

# MỘT SỐ NGHIÊN CỨU VỀ THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA TINH DẦU VỎI VÀ DỊCH CHIẾT N-HEXANE CỦA LÁ VÀ NỤ CÂY VỎI THU HÁI Ở TỈNH QUẢNG NAM, VIỆT NAM

## PRIMARY STUDY ON CHEMICAL COMPOUNDS OF THE ESSENTIAL OIL AND N-HEXANE EXTRACT OF *CLEISTOCALYX OPERCULATUS* FROM QUANGNAM VIETNAM

Giang Thị Kim Liên<sup>1</sup>, Đào Hùng Cường<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Đại học Đà Nẵng; [giangkimlien@gmail.com](mailto:giangkimlien@gmail.com)

<sup>2</sup>Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng

**Tóm tắt** - Tinh dầu lá vối thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước, thành phần của tinh dầu được xác định bằng phương pháp GC-MS, các cấu tử chính gồm: junipene (58,32%), sau đó đến  $\alpha$ -humulene (11,07%),  $\alpha$ -amorphene (7,47%). Dịch chiết n-hexane của lá và nụ vối thể hiện hoạt tính kháng sinh tốt. Thành phần hóa học của dịch chiết n-hexane được phân tích sơ bộ bằng phương pháp GC-MS, đã định danh được 14 cấu tử. Đồng thời, từ 1 phân đoạn của dịch chiết này đã phân lập được cấu tử **H2** tinh sạch. Bằng việc phối hợp các phương pháp phổ: phổ cộng hưởng từ hạt nhân một chiều (<sup>1</sup>H-NMR), (<sup>13</sup>C-NMR), hai chiều HMBC, HSQC và so sánh với tài liệu tham khảo, cấu trúc của **H2** đã được xác định là 2', 4' - dihydroxy - 6' - methoxy - 3', 5' - dimethyl chalcone. Theo tra cứu tài liệu tham khảo, chất này lần đầu tiên được phân lập từ cây vối Việt Nam.

**Từ khóa** - cây vối; 2', 4' - dihydroxy - 6' - methoxy - 3', 5' - dimethyl chalcone; tinh dầu vối; junipene;  $\alpha$ -humulene

### 1. Đặt vấn đề

Cây vối có tên khoa học *Cleistocalyx operculatus* (Roxb). Merr.et Perry., thuộc họ Sim, Myrtaceae. Cây vối được trồng rộng ở các tỉnh của Việt Nam để lấy lá và nụ vối nấu nước uống, sắc lấy nước chữa các bệnh ngoài da như chốc đầu, ghê lở. Dịch chiết vối còn có tác dụng lên vi khuẩn đường ruột, *E.coli*, các vi khuẩn Gram (+) gây bệnh viêm da [7, 10]. Theo các tài liệu đã được công bố, dịch chiết nước của nụ vối có tác dụng trợ tim, bảo vệ sự lipid hoá của tế bào gan [1, 2]. Gần đây, một số nhà nghiên cứu của Việt Nam đã chỉ ra rằng, dịch của nụ vối có khả năng điều trị tiểu đường thông qua con đường ức chế enzyme  $\alpha$ -glucosidase, giảm lượng đường huyết trên chuột [3, 4, 5]. Một số hợp chất flavonoid từ lá vối đã được công bố có tác dụng ức chế virus gây bệnh cúm heo H1N1 mới [7]. Chất DMC phân lập từ nụ vối Trung Quốc đã thể hiện khả năng bảo vệ các tế bào MIN6 chống lại quá trình tự chết thông qua tác dụng bảo vệ cao đối với ty thể [15].

Trong lá vối có tanin, một số chất khoáng, vitamin và có khoảng 4% tinh dầu với mùi thơm dễ chịu,.. Lá vối tươi hay khô sắc đặc được coi là một thuốc sát khuẩn dùng chữa nhiều bệnh ngoài da như ghê lở, mụn nhọt. Trong thực tế, nhân dân ta thường lấy lá vối để tươi vò nát, nấu vối nước sôi lấy nước đặc gội đầu chữa chốc lở rất hiệu nghiệm [5].

Các công trình công bố về cây vối của Việt Nam đã có, tuy nhiên chưa phong phú [14]. Bài báo này bổ sung thêm các thông tin về thành phần hoá học của tinh dầu vối và dịch chiết n-hexane của lá và nụ vối thu hái ở tỉnh Quảng Nam, Việt Nam.

