



HỘI KHOA HỌC KỸ THUẬT PHÂN TÍCH HÓA, LÝ VÀ SINH HỌC VIỆT NAM
VIETNAM ANALYTICAL SCIENCES SOCIETY

ISSN - 0868 - 3224

Tạp chí
PHÂN TÍCH
HÓA , LÝ VÀ SINH HỌC
Journal of Analytical Sciences

T - 26

Số 4B

2021

HA NOI

- 9 Nghiên cứu sự tích lũy một số kim loại nặng trong loài hến (*corbicula sp.*) và trầm tích sông Mã đoạn chảy qua tỉnh Thanh Hóa 51
Accumulation of heavy metals in *corbicula sp.* and Ma river sediment flowing through Thanh Hoa province
Bùi Thị Thu
- 10 Sử dụng mô hình DNDC tính toán phát thải N₂O từ đất trồng cây trồng cạn hàng năm tại vùng đồng bằng sông Hồng 58
Application of DNDC model for calculating