

# NGHIÊN CỨU PHÂN LẬP VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC MỘT SỐ HỢP CHẤT AROMATIC VÀ FLAVONOID TỪ LOÀI XƯƠNG QUẠT (*DIANELLA ENSIFOLIA*)

## STUDY ON ISOLATION AND STRUCTURAL DETERMINATION OF SOME AROMATIC AND FLAVONOID COMPOUNDS FROM *DIANELLA ENSIFOLIA*

Bá Thị Châm<sup>1,2</sup>, Lê Thị Hồng Nhung<sup>1,3</sup>, Nguyễn Thị Thùy Linh<sup>1,2</sup>, Vũ Đình Hoàng<sup>4</sup>, Trịnh Thị Thủy<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST), Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

<sup>3</sup>Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Việt Nam

<sup>4</sup>Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội, Việt Nam

\*Tác giả liên hệ / Corresponding author: thuy@ich.vast.vn

(Nhận bài / Received: 29/06/2022; Sửa bài / Revised: 20/02/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 13/3/2023)

**Tóm tắt** - Bằng phương pháp sắc ký cột, bốn hợp chất (1 - 4) đã được phân lập từ phần trên mặt đất của cây Xương quạt *Dianella ensifolia* (L.) DC. thu tại Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng, Việt Nam. Cấu trúc của chúng là methyl  $\beta$ -orcinolcarboxylate (1), dianellose (2), 5,7-dihydroxy-4'-methoxyflavan (3) và amentoflavone (4) được xác định dựa trên các dữ liệu phổ khối phân giải cao (HR ESI MS), phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HSQC, HMBC) và so sánh với dữ liệu đã công bố. Trong đó, chất 1-2 thuộc nhóm chất thơm, chất 3 và 4 là flavonoid. Điều đáng chú ý, trước đây hai hợp chất flavonoid (3 và 4) chưa được tìm thấy trong loài *Dianella* khác. Ngoài ra việc phân lập chất 4 đánh dấu sự tồn tại của phân nhóm biflavone trong thành phần hóa học của chi *Dianella*, mà cho đến nay chưa được báo cáo.

**Từ khóa** - Xương quạt; *Dianella ensifolia* (L.) DC.; methyl  $\beta$ -orcinolcarboxylate; dianellose; biflavone; amentoflavone.

### 1. Đặt vấn đề

Loài Xương quạt (*Dianella ensifolia* (L.) DC., tên đồng nghĩa *Dianella nemorosa* Lam. Ex. Schiler f.), hay còn được gọi là dẻ quạt, xương quạt, hương bài là một loại cây thảo, thuộc họ lúa (Poaceae) sống lâu năm, mọc lên và phân bố bản địa ở Châu Á nhiệt đới [1]. Rễ Xương quạt có mùi thơm đặc trưng, được dùng làm nguyên liệu để sản xuất hương, nhang thấp. Rễ cây sau khi rửa sạch có thể nấu lấy nước gội đầu, giúp tóc mượt và thơm; tắm chữa được ghê lở và ngứa. Ngoài ra, có thể giã nát lá cây đắp lên chỗ bị mụn nhọt. Rễ cây có độc tính mạnh, được dùng làm thuốc diệt chuột. Ngoài ra, mùi của cây Xương quạt có thể đuổi được sâu bọ gián trong tủ quần áo, tủ sách hoặc xông khói để trừ côn trùng như gián, muỗi [2, 3]. Y học dân gian Ấn Độ dùng rễ cây chữa cảm, sốt, các bệnh tiêu hóa, gan và bệnh ngoài da [4, 5]. Theo công bố trên thế giới, các hợp chất flavonoid, propane, triterpenoid và aromatic là những thành phần hoá học chủ yếu của loài này [5-8]. Ở Việt Nam, Nguyễn Minh Trí và cộng sự đã báo cáo về thành phần tinh dầu từ rễ cây *D. ensifolia* thu hái ở tỉnh Thừa Thiên Huế [9]. Bài báo trước, nhóm tác giả đã công bố về việc phân lập, xác định cấu trúc hóa học

**Abstract** - By using column chromatography method, four compounds (1 - 4) were isolated from the aerial parts of *Dianella ensifolia* (L.) DC. collected in Da Lat, Lam Dong province, Vietnam. Their structures were determined as methyl  $\beta$ -orcinolcarboxylate (1), dianellose (2), 5,7-dihydroxy-4'-methoxyflavan (3), and amentoflavone (4) on the basis of spectroscopic data, including MS, NMR (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HSQC, HMBC) and comparison with those of the related published data. Among these, compounds 1 and 2 belong to the aromatic group while 3 and 4 are flavonoids. Notably, two flavonoids (3 and 4) have not been previously reported to occur in other *Dianella* species. In addition, the detection of compound 4 indicated the presence of a biflavone in the chemical constituents of the genus *Dianella*, which has not been reported to date.