**Abstract** - The essential oil of the *Cleistocalyx operculatus* (Roxb). Merr.et Perry., obtained by the steam distillation method contains these main components: junipene (58.32%),  $\alpha$ -humulene (11.07%) and  $\alpha$ -amorphene (7.47%), and other components that have been identified or not. The n-hexane extract from *Cleistocalyx operculatus* has been shown to have high antibacterial activity. The constituents of this extract have been investigated using GC/MS. 14 components have been identified and some other components have not been identified. Also, from this extract the compound **H2** (2', 4' - dihydroxy - 6' - methoxy - 3', 5' - dimethyl chalcone) has been isolated and its structure has also been determined using spectroscopic methods (<sup>1</sup>D and 2D-HMBC, HSQC-NMR) and compared with reported data. According to references, it is the first time this compound has been isolated from *Cleistocalyx operculatus* (Roxb). Merr.et Perry.

**Key words** - *Cleistocalyx operculatus*; 2', 4' - dihydroxy - 6' - methoxy - 3', 5' - dimethyl chalcone; essential oil; junipene;  $\alpha$ -humulene

### 2. Thực nghiệm

#### 2.1. Nguyên liệu, hóa chất và thiết bị

#### 2.2. Nguyên liệu

Lá và nụ cây vối được thu hoạch ở Đông Giang, tỉnh Quảng Nam. Chọn hái những lá và nụ tươi, không bị héo, không bị hư, có kích thước đồng đều nhau, sau khi rửa sạch làm khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng, một phần tươi dùng để cất tinh dầu, phần khô xay nhỏ thành bột để chiết tách và phân lập.

#### 2.3. Hóa chất và thiết bị

Các dung môi: n-hexane, ethyl acetate (EtOAc), ethanol (EtOH)...

Sắc ký lớp mỏng (TLC) được thực hiện trên bản mỏng silicagel trắng sản Merck 60 F<sub>254</sub>, thuốc hiện là vanillin trong axit sunfuric đặc. Sắc ký cột (SKC) sử dụng silical gel cỡ hạt 0,04-0,063  $\mu$ m của hãng Merck.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR: AVANCE 500 MHz của hãng Bruker, Cộng hòa Liên bang (CHLB) Đức với TMS làm nội chuẩn cho <sup>1</sup>H và tín hiệu dung môi làm chuẩn cho <sup>13</sup>C-NMR tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (số 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội).

Thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ GC-MS Agilent technology, Mỹ. Cột tách mao quản HP - 5MS (5% Phenyl Methyl Silox): 30 m x 250  $\mu$ m x 0,25  $\mu$ m, nhiệt độ bắt đầu từ 70°C, tăng 20°C/phút đến 160°C, sau đó tăng 1°C/phút đến 180°C, tiếp tục tăng 30°C/phút đến 250°C, cuối cùng tăng 3°C/phút đến 290°C kết thúc quá trình. Nhiệt độ injector 300°C; nhiệt độ detector 280°C, khí mang He

(20 ml/phút sau 2 phút); áp suất: 8,1225 psi; thể tích bơm mẫu 1  $\mu$ l, tỷ lệ chia dòng 10:1, tốc độ dòng chia 9,4248 ml/phút. Các thông số vận hành khối phổ (MS) là điện thế ion hóa 70 eV; nhiệt độ nguồn ion 230°C, khoảng khối lượng m/z 30 - 600. Thành phần dịch chiết từ nụ vôi được xác định bằng cách so sánh các dữ kiện phổ MS của chúng với phổ chuẩn đã được công bố có trong thư viện NIST - Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng II (quatest II) (số 2, Ngô Quyền, Đà Nẵng).

Các dụng cụ thiết bị khác: Thiết bị chưng cất lôi cuốn hơi nước, máy cô quay chân không, cân phân tích, cốc thủy tinh, các loại pipet, giấy lọc v.v.

#### 2.4. Các nghiên cứu thực nghiệm

##### 2.4.1. Chưng cất và xác định thành phần hóa học của tinh dầu vôi

Tinh dầu vôi được chưng cất từ nguyên liệu tươi bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước, có màu vàng nhạt, mùi thơm, nhẹ hơn nước, không tan trong nước.

##### 2.4.2. Thử hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định của một số dịch chiết

Bột nguyên liệu khô được ngâm chiết lần lượt với các dung môi n-hexane và ethanol. Các dịch chiết này được thử hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định theo phương pháp pha loãng nồng độ của Hadacek F. và Greger H [9].

