể kết luận hợp chất 1 là hợp chất apigenin, có tên IUPAC là 5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-4H-1-benzopyran-4-one.

Hợp chất 2 thu được dưới dạng bột màu vàng, đ.n.c. 214 - 215°C. Phổ  $^1H$ -NMR cho tín hiệu singlet tại  $\delta_H$  12,59 ppm của nhóm OH tại C-5 liên hợp với nhóm carbonyl. Có năm tín hiệu proton thơm, hai proton ghép cặp kiểu *ortho* của H-5' tại  $\delta_H$  6,84 (1H, *d*,  $J = 8,0$  Hz) với H-6' tại  $\delta_H$  7,54 (1H, *dd*,  $J = 8,0$ ; 2,0 Hz), hai proton ghép cặp kiểu *meta* của H-6 tại  $\delta_H$  6,19 (1H, *d*, 2,0 Hz) với H-8 tại  $\delta_H$  6,38 (1H, *d*,  $J = 2,0$  Hz), một tín hiệu proton thơm singlet của H-2' tại  $\delta_H$  7,53 (1H, *s*). Tín hiệu proton anomeri của gốc rhamnose tại  $\delta_H$  4,38 (1H, *d*,  $J = 1,0$  Hz), tín hiệu proton anomeri của gốc glucose tại  $\delta_H$  5,34 (1H, *d*,  $J = 7,5$  Hz). Các proton còn lại nằm trong vùng  $\delta_H$  3,81 đến  $\delta_H$  3,32 ppm. Tín hiệu nhóm methyl của gốc rhamnose tại  $\delta_H$  0,99 (3H, *d*,  $J = 6,0$  Hz). Phổ  $^1H$ -NMR của hợp chất 2 cho thấy tín hiệu của vòng nhân thơm thế 3 vị trí ở 7,54 (2H, *m*, H-2', 6'), và 6,84 (1H, *d*,  $J = 8,0$  Hz, H-5') và 2 proton anomeri tại 5,34 (1H, *d*,  $J = 7,5$  Hz, glc H-1'') và 4,38 (1H, *d*,  $J = 1,0$  Hz, rham H-1''). Tuy nhiên, phổ  $^1H$ -NMR của hợp chất 2 cho thấy tín hiệu proton của 2 nhóm glycosit ở 3,71 - 3,05 (*m*, 12H) và nhóm methyl ở 0,99 (3H, *d*,  $J = 6,0$ , rham- $CH_3$ ). Phổ  $^{13}C$ -NMR và DEPT của hợp chất 2 cho thấy tín hiệu của 27 cacbon, bao gồm 15 cacbon của khung flavonoid và 12 cacbon của 6 tín hiệu carbon thuộc gốc đường glucose, 6 tín hiệu carbon thuộc gốc đường rhamnose, 1 gốc đường của rutin ( $\beta$ -D-glucose:  $\delta$  101,3; 74,2; 76,5; 70,1; 76,0; 67,1 và  $\alpha$ -L-rhamnose:  $\delta$  104,0; 74,1; 71,9; 70,7;

70,5; 17,8). Qua số liệu phổ các phổ thu được của hợp chất này và so sánh với các tài liệu đã công bố trước đây [18] có thể nhận thấy sự tương đồng về cấu trúc của chất này với một flavonoid có tên là quercetin 3-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-glucopyranoside). Hợp chất này đã được phân lập từ cây *Ruta graveolens* và tìm thấy trong nhiều họ thực vật, có hoạt tính chống oxy hoá và làm bền thành mạch máu. Hợp chất rutin cũng được phân lập từ *Solanum tuberosum*, *Solanum lyratum*, *Solanum lycopersicum*, và lần đầu tiên được phân lập từ *Solanum palinacanthum*, nó có hoạt tính kháng nấm, chống oxy hóa.

Hợp chất 3 là tinh thể màu vàng có nhiệt độ nóng chảy khoảng 203 - 204°C. Phổ khối lượng ESI-MS cho pic ion giả phân tử với giá trị  $m/z$  193  $[M+H]^+$  khẳng định công thức phân tử của hợp chất 3 là  $C_{10}H_8O_4$ . Phổ  $^1H$ -NMR cho thấy tín hiệu doublets riêng biệt tại  $\delta$  6,28 (1H,  $d$ ,  $J = 9,5$  Hz, H-3) và 7,60 (1H,  $d$ ,  $J = 9,5$  Hz, H-4) tương ứng với 2 proton vòng pyrone của coumarin. Trong vùng trường thấp có tín hiệu của 2 proton thơm tại 6,92 (1H,  $s$ , H-5) và 6,85 (1H,  $s$ , H-8) ppm. Ngoài ra, 1 tín hiệu của nhóm methoxy xuất hiện tại  $\delta$  3,95 (3H,  $s$ , 6-CH<sub>3</sub>). Phổ  $^{13}C$ -NMR cho thấy hợp chất 3 có 10 cacbon, bao gồm tín hiệu tại  $\delta_C$  161,5 (C-2) và 150,3 (C-7) tương ứng với nhóm carbonyl và cacbon phenolic. Nhóm methoxy cũng xuất hiện tại  $\delta_C$  56,0 ppm. Dữ liệu phổ cũng cho thấy hợp chất 3 có kiểu khung coumarin. Kết hợp so sánh dữ liệu phổ của hợp chất 2 với tài liệu khẳng định hợp chất 3 là scopoletin [19].