**Key words** - *Dianella ensifolia* (L.) DC.; methyl  $\beta$ -orcinolcarboxylate; dianellose; biflavone; amentoflavone.

của bốn hợp chất phenolic mới và hoạt tính gây độc tế bào của chúng [10, 11]. Bài báo này trình bày việc phân lập và xác định cấu trúc của bốn hợp chất, trong đó có hai chất aromatic và hai chất flavonoid từ phần trên mặt đất của loài Xương quạt (*D. ensifolia*) thu tại thành phố Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng.

### 2. Nguyên liệu, thiết bị và phương pháp nghiên cứu

#### 2.1. Nguyên vật liệu

Mẫu Xương quạt được thu hái tại Tp. Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng vào tháng 5 năm 2017. Tên loài là *Dianella ensifolia* (L.) DC., do ông Trần Thái Vinh, Viện Nghiên cứu Khoa học Tây Nguyên xác định. Tiêu bản (số N17/05) được giữ tại Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội.

#### 2.2. Máy móc, thiết bị

Phổ khối lượng ESI MS được đo bằng thiết bị LC-MSD-Trap-SL. Phổ khối lượng phân giải cao (HR ESI MS) được đo bằng thiết bị FT ICR MS Varian. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) được đo bằng thiết bị BRUKER Avance 500 spectrometer. Tín hiệu của TMS ( $\delta$  H 0,0)

<sup>1</sup> Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam (Ba Thi Cham, Le Thi Hong Nhung, Nguyen Thi Thuy Linh, Trinh Thi Thuy)

<sup>2</sup> Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam (Ba Thi Cham, Nguyen Thi Thuy Linh, Trinh Thi Thuy)

<sup>3</sup> Hanoi University of Industry, Vietnam (Le Thi Hong Nhung)

<sup>4</sup> School of Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology, Vietnam (Vu Dinh Hoang)

và tín hiệu của dung môi được dùng làm nội chuẩn cho phổ  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$  77,0;  $\text{CD}_3\text{OD}$   $\delta$  49,0 và  $\text{DMSO}-d_6$   $\delta$  40,0 ppm). Chuỗi xung Bruker tiêu chuẩn ở nhiệt độ phòng được sử dụng cho phổ HSQC và HMBC.

### 2.3. Phương pháp nghiên cứu

Các chất sạch (1-4) được phân lập bằng phương pháp sắc ký cột: Silica gel 60, cỡ hạt 0,06-0,2 mm (Merck - Đức) được dùng cho cột đầu; Silica gel 60, cỡ hạt 40-63  $\mu\text{m}$  (Merck - Đức), với các hệ dung môi thích hợp; Sắc ký lọc gel Sephadex LH-20 (Sigma-Aldrich, Mỹ) và chất ngược pha RP-18 (Merck - Đức) được dùng cho các cột tiếp theo. Kiểm tra độ sạch của chất trong quá trình phân lập bằng sắc ký lớp mỏng TLC silica gel 60F<sub>254</sub> (Merck - Đức)

Xác định cấu trúc của các chất phân lập được bằng các phương pháp phổ khối (ESI MS, HR ESI MS), phổ NMR một chiều ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$  NMR) và hai chiều (HSQC, HMBC).

### 2.4. Chiết xuất, phân lập, tinh chế các hợp chất

Bột mẫu của phần trên mặt đất bao gồm thân, cành láoài Xương quạt (3 kg), được ngâm chiết với ethanol 90% (4 lần x 10L), mỗi lần 24h, ở nhiệt độ phòng. Lọc lấy dịch chiết và cất loại dung môi dưới áp suất thấp thu được cặn chiết ethanol. Cặn chiết này được phân bố đều trong  $\text{H}_2\text{O}$  (2,5 L) và chiết lần lượt với *n*-hexan, dichloroform ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), ethyl acetate (EtOAc) và *n*-butanol. Cất loại dung môi thu được các cặn chiết tương ứng *n*-hexane (DH) (19,0g), dichloroform (DC46,0g), EtOAc (DE9,0g) và *n*-butanol (DB62,0g).