Các chủng vi sinh vật được chọn để thử gồm các vi khuẩn [Gram(-)] là *Salmonella enterica*, *Escherichia coli* và *Pseudomonas aeruginosa*.

Các chủng vi sinh vật [Gram(+)] bao gồm: *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* và *Lactobacillus enterica*.

##### 2.4.3. Khảo sát thành phần hóa học của dịch chiết n-hexane

Kết quả thử hoạt tính kháng vi sinh vật cho thấy dịch chiết n-hexane thể hiện hoạt tính tốt hơn. Chúng tôi lựa chọn dịch chiết này để khảo sát thành phần hóa học của nó. Một phần dịch chiết được phân tích bằng thiết bị GC-MS. So sánh các thông số về thời gian lưu của các cấu tử thu được với thư viện các chất chuẩn, độ trùng lặp đạt trên 98% để định danh các chất. Phần còn lại cô quay khô thu được cao chiết n-hexane, cao chiết này được phân tách trên cột sắc ký để phân lập và xác định cấu trúc các hợp chất hóa học.

Tiến hành SKC với hệ dung môi: n - hexan: ethyl acetate với các tỷ lệ thay đổi từ 9 : 1 đến 8 : 2 thu được 6 phân đoạn, ký hiệu nH1 – nH6. Từ phân đoạn nH3 thu được 18 mg chất rắn kết tinh **H2**, cho vệt sắc ký tròn màu vàng, với  $R_f = 0,6$ .

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Kết quả xác định thành phần hóa học trong tinh dầu vôi

Các cấu tử của tinh dầu vôi được xác định thành phần %, định danh và xác định công thức cấu tạo (CTCT) bằng phương pháp sắc ký khí – khối phổ GC-MS.

Kết quả định danh thành phần hoá học của tinh dầu vôi bằng phương pháp GC-MS được trình bày trên Bảng 1.

**Bảng 1.** Kết quả định danh thành phần tinh dầu vôi

STT	Tên hợp chất	Thời gian lưu	Diện tích peak %	Công thức phân tử (CTPT)
1	$\gamma$ -terpinene	5,699	0,09	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>

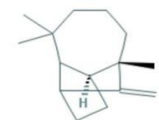
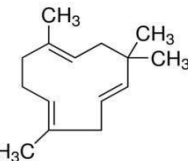
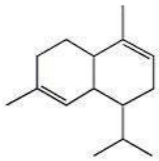
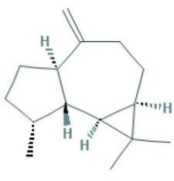
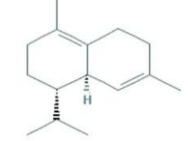
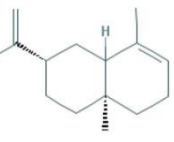
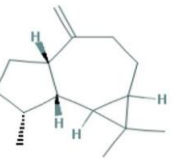
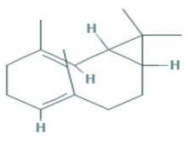