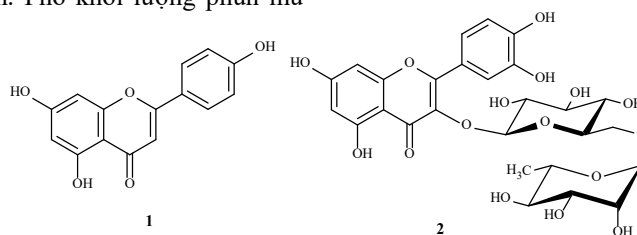
Hợp chất 4 là ở dạng tinh thể hình kim, điểm nóng chảy 210-212°C. Phổ khối lượng EI-MS của chất 4 cho pic ion phân tử  $m/z$  168 tương ứng với công thức phân tử  $C_8H_8O_4$ . Phổ  $^1H$ -NMR của hợp chất 4 cho thấy các tín hiệu của các proton thơm H-2 ở  $\delta_H$  7,57ppm, H-5 ở  $\delta_H$  6,99 ppm, H-6 ở  $\delta_H$  7,55 ppm trong vòng benzen và một nhóm metoxy ở  $\delta_H$  3,92 ppm. Qua phân tích các dữ liệu của phổ MS,  $^1H$ -NMR và  $^{13}C$ -NMR so sánh với tài liệu cho kết luận chất 4 là acid vanilic [20]. Hợp chất này tìm thấy rộng rãi ở thực vật bậc cao.

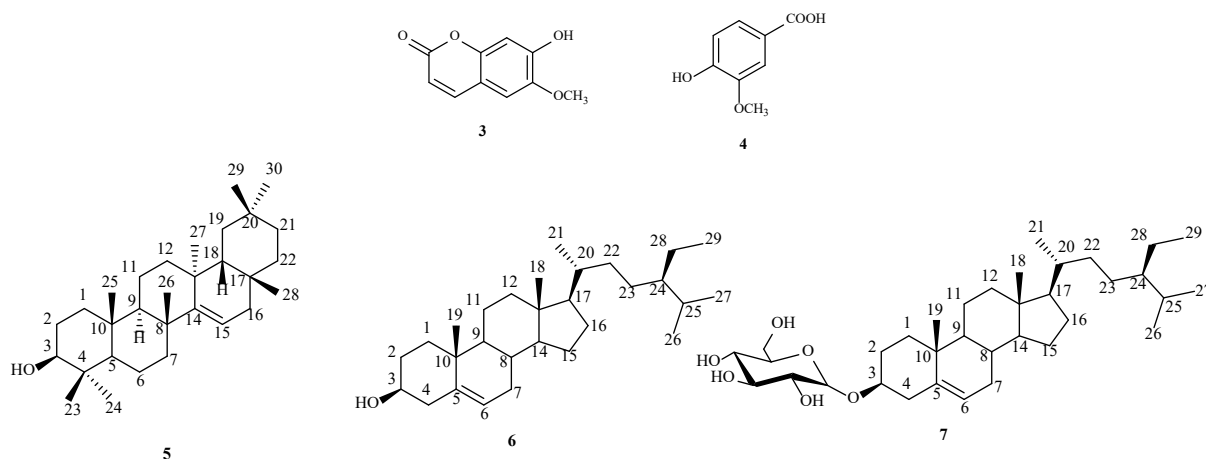
Hợp chất 5 là Tinh thể hình kim màu trắng, đ.n.c 281-283°C. Phổ tử ngoại (UV) của hợp chất 5 cho hấp thụ cực đại tại 240, 258, 319, 366 nm, chứng tỏ hợp chất 5 có vòng thơm. Phổ khối lượng phun mù

electron (ESI-MS) negative  $[M+H]^+$  cho pic 427, positive cho pic  $[M-H]^+$  425, hợp chất 5 có khối lượng phân tử 426, ứng với công thức  $C_{30}H_{50}O$ . Phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^{13}C$ -NMR và DEPT cho thấy tín hiệu 30 cacbon bao gồm: 8 cacbon methyl, 10 cacbon methylen, 5 cacbon metin và 7 cacbon bậc 4. Từ các số liệu phổ UV, MS, NMR một và hai chiều, và so sánh với tài liệu [21], hợp chất 5 được xác định là taraxerol. Hợp chất này được phân lập từ cây *Taraxacum officinale* và cũng tìm thấy ở các loài *Alnus* spp., *Skimmia japonica*, *Rhododendron* spp., *Euphorbia* spp. Hợp chất taraxerol có hoạt tính kháng vi sinh vật, chống viêm và chống khối u.