Cặn chiết dichloromethane (DC) được phân tách trên cột sắc ký silica gel, với hệ dung môi rửa giải gradient *n*-hexan-dichloromethane thu được 10 phân đoạn (DC1-DC10). Phân đoạn DC4 (2,1g) được tinh chế trên cột sắc ký silica gel, với hệ dung môi *n*-hexane-EtOAc-MeOH (16:2:1) thu được 10 phân đoạn nhỏ (DC4.1-DC4.10). Tinh chế phân đoạn DC4.10 trên cột sephadex với dung môi rửa giải là methanol thu được chất 1 (10mg).

Tiến hành sắc ký cặn chiết *n*-butanol (DB) trên cột silica gel, với hệ dung môi gradient  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH (95:5 - 70:30) thu được 7 phân đoạn (DB1-DB7). Tinh chế phân đoạn DB1 (3,1g) lần lượt trên cột DIAION HP20, MeOH- $\text{H}_2\text{O}$  (1:1-10:1), sephadex LH-20 (MeOH) và chất ngược pha RP18 (MeOH- $\text{H}_2\text{O}$ , 1:1) thu được chất 2 (10 mg).

Chạy sắc ký cặn chiết ethyl acetate (DE) trên cột silica gel, với hệ dung môi gradient *n*-hexan-ethyl acetate thu được 6 phân đoạn (DE1-DE6). Hợp chất 3 (7mg) được tách ra phân đoạn DE6 (347 mg) lần lượt trên cột silica gel, dung môi *n*-hexane-EtOAc-MeOH (50:30:2) và sephadex LH-20 (MeOH). Tinh chế phân đoạn DE2 (3,2 g) lần lượt trên cột silica gel, dung môi  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH (95:5 - 85:15) và sephadex LH-20 với dung môi MeOH thu được chất 4 (18 mg).

**Methyl  $\beta$ -orcinolcarboxylate (1):** Phổ khối ESI MS  $m/z$ : 197,09  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), 6,23 (1H, s, H-5), 2,02 (3H, s, Me-3), 2,44 (3H, s,  $\text{CH}_3$ -6), 3,91 (3H, s, O- $\text{CH}_3$ -3).  $^{13}\text{C}$ NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ (ppm): 105,5 (C-1), 161,5 (C-2), 109,9 (C-3), 164,2 (C-4), 111,6 (C-5), 140,9 (C-6), 7,9 (3- $\text{CH}_3$ ), 24,3 (6- $\text{CH}_3$ ), 52,0 (3-O $\text{CH}_3$ ), 174,0 (C=O).

**Dianellose (2):** Phổ khối ESI MS (ion dương):  $m/z$

511,18  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Phổ  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$  NMR: Bảng 1

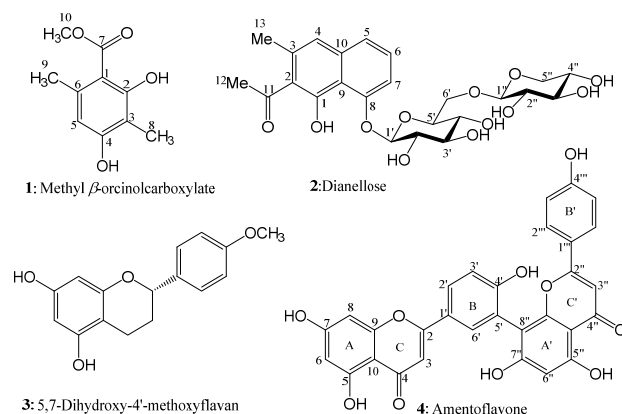
**5,7-Dihydroxy-4'-methoxyflavan (3):** Phổ khối ESI MS (ion dương):  $m/z$  273,08  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Phổ  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$  NMR: Bảng 1.