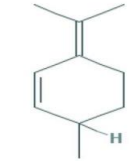
2	Trans-pinocarveol	7,140	0,04	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O
3	$\beta$ -cyclocitral	7,829	0,54	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O
4	$\delta$ -elemene	9,583	0,03	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
5	$\alpha$ -cedrol	9,752	0,32	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O
<b>6</b>	<b>Isoterpinolene</b>	<b>9,894</b>	<b>1,16</b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub></b>
7	$\alpha$ -copaene	10,057	0,15	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
<b>8</b>	<b>Bicyclgermacrene</b>	<b>10,113</b>	<b>1,49</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>24</sub></b>
9	Cadinene	10,568	0,06	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
<b>10</b>	<b>Junipene</b>	<b>10,771</b>	<b>58,32</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>24</sub></b>
<b>11</b>	<b>Alloaromadendrene</b>	<b>10,966</b>	<b>2,59</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>24</sub></b>
<b>12</b>	<b><math>\alpha</math>-humulene</b>	<b>11,165</b>	<b>11,07</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>24</sub></b>
<b>13</b>	<b><math>\alpha</math>-amorphene</b>	<b>11,425</b>	<b>7,47</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>24</sub></b>
<b>14</b>	<b><math>\alpha</math>-selinene</b>	<b>11,668</b>	<b>2,81</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>24</sub></b>
15	$\alpha$ -gurjunene	11,790	0,64	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
<b>16</b>	<b><math>\delta</math>-cadinene</b>	<b>11,987</b>	<b>4,13</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>24</sub></b>
17	$\gamma$ -gurjunene	12,231	0,39	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
18	Caryophyllene oxide	12,365	0,19	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O
19	(-)- $\beta$ -pinene	12,558	0,08	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
20	Veridiflorol	12,863	0,48	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
21	Cis- $\alpha$ -bisabolene	12,932	0,06	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
22	$\beta$ -ionone	12,985	0,73	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O
23	Torreyol	13,106	0,19	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
<b>24</b>	<b>(+)-aromadendrene</b>	<b>13,239</b>	<b>4,73</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>24</sub></b>
25	Carotol	13,319	0,26	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
26	$\delta$ -cadinol	13,406	0,19	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
27	$\beta$ -guaiene	13,464	0,12	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
<b>28</b>	<b><math>\alpha</math>-cadinol</b>	<b>13,574</b>	<b>1,28</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O</b>
29	Retinene	13,923	0,04	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O
30	Spathulenol	14,319	0,01	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O
31	Clovene	14,369	0,02	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
32	Cembrene	14,659	0,01	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>
33	Elemol	15,227	0,06	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
34	Widdrene	15,336	0,02	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
35	$\beta$ -bisabolene	15,903	0,01	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
36	Trans-caryophyllene	16,731	0,07	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
37	$\alpha$ -patchoulene	16,913	0,04	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
38	Patchulane	17,590	0,03	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
39	Cholestane, 4,5-epoxy-, (4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ .)	18,428	0,02	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
40	Isopulegol	21,435	0,01	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O
41	Urs-12-en-28-al	22,918	0,03	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O
42	Canophyllal	24,304	0,01	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O

Bảng 1 cho thấy có 42 cấu tử được định danh. Trong đó, có 10 chất có hàm lượng lớn trên 1% với công thức cấu tạo được trình bày ở Bảng 2.

Kết quả nghiên cứu thành phần tinh dầu vôi của Nepal định danh được 15 cấu tử chính, trong đó các cấu tử có hàm lượng lớn là myrecene (69,7%), (E)- $\beta$ -ocimene (12,24%), (Z)- $\beta$ -ocimene (4,79%) và linalool (4,08%). Từ sự so sánh trên cho thấy có sự khác biệt rõ rệt về thành phần tinh dầu

vôi của Việt Nam và Nepal [13].

**Bảng 2.** Các hợp chất có hàm lượng lớn nhất trong tinh dầu vôi

STT	Tên hợp chất	Thời gian lưu	% peak	CTCT
1	Junipene	10,771	58,32	
2	$\alpha$ -humulene	11,165	11,07	
3	$\alpha$ -amorphene	11,425	7,47	
4	(+)-aromadendrene	13,239	4,73	
5	$\delta$ -cadinene	11,987	4,13	
6	$\alpha$ -selinene	11,668	2,81	
7	Alloaromadendrene	10,996	2,59	
8	Bicyclogermacrene	10,113	1,49	
9	$\alpha$ -cadinol	13,574	1,28	
10	Isoterpinolene	9,894	1,16	

### 3.2. Kết quả thử hoạt tính kháng sinh của các dịch chiết

Kết quả thử hoạt tính kháng sinh của các dịch chiết

n-hexane và ethanol được trình bày trong Bảng 3.

**Bảng 3.** Kết quả thử hoạt tính kháng sinh của dịch chiết n-hexane và ethanol

Vi sinh vật kiểm định		IC <sub>50</sub> (µg/ml)	
		N-hexan	ethanol
Gram (+)	<i>Staphylococcus aureus</i>	2,42	76,44
	<i>Bacillus subtilis</i>	87,55	>128
	<i>Lactobacillus enterica</i>	>128	>128
Gram (-)	<i>Salmonella enterica</i>	>128	>128
	<i>Escherichia coli</i>	>128	>128
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	>128	>128

Kết quả từ Bảng 3 cho thấy, dịch chiết n-hexane từ lá và nụ vôi có thể hiện hoạt tính ức chế sự phát triển của chủng cầu khuẩn gram (+) *staphylococcus aureus* (một loại cầu khuẩn gây mủ các vết thương, vết bỏng, gây viêm họng, nhiễm trùng có mủ trên da và các cơ quan nội tạng) với IC<sub>50</sub> = 2,42 µg/ml và *bacillus subtilis* (sinh bào tử, thường không gây bệnh) với IC<sub>50</sub> = 87,55 µg/ml. Không thể hiện hoạt tính đối với vi sinh vật còn lại với IC<sub>50</sub> < 128 µg/ml.