Hợp chất 6 là tinh thể hình kim không màu, nóng chảy ở 135-136°C. Phổ EI-MS cho pic ion phân tử  $m/z$  414  $[M]^+$ , ứng với công thức  $C_{29}H_{50}O$ . Phổ  $^1H$ -NMR của hợp chất 6 cho thấy tín hiệu của 6 nhóm methyl ở  $\delta$  1,01 (3H,  $s$ , 19-CH<sub>3</sub>), 0,92 (3H,  $d$ ,  $J = 6,5$  Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0,84 (3H,  $t$ ,  $J = 7,0$  Hz, 29-CH<sub>3</sub>), 0,83 (3H,  $d$ ,  $J = 6,5$  Hz, H-26), 0,81 (3H,  $d$ ,  $J = 6,5$  Hz, 27-CH<sub>3</sub>), 0,68 (3H,  $s$ , 18-CH<sub>3</sub>). Phổ  $^{13}C$ -NMR của hợp chất 6 có 29 tín hiệu cho thấy có 29 nguyên tử cacbon bao gồm 9 nhóm CH, 11 nhóm CH<sub>2</sub>, 6 nhóm CH<sub>3</sub> và 3 cacbon bậc 4. Các số liệu về phổ EI-MS và NMR đều phù hợp với với  $\beta$ -sitosterol [22]. Hợp chất này tồn tại phổ biến trong thực vật.

Hợp chất 7 là chất rắn vô định hình, không màu, nóng chảy ở 283- 285°C. Trên phổ EI-MS xuất hiện pic ion phân tử  $m/z$  396 (M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>). Phổ  $^{13}C$ -NMR cho thấy có 35 tín hiệu của nguyên tử cacbon, trong đó có 7 nguyên tử cacbon gắn với oxy (nằm trong vùng 61,2 đến 100,9 ppm), có 2 tín hiệu ở 140,6 và 121,3 ppm thuộc về một liên kết olefin. Phổ  $^1H$ -NMR cũng cho thấy proton anomeric (H-1') của phần đường xuất hiện dưới dạng doublet tại  $\delta$  5,03 ppm, có  $J = 7,0$  Hz và  $\delta$  C-1' tương ứng là 100,9 ppm. Số liệu từ các phổ EI-MS,  $^1H$ - và  $^{13}C$ -NMR cho thấy có thể đây là cấu trúc của một hợp chất glucosit có công thức  $C_{35}H_{60}O_6$ . Đồng thời sự có mặt của mảnh 396  $m/z$  (M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) trên phổ EI-MS cũng xác nhận một phân tử hexoza đã bị đứt khỏi phân tử sitosterol glucosit. Từ những số liệu trên cho phép xác nhận hợp chất trên là  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside [22]. Hợp chất này tồn tại phổ biến trong thực vật





#### 4. Kết luận

Nghiên cứu thành phần hóa học của xoan ta (*Melia azedarach* L.) thu hái ở vườn quốc gia Pù Huống-Nghệ An, chúng tôi đã tiến hành phân lập và xác định được các hợp chất apigenin, quercetin 3-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside], scopoletin, acid vanilic, taraxerol và hai steroid ( $\beta$ -sitosterol và  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside. Đây là công bố đầu tiên về thành phần hóa học quả xoan ta. Các bộ phận khác của cây xoan ta đang được tiếp tục nghiên cứu.

#### Lời cảm ơn

Các tác giả cảm ơn đề tài Nafosted đã tài trợ kinh phí.

#### Tài liệu tham khảo

[1] Đỗ Tất Lợi (1999). Cây thuốc và vị thuốc Việt Nam. Nhà xuất bản Y học.

[2] Phạm Hoàng Hộ (1999), Cây cỏ Việt Nam. Nhà xuất bản trẻ.

[3] Nguyễn Kim Đào (2003), Danh lục các loài thực vật Việt Nam, Tập II, Nxb Nông Nghiệp, Hà Nội, 987-1007.