**Amentoflavone (4):** Phổ khối HR ESI MS (ion dương):  $m/z$  539,0928  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (tính toán cho công thức  $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{O}_{10}$ , 539,0978). Phổ  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$  NMR: Bảng 1

### 3. Kết quả và thảo luận

Sử dụng sắc ký cột kết hợp với sắc ký bản mỏng điều chế, rửa giải bằng các hệ dung môi thích hợp, đã phân lập được 4 hợp chất 1-4 từ các cặn chiết.

Phổ  $^1\text{H}$  NMR của chất 1 khá đơn giản, chỉ có một proton thơm ( $\delta_{\text{H}}$  6,23) và 3 methyl singlet ( $\delta_{\text{H}}$  2,02; 2,44 và 3,91). Phổ  $^{13}\text{C}$  NMR có tín hiệu của 10 carbon (6 x Cq, 1 x CH, 3 x  $\text{CH}_3$ ) trong đó một nhóm carbonyl ( $\delta_{\text{C}}$  174,0). Tương tác xa của tín hiệu methyl ở  $\delta_{\text{H}}$  2,02 (3H, s) với C-3, C-2 và  $\delta_{\text{H}}$  2,44 (3H, s) với C-8, C-1, C-5, C-6 trong phổ HMBC cho thấy hai nhóm methyl gắn với vòng thơm ở C-3 và C-6. Proton của nhóm methoxy ( $\delta_{\text{H}}$  3,91, s, 3H) có tương tác với C-7 và H-5 ( $\delta_{\text{H}}$  6,23) với C-1, C-3, C-9 cho phép khẳng định các nhóm thế còn lại. Kết hợp các dữ liệu phổ  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$  NMR và pic ion tại  $m/z$  197,09  $[\text{M}+\text{H}]^+$  trong phổ khối ESI MS (ion dương), xác định công thức phân tử của chất 1 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ). Kết hợp dữ liệu phổ MS,  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$ -NMR đã xác định được cấu trúc của chất 1 là methyl  $\beta$ -orcinolcarboxylate [12].



**Hình 1.** Cấu trúc của chất 1- 4 phân lập từ loài *Dianella ensifolia*

Kết hợp số liệu phổ  $^{13}\text{C}$  NMR và phổ HSQC cho thấy chất 2 có tín hiệu của 24 carbon, bao gồm 7 carbon bậc 4 (Cq). Trong đó, có một carbon của nhóm xeton tại  $\delta_{\text{C}}$  208,3 và 6 carbon vòng thơm; 13 nhóm methine (CH); 2 nhóm methylen ( $\text{CH}_2$ ) và 2 nhóm methyl ( $\text{CH}_3$ ). Kết hợp phổ  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$  NMR cho thấy chất này có 4 nhóm methin vòng thơm tại  $\delta_{\text{H}}$  7,43 (1H, m, H-5), 7,42 (1H, m, H-6), 7,41 (1H, m, H-7) và 7,17 (1H, s, H-4). Công thức phân tử của chất 2 là  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$  được xác định qua dữ liệu phổ khối ESI MS ( $m/z$  511,08  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) kết hợp với các dữ liệu phổ  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$  NMR. Nhóm methyl gắn với vòng thơm tại  $\delta_{\text{H}}$  2,33 (3H, s, H-13)/  $\delta_{\text{C}}$  19,9 và một nhóm keton ( $\delta_{\text{C}}$  208,3) liên kết với nhóm methyl ( $\delta_{\text{H}}$  2,62, H-12)/  $\delta_{\text{C}}$  32,4. Tín hiệu tại  $\delta_{\text{C}}$  152,8 là carbon vòng thơm liên kết trực tiếp với nhóm hydroxy (C-1). Phần aglycon của chất 2 được so sánh với giá trị phổ  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$  NMR của hợp chất dianellin. Dianellose và dianellin chỉ khác nhau ở phần đường (glycon). Chất dianellin gồm

một đường  $\beta$ -D-glucopyranose và một đường  $\alpha$ -L-rhamnopyranose, trong khi chất dianellose (**2**) gồm một đường  $\beta$ -D-xylopyranose gắn với đường  $\beta$ -D-glucopyranose được xác định qua các tín hiệu đặc trưng trong phổ  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$  NMR (Bảng 1). Bằng các dữ liệu phổ  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$  NMR và so sánh với dữ liệu phổ đã công bố, cấu trúc của hợp chất **2** được xác định là dianellose [13]. Chất này đã được tìm thấy từ loài *Dianella callicarpam*, nhưng đây là lần đầu nó được phân lập từ loài Xương quạt (*D. ensifolia*) [13].