Dịch chiết ethanol từ lá và nụ vôi có thể hiện hoạt tính ức chế sự phát triển của chủng cầu khuẩn gram (+) *staphylococcus aureus* với IC<sub>50</sub> = 76,44 µg/ml. Không thể hiện hoạt tính đối với vi sinh vật còn lại với IC<sub>50</sub> < 128 µg/ml. Từ kết quả thử hoạt tính này chúng tôi lựa chọn dịch chiết n-hexane để khảo sát thành phần hoá học và phân lập các chất.

### 3.3. Thành phần hóa học dịch chiết n-hexane

Thành phần hóa học của dịch chiết n-hexane được khảo sát sơ bộ bằng phương pháp GC – MS, so sánh với thư viện phổ chuẩn. Có 14 cấu tử trong dịch chiết này đã được định danh được trình bày trong Bảng 4, còn lại là các cấu tử chưa được định danh.

**Bảng 4.** Thành phần định danh của dịch chiết n-hexane

STT	Thời gian lưu (phút)	Diện tích peak (%)	Tên hợp chất
1	4,705	0,44	Benzaldehyde
2	6,202	0,60	Acetophenone
3	7,693	0,49	Benzoic acid
4	8,302	0,22	Bicyclo [3.1.1] hept-3-en-2-one,4,6,6-trimethyl-, (1s)
5	10,310	0,37	3 - buten - 2 - one, 4 - phenyl -, (E)
6	11,237	0,30	Trans - cinnamic acid
7	11,875	0,46	Naphthalene, 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a - octahydro - 7 - methyl - 4 - methylene - 1 - (1 - methylethyl) -
8	12,350	0,40	Naphthalene, 1, 2, 4a, 5, 6, 8a - hexahydro - 4, 7 - dimethyl - 1 - (1 - methylethyl) -
9	14,241	0,74	Naphthalene, 1, 6 - dimethyl - 4 - (1 - methylethyl) -
10	16,869	0,46	Hexadecanoic acid, methyl ester
11	17,421	6,88	N - hexadecanoic acid
12	19,695	9,74	Cis - 7 - dodecen - 1 - yl acetate
13	36,892	0,83	Gama - tocopherol
14	42,068	7,77	Gama - sitosterol

Dựa vào Bảng 4 nhận thấy, với dung môi n - hexan đã định danh được 14 cấu tử. Cấu tử có hàm lượng lớn hơn 5% n - hexadecanoic acid (6,88%); gamma - sitosterol (7,77%); cis - 7 - dodecen - 1 - yl axetat (9,74%). Cấu tử có hàm lượng nhỏ hơn 5% lớn hơn 0,5% Gama - Tocopherol (0,83%); naphthalene, 1,6 - dimethyl - 4 - (1 - methylethyl) - (0,74%). Các cấu tử còn lại đều có hàm lượng thấp và các hợp chất khác chưa được định danh được bằng phương pháp GC-MS. Để làm rõ hơn thành phần các cấu tử chưa định danh, phần cao chiết còn lại được phân tách bằng SKC để phân lập.

Chất **H2** là chất rắn kết tinh có màu vàng, ESI-MS cho kết quả  $[M+H]^+ = 299,3$ , từ đó  $M = 298,3$ .

Phổ  $^1H$ -NMR ( $\delta$  ppm, 500 MHz) của chất **H2** cho thấy có tín hiệu của 18 proton. Phổ  $^{13}C$ -NMR cho thấy xuất hiện tín hiệu của 18 carbon (trong đó có hai carbon có cùng độ dịch chuyển). Dữ liệu phổ  $^{13}C$ -DEPT cho thấy **H2** có 2 nhóm  $-CH_3$ , 1 nhóm  $-OCH_3$ , 7 carbon bậc 4 (nhóm  $>C=$ ), 7 nhóm  $=CH-$ , 1 nhóm  $>C=O$ . Các nhóm này được thể hiện cụ thể hơn ở Bảng 5.