[4] Namba, T. The Encyclopedia of Wakan-Yaku (Traditional Sino-Japanese Medicines) with Color Pictures, Hoikusya, Osaka, (1994), I, 247.

[5] Okada, M. Newly Revised Illustrated Medicinal Plants of World, Hokuryukan Publishing Co., Ltd., Tokyo,(2002), 262.

[6] Vishnukanta; Rana, A. C.; M. azedarach: A phytopharmacological review, Pharmacog. Rev., (2008), 2, 173-179.

[7] Tan, Q. G.; Luo, X. D. Meliaceae limonoids: chemistry and biological activities, Chem. Rev., (2011), 111, 7437-7522.

[8] Carpinella, M. C.; Defago, M. T.; Valladares, G.; Palacios, S. M. Antifeedant and insecticide properties of a limonoid from *M. azedarach* (Meliaceae) with

potential use for pest management, J. Agric. Food Chem., (2003), 51, 369-374.

[9] Liu, H. B.; Zhang, C. R.; Dong, S. H.; Dong, L.; Wu, Y.; Yue, J. M. Limonoids and triterpenoids from the seeds of *M. azedarach*, Chem. Pharm. Bull., (2011), 59, 1003-1007.

[10] Nakatani, M.; Huang, R. C.; Okamura, H.; Iwagawa, T.; Tadera, K.; Naoki, H. Three new antifeeding meliacarpinins from Chinese *M. azedarach* Linn., Tetrahedron, (1995), 51, 11731-11736.

[11] Ntalli, N. G.; Cottiglia, F.; Bueno, C. A.; Alche, L. E.; Leonti, M.; Vargiu, S.; Bifulco, E.; Menkissoglu-Spiroudi, U.; Caboni, P. Cytotoxic tirucallane triterpenoids from *M. azedarach* fruits, Molecules, (2010), 15, 5866-6877.

[12] Ochi, M.; Kotsuki, H.; Ishida, H.; Tokoroyama, T. Limonoids from *M. azedarach* Linn. var. japonica Makino. II. The natural hydroxyl precursor of sendanin, Chem. Lett., (1978), 99-102.

[13] Su, Z. S.; Yang, S. P.; Zhang, S.; Dong, L.; Yue, J. M. Meliarachins A-K: eleven limonoids from the twigs and leaves of *M. azedarach*, Helv. Chim. Acta. , (2011), 94, 1515-1526.

[14] Wu, S. B.; Bao, Q. Y.; Wang, W. X.; Zhao, Y.; Xia, G.; Zhao, Z.; Zeng, H.; Hu, J. F. Cytotoxic triterpenoids and steroids from the bark of *M. azedarach*, Planta Med., (2011), 7, 922-928.

[15] Zhou, H.; Hamazaki, A.; Fontana, J. D.; Takahashi, H.; Esumi, T.; Wandscheer, C. B.; Tsujimoto, H.; Fukuyama, Y. New ring C-seco limonoids from Brazilian *M. azedarach* and their cytotoxic activity, J. Nat. Prod., (2004), 67, 1544-1547.

[16] Kim, M.; Kim, S. K.; Park, B. N.; Lee, K. H.; Min, G. H.; Seoh, J. Y.; Park, C. G.; Hwang, E.S.; Cha, C. Y.; Kook, Y. H. Antiviral effects of 28-deacetylSENDANIN on herpes simplex virus-1 replication, Antiviral Res., (1999), 43, 103-112.

[17] Jun H., Wei M., Ning L., and Wang K. J., Antioxidant and Anti-inflammatory flavonoids from the flowers of Chuju, a medical cultivar of *Chrysanthemum*

- morifolim Ramat, J. Mex. Chem. Soc., (2017), 61(4), 282-289.
- [18] Lallemand J. Y. and Duteil M. -  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of quercetin and rutin, Magnetic Resonance in Chemistry, (1977), 9(3) 179-180.
- [19] Mofiz Uddin Khan N. M. and Sagar H. Md., Scopoletin and  $\beta$ -sitosterolglucoside from roots of *Ipomoea digitata*, J. Pharcog. Phytochem. (2015), 4 (2) 5-7.
- [20] Sang W. C., Ki H. K., Il K. L., Sang U. C., Shi Y. R., and Kang R. L., Phytochemical Constituents of *Bistorta manshuriensis*, Nat. Prod. Sci. (2009), 15(4) 234-240.
- [21] Rasool N., Khan A. Q., and Malik A., A taraxerane type triterpene from *Euphorbia tirucalli*, Phytochem., (1989), 28, 1193-1195.
- [22] Kuo H. Y., Yeh M. H. Chemical constituents of hearwood of *Bauhinia purpurea*, J. Chin. Chem. Soc. (1997), 44, 379-383