**Bảng 1.** Số liệu phổ  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$  NMR của chất 2-4 [500/125MHz,  $\delta$ (ppm) J (Hz)]

C	2		C	3		4	
	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ (mult., J=Hz)	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$		$\delta_{\text{H}}^{\text{c}}$ (mult., J=Hz)	$\delta_{\text{C}}^{\text{c}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ (mult., J=Hz)	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$
1	-	152,8	2	4,88 dt (2,0; 5,0)	77,6	-	164,0
2	-	126,1	3	2,15 m; 1,99 m	29,5	6,80 s	102,6
3	-	134,6	4	2,80 m, 2,66 m	19,8	-	181,7
4	7,22 s	121,0	5	-	154,5*	-	161,4
5	7,46 m	123,9	6	6,14 d (2,0)	92,0	6,17 d (1,5)	98,8
6	7,43m	128,8	7	-	154,1*	-	163,4
7	7,42 m	112,2	8	6,14 d (2,0)	92,0	6,41 d (1,5)	94,0
8	-	156,0	9	-	155,1	-	157,3
9	-	114,9	10	-	104,2	-	103,6
10	-	138,1	1'	-	133,8	-	120,0
11	-	208,3	2'	7,32 d (9,0)	127,4	8,07 d (2,5)	131,3
12	2,53 s	32,4	3'	6,91 dd (2,0; 9,0)	113,9	-	121,0
13	2,26 s	19,9	4'	-	159,3	-	160,8
1'	5,04 (d, 9,5)	104,2	5'	6,91 dd (2,0; 9,0)	113,9	7,07 d (9,0)	117,1
2'	3,39 m	75,0	6'	7,32 d (9,0)	127,4	7,96 dd (2,5; 8,5)	127,4
3'	3,10 m	78,1	2''	-	-	-	163,9
4'	3,20 m	71,4	3''	-	-	6,74 s	102,5
5'	3,33 m	77,9	4''	-	-	-	181,9
6'a	4,04 (d, 10,5)	70,0	5''	-	-	-	160,4
6'b	3,60 m	-	6''	-	-	6,29 s	99,0
1''	4,24 (d, 7,5)	105,5	7''	-	-	-	161,0
2''	3,01 m	75,0	8''	-	-	-	104,8
3''	3,63 m	77,7	9''	-	-	-	154,8
4''	3,27 m	71,2	10''	-	-	-	103,0
5'a	2,98 m	66,9	1'''	-	-	-	121,5
5'b	3,68 (dd, 5,0; 11,0)	-	2'''	-	-	7,59 (d, 8,5)	128,1
-	-	-	3'''	-	-	6,67 (d, 8,5)	115,7
-	-	-	4'''	-	-	-	161,0
-	-	-	5'''	-	-	6,67 (d, 8,5)	115,7
-	-	-	6'''	-	-	7,59 (d, 8,5)	128,1
-	-	-	5-OH	8,17 s	-	12,99 s	-
-	-	-	7-OH	-	-	13,11	-
-	-	-	OCH <sub>3</sub>	3,81 s	56,1	-	-

<sup>a</sup>Đo trong DMSO-d<sub>6</sub>; <sup>b</sup>Đo trong CD<sub>3</sub>OD; <sup>c</sup>Đo trong CDCl<sub>3</sub>