**Bảng 5.** Dữ liệu phổ  $^{13}C$  - NMR của chất **H2**

$^{13}C$ (ppm)	Nhóm chức
7,57	$-CH_3$
8,25	$-CH_3$
62,35	$-OCH_3$
106,61	$>C=$
108,91	$>C=$
109,08	$>C=$
126,76	$=CH-$
128,42	$=CH-$
128,94	$=CH-$
130,20	$=CH-$
135,41	$>C=$
142,89	$=CH-$
158,89	$>C=$
159,28	$>C=$
162,08	$>C=$
193,39	$>C=O$

Phân tích các số liệu phổ ESI-MS và NMR, các đặc trưng nhóm chức trên cho phép dự đoán chất **H2** là một flavonoid có CTCT là 2', 4' - dihydroxy - 6' - methoxy - 3', 5' - dimethyl chalcone, CTPT là  $C_{18}H_{18}O_4$ ,  $M = 298,3$ .

Công thức cấu tạo của chất **H2** được khẳng định thêm nhờ việc phân tích các tín hiệu phổ  $^1H$  - NMR ( $\delta$  ppm, 500 MHz) của chất **H2** cho thấy có tín hiệu của 18 proton.

Các tín hiệu ở  $\delta = 2,13$  (s) xuất hiện tín hiệu 3 proton và 2,15 (s) xuất hiện tín hiệu 3 proton, chứng tỏ đây là các proton của nhóm  $-CH_3$ .

Tín hiệu ở  $\delta = 3,66$  (s), chuyển dịch về phía trường thấp so với tín hiệu của nhóm  $-CH_3$  là tương ứng với 3 proton của nhóm  $-OCH_3$

Tại  $\delta = 7,40$  (m) thấy xuất hiện tín hiệu 3 proton đặc trưng cho 3 nhóm  $-CH$  của vòng thơm, dẫn đến trên phổ  $^{13}C$  - NMR có hai carbon cùng độ chuyển dịch hóa học.

Tại  $\delta = 7,64$  (d) thấy xuất hiện 2 tín hiệu proton, đây cũng là 2 nhóm  $-CH$  của vòng thơm, chứng tỏ carbon số 2 và số 6 sẽ trùng nhau. Tín hiệu tại  $\delta = 13,59$  (s) ứng với proton của nhóm  $-OH$ .

Cấu trúc của chất **H2** được khẳng định thêm dựa vào các tương tác giữa H và C thể hiện trên phổ HMBC:  $H_2 \rightarrow C_4, C_\beta, H_3 \rightarrow C_1, C_3, C_5, H_4 \rightarrow C_2, C_6, H_5 \rightarrow C_1, C_3, C_5, H_6 \rightarrow C_4, C_\beta, H_\alpha \rightarrow C_1, C_\beta, C_{C=O}, H_\beta \rightarrow C_\alpha, C_2, C_6, C_{C=O}$ . Tín hiệu của các nguyên tử  $C2'$ ;  $C4'$  và  $C6'$  chuyển dịch về phía trường thấp thể hiện liên kết của nguyên tử C với nguyên tố có độ âm điện cao là O, cho phép nhận biết vị trí các nhóm thế  $-OH$  và  $-OCH_3$  trên vòng benzen. Đồng thời trên phổ HMBC cũng thể hiện rõ các tương tác xa giữa 3 proton của nhóm  $-CH_3$  nối với C ở vị trí 5' với  $C5'$ ; 3 proton H của các  $-CH_3$  nối với C ở vị trí 3' với  $C3'$ ; 3 proton H của nhóm methoxy  $-OCH_3$  nối với C ở vị trí 6' với  $C6'$ ; 1 proton của nhóm  $-OH$  nối với C ở vị trí 2' với  $C2'$  và 1 proton của nhóm  $-OH$  nối với C ở vị trí 4' với  $C'$  một lần nữa đã khẳng định các vị trí nhóm thế trên vòng benzen của chất **H2** phù hợp với chất DMC.

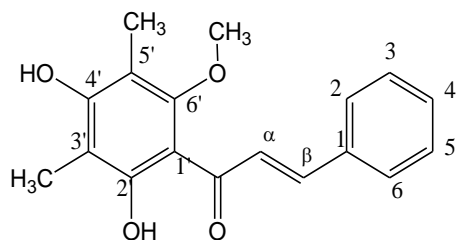
Các tương tác trực tiếp C-H trong cấu trúc DMC thể hiện rõ ràng trên phổ HSQC: giữa C và H trong 2 nhóm methyl  $-CH_3$  ở vị trí 3', 5' và trong nhóm methoxy  $-OCH_3$  ở vị trí 6'; giữa C-H trong nhóm methine  $-CH$  ở vị trí carbon số 2, 3, 4, 5, 6,  $\alpha, \beta$ . Tại vị trí  $C_1$  không xảy ra sự tương tác.