\* Tín hiệu có thể trao đổi trong cùng một cốt

Phổ  $^{13}\text{C}$  NMR của chất **3** có tín hiệu của 16 carbon (6 x Cq, 7 x CH trong đó 1 nhóm CH-OH; 2 x CH<sub>2</sub>, 1 x CH<sub>3</sub>), gợi ý cho thấy, chất này có thể là một flavan. Điều này được khẳng định qua cặp tín hiệu đặc trưng cho proton thơm ở  $\delta$  6,14 (2 H, d, J = 2,0 Hz), 7,73 (2H, d, J = 9,0 Hz) và 6,91 (2H, dd, J = 9,0; 2,0 Hz) được gán cho các vòng A và B tương ứng (Bảng 1). Phổ NMR có tín hiệu của một nhóm methoxy thơm ( $\delta_{\text{H}}$  3,81/ $\delta_{\text{C}}$  56,1). Các tín hiệu proton của vòng C xuất hiện ở  $\delta_{\text{H}}$  4,88 (1H, dt, J = 10,0; 2,0 Hz, H-2); 2,15 và 1,99 (mỗi tín hiệu 1H, m, 3eq, và H-3ax) và 2,80 và 2,66 (2H, m, H-4). Các proton này gắn với carbon ở  $\delta_{\text{C}}$  77,6 (C-2), 29,5 (C-3) và 19,8 (C-4) được xác định qua phổ HSQC. Kết hợp dữ liệu phổ  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$  NMR và HSQC và pic ion giả phân tử ở m/z 273,08 [M+H]<sup>+</sup> ở phổ khối ESI MS, xác định được công thức phân tử của chất **3** là C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Dữ liệu phổ trên phù hợp với phổ của 5,7-dihydroxy-4'-methoxyflavan [14]. Kết hợp dữ liệu phổ phân tích ở trên đã xác định được cấu trúc của **3** là 5,7-dihydroxy-4'-methoxyflavan.

Phổ  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$  NMR của chất **4** có tín hiệu của 12 nhóm methine gắn với nối đôi, 16 carbon không gắn hydro (Cq) trong đó có 2 nhóm carbonyl ( $\delta_{\text{C}}$  181,7 và 181,9) và 6 carbon gắn trực tiếp với oxy (C – OH) ở phía trường thấp. Phổ khối HR ESI MS (ion dương) của chất **4** có pic ion giả phân tử ở m/z 539,0928 [M+H]<sup>+</sup> (tính toán cho công thức C<sub>30</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>, 539,0978). Kết hợp dữ liệu phổ MS,  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$  NMR và HSQC, xác định được công thức phân tử là C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>, gợi ý chất này là một biflavone. Sự có mặt của 12 nhóm CH vòng thơm và 2 nhóm carbonyl liên hợp cho thấy hai đơn vị flavon gắn với nhau qua liên kết C-C. Cặp doublet ở  $\delta_{\text{H}}$  6,17 (d, J=1,5Hz) và 6,41 (d, J=1,5Hz) cho thấy vòng A có 2 proton thơm ở vị trí meta với nhau (H-6 và H-8), trong khi vòng A' chỉ có 1 proton ở  $\delta_{\text{H}}$  6,29. Ba proton thơm ở vòng B có hằng số tương tác dạng ABX tại  $\delta_{\text{H}}$  7,07 (1H, d, J=9,0Hz, H-5'); 7,96 (1H, dd, J=2,5 và 8,5Hz, H-6') và 8,07 (1H, d, J=2,5Hz, H-2'). Cặp proton thơm đối xứng với nhau từng đôi một tại  $\delta_{\text{H}}$  6,67 (2H, d, J=8,5Hz, H-3'/H-5') và  $\delta_{\text{H}}$  7,59 (2H, d, J=8,5Hz, H-2'/H-6') cho thấy vòng B' có nhóm thế ở vị trí para. Phổ  $^{13}\text{C}$  NMR và HSQC khẳng định thêm qua tín hiệu có cường độ lớn gấp đôi tại  $\delta_{\text{C}}$  128,1 (C-2'''/C-6''') và 115,7 (C-3'''/C-5''') (Bảng 1). Tương tác giữa H-2' ( $\delta_{\text{H}}$  8,07) và C-8'' ( $\delta_{\text{C}}$  104,8) ở phổ HMBC cho thấy hai flavone gắn với nhau qua liên kết C-C (C3' – C8'').

Kết hợp dữ liệu phổ MS,  $^1\text{H}$  và  $^{13}\text{C}$ -NMR phân tích ở trên và so sánh với phổ của amentoflavone ở từng vị trí tương ứng, đã xác định cấu trúc của chất **4** chính là amentoflavone [15]. Chất này là một biflavone có nhiều hoạt tính tốt như: Kháng khuẩn, kháng nấm, chống vi rút, chống trầm cảm, chống viêm, chống oxy hóa, chống loét, giảm đau, phóng xạ và hoạt tính gây độc tế bào [16].