Phổ  $^{13}C$  - NMR,  $^1H$  - NMR của chất **H2** được so sánh với tài liệu tham khảo (TLTK) [12], được thể hiện ở Bảng 6.

**Bảng 6.** Số liệu phổ  $^{13}C$ -NMR,  $^1H$  - NMR của chất **H2** và chất so sánh

Vị trí	$^{13}C$ -NMR Chất <b>H2</b>	$^{13}C$ -NMR TLTK [12]	$^1H$ - NMR Chất <b>H2</b>	$^1H$ - NMR TLTK [12]
1	135,41	134,9		
2	128,42	127,9	7,64 (d)	7,65 (d; 7,2)
3	128,94	128,4	7,40 (m)	7,41(m)
4	130,20	129,7	7,40 (m)	7,41 (m)
5	128,94	128,4	7,40 (m)	7,41 (m)
6	128,42	127,9	7,64 (d)	7,65 (d; 7,2)
1'	109,08	108,6		
2'	162,08	161,6		
3'	106,61	106,1		
4'	159,28	158,7		
5'	108,91	108,4		
6'	158,89	158,4		
2''			13,59 (s)	13,60 (s)
3''	7,57	7,1	2,13 (s)	2,14 (s)
5''	8,25	7,7	2,15 (s)	2,16 (s)
6''	62,35	61,9	3,66 (s)	3,66 (s)
$\alpha$	126,76	126,2	7,98 (d, 15,5)	7,99 (d; 15,7)
$\beta$	142,89	142,4	7,84 (d, 15,5)	7,84 (d; 15,7)
CO	193,39	192,9		

Qua việc phân tích phổ  $^{13}C$  - NMR,  $^1H$  - NMR, phổ DEPT, phổ HMBC, HSQC và so sánh với TLTK [12] đã khẳng định được chất **H2** là 2', 4' - dihydroxy - 6' - methoxy - 3', 5' - dimethyl chalcone (DMC), có công thức cấu tạo như trên Hình 1.



Hình 1. Cấu trúc của chất DMC

Hợp chất 2',4'-dihydroxy-6'-methoxy-3',5'-dimethylchalcone (DMC) đã được phân lập từ loài *Psoralea polydenius* [12] và công bố có tác dụng ức chế tế bào ung thư [5]. Chất này cũng được phân lập được từ nụ của cây vối *Cleistocalyx operculatus* thu hái tại Trung Quốc và được công bố thể hiện tác dụng chống tự chết tế bào, trên tế bào MIN6 bị gây tổn hại bởi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Những kết quả nghiên cứu đã chứng minh rõ ràng DMC đã bảo vệ các tế bào MIN6 chống lại quá trình tự chết thông qua tác dụng bảo vệ cao đối với ty thể, và do đó DMC có tiềm năng lớn như là một loại thuốc được dùng trong chăm sóc bệnh tiểu đường [15]. Theo các tra cứu tài liệu đã công bố, chất DMC lần đầu tiên được phân lập từ dịch chiết n-hexane của nụ và lá vối Việt Nam.

#### 4. Kết luận

Đã định danh được 42 chất có mặt trong tinh dầu vối, các cấu tử chủ yếu thuộc các nhóm monoterpene, secquiterpene, diterpene bao gồm dẫn xuất của phenol, ancol, xeton..., trong đó các cấu tử chiếm hàm lượng lớn nhất là junipene (58,32%), sau đó đến  $\alpha$ -humulene (11,07%),  $\alpha$ -amorphene (7,47%),  $\delta$ -cadinene (4,13%), (+)-aomadendrene (4,73%) và các cấu tử khác, ngoài ra còn một số cấu tử chưa được định danh.

Dịch chiết n-hexane từ nụ và lá vối có thể hiện hoạt tính ức chế sự phát triển của chủng cầu khuẩn gram (+) *staphylococcus aureus* với IC<sub>50</sub> = 2,42  $\mu$ g/ml và *bacillus subtilis* với IC<sub>50</sub> = 87,55  $\mu$ g/ml.

Khảo sát bằng GC-MS đã định danh được 14 cấu tử từ dịch chiết n-hexane từ nụ và lá vối. Cũng từ dịch chiết này đã phân lập được chất 2', 4' - dihydroxy - 6' - methoxy - 3', 5' - dimethyl chalcone.