#### 4. Kết luận

Bốn hợp chất methyl  $\beta$ -orcinolcarboxylate (**1**), dianellose (**2**), 5,7-dihydroxy-4'-methoxyflavane (**3**) và amentoflavone (**4**) được phân lập và xác định cấu trúc từ loài Xương quạt (*Dianella ensifolia*) thu hái tại tỉnh Lâm Đồng. Các chất này thuộc nhóm chất thơm (**1**, **2**) và flavonoid (**3**, **4**), là hai nhóm chất đặc trưng của chi *Dianella*.

**Lời cảm ơn:** Công trình này được hỗ trợ một phần kinh phí từ Viện Hóa học (VHH.2023.11). Nguyễn Thị Thủy Linh cảm ơn Vingroup đã hỗ trợ theo chương trình học bổng thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đội mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn, mã số VINIF.2022.TS.065.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. D. Moi and D. D. Huyen, *Southeast Asian plant resources*. Hanoi Agricultural Publishing House, 2005, pp. 42 – 46.
- [2] V. V. Chi, *Dictionary of Vietnamese medicinal plants vol. 1*, Medical Publishing House One Member Company Limited, 2011, pp. 595.
- [3] V. X. Phuong *Flora of Vietnam, Youth publishing house, vol. 2*, Science & Technics Publishing House, 2000, pp. 512.
- [4] T. Mammone *et al.*, “Modification of skin discoloration by a topical treatment containing an extract of *Dianella ensifolia*: A potent antioxidant”, *J. Cosmet. Dermatol.*, vol. 9, no. 2, pp. 89-95, 2010.
- [5] V. Lojanapiwatha, K. Chancharoen, K. Sakarin, and P. Wiriyachitra, “Chemical constituents of *Dianella ensifolia* Redoute”, *J. Sci. Soc Thailand*, vol. 8, pp. 5-102, 1982.
- [6] R. Randrianasolo *et al.*, “A new dihydronapthaquinone from *Dianella ensifolia* L. Redoute”, *J. Pharmacogn. Phytochem.*, vol. 3, no. 6, pp. 140-144, 2015.
- [7] B. Tang, Z. Chen, J. Sun, S. M. Lee, and J. Lu, “Phytochemical and chemotaxonomic study on *Dianella ensifolia* (L.) DC.”, *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 72, pp. 12-14, 2017.
- [8] B. Tang *et al.*, “Two new flavans from the roots of *Dianella ensifolia* (L.) DC.”, *Nat. Prod. Res.*, vol. 31, no. 13, pp. 1561-1565, 2017.
- [9] N. M. Tri, N. V. Thang, and T. V. Hung. “Study on chemical constituents of essential oils from the rhizomes of *dianella ensifolia* in Thua Thien Hue”, *Journal of Science of Lac Hong University*, Special issue, pp. 146-148, 2017.
- [10] L. T. H. Nhung *et al.*, “New phenolics from *Dianella ensifolia*”, *Nat. Prod. Res.*, vol. 33, pp. 3063-3070, 2019.
- [11] B. T. Cham *et al.*, “Cytotoxic activity of new phenolics from *Dianella ensifolia* (L.) DC”, *Journal of Science & Technology (Hanoi University of Industry)*, vol. 57 – Special, pp. 123-125, 2021.
- [12] H. Yusof, H. Azahar, L. B. Din, and N. Ibrahim, “Chemical constituents of the Lichens *Cladonia multiformis* and *Cryptothecia* sp.”, *Malaysian J. Anal. Sci.* vol. 19, no. 5, pp. 930-934, 2015.
- [13] D. A. Dias, C. A. Silva, and S. Urban, “Naphthalene aglycones and glycosides from the Australian medicinal plant, *Dianella callicarpam*”, *Planta Med.*, vol. 75, pp. 1442-1447, 2009.
- [14] V. Pathak *et al.*, “Antiandrogenic phenolic constituents from *Dalbergia cochinchinensis*”, *Phytochemistry*, vol. 46, no. 7, pp. 1219-1223, 1997.
- [15] Y. Jing, G. Zhang, E. Ma, H. Zhang, J. Guan, and J. He, “Amentoflavone and the extracts from *Selaginella tamariscina* and their anticancer activity”, *Asian J. Tradit. Med.*, vol. 5, no. 6, pp. 226-229, 2010.
- [16] G. Dora and J. M. Edwards, “Taxonomic status of *Lanaria lanata* and isolation of a novel biflavone”, *J. Nat. Prod.*, vol. 54, no. 3, pp. 796-801, 1991.