**Lời cảm ơn:** Công trình được hoàn thành với sự tài trợ về kinh phí của đề tài khoa học công nghệ của Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số KYTH-58.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Byung – Sun Min, Cao Van Thu, Nguyen Tien Dat, Nguyen Hai Dang, Han – Su Jang, Tran Manh Hung, “Antioxidative Flavonoids from *Cleistocalys* Buds”, *Publication collection*, 2008, pp. 1725-1728.
- [2] Byung – Sun Min, To Dao Cuong, Joon Seok Lee, Mi Hee Woo, Tran Manh Hung, “Cholinesterase inhibitors from *Cleistocalyx operculatus* buds”, *Arch Pharm Res*, 33 (10), 2010, pp. 1665-1670.
- [3] Bộ môn Dược liệu, *Phương pháp nghiên cứu dược liệu*, Trường Đại học Y Dược Thành phố Hồ Chí Minh, 2012.
- [4] Võ Văn Chi, *Từ điển cây thuốc Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học, 2012, trang 1186-1188.
- [5] Chun – Lin Ye, Jian – Wen liu, Dong – Zhi Wei, Yan – Hua Lu, Feng Qian, “In vitro antitumor activity by 2', 4' – dihydroxy – 6' – methoxy – 3', 5' – dimethylchalconein a solid human carcinoma xenograft model”, *Cancer chemother pharmacol*, 55, 2005, pp. 447-452.
- [6] To Dao Cuong, Tran Binh Tung, Phuong Thien Thuong, Yoo SS, Kim EH, Kim SK, Oh WK, “C-Methylated flavonoids from *Cleistocalyx operculatus* and their inhibitory effects on novel influenza A (H<sub>1</sub>N<sub>1</sub>)”, *J Nat Prod*, 73 (10), 2010, 1636-1642.
- [7] Nguyen Thi Dung, Jung Min Kim, Sun Chul Kang, “Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of the essentialoil and the ethanol extract of *Cleistocalyx operculatus* (Roxb.) Merr and Perrybuds”, *Food and chemical Toxicology*, 46, 2008, pp. 3632-3639.
- [8] Nguyen Thi Dung, Vivek. K. Bajpai, Jung In Yoon, Sun Chul Kang, “Anti – inflammatory effects of essential oil isolated from the buds of *Cleistocalyx operculatus* (Roxb) Merr and perry”, *Food and chemical toxicology*, 47, 2009, pp. 449-453.
- [9] Franz Hadacek, Harald Greger, “Testing of Antifungal Natural Products: Methodologies, Comparability of Results and Assay Choice”, *Phytochemical analysis*, 2000, pp. 137-147.
- [10] Hoàng Văn Lựu, *Nghiên cứu thành phần hóa học một số cây thuốc họ sim (Myrtaceae) ở Nghệ An*, Luận án phó tiến sỹ Khoa học Hóa học – Đại học Quốc gia Hà Nội, Trường Đại học Sư phạm, 1996.
- [11] Trương Tuyet Mai, Nguyen Van Chuyen, “Anti – hyperglycemic activity of an aqueous extract from flower buds of *Cleistocalyx operculatus* (roxb.) Merr and Perry”, *Biosci, Biotechnol. Biochem*, 71 (1), 2007, pp. 69-76.
- [12] Manar M. Salem and Karl A. Werbovetz, “Antiprotozoal Compounds from *Psoralea polydenius*”, *J. Nat. Prod.* 68, 2005, pp. 108-111.
- [13] Noura S. Dosoky, Suraj K. Pokharel, William N. Setzer, “Leaf essential oil composition, antimicrobial and cytotoxic activities of *Cleistocalyx operculatus* from Hetaudau, Nepal”, *American Journal of Essential oils and Natural Product*, 3 (1), 2015, pp. 34-37.
- [14] Đỗ Thị Thanh, *Nghiên cứu cây vối Việt Nam*, Khóa luận tốt nghiệp Đại học Quốc gia Hà Nội, 2006.
- [15] Yingdi Luo, Yanhua Lu, “2', 4' - dihydroxy - 6' - methoxy - 3', 5' - dimethyl chalcone inhibits apoptosis of MIN6 cells via improving mitochondrial function”, *Original Articles, Pharmazie*, 67, 2012, pp. 798-803.

(BBT nhận bài: 04/08/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 18/08/2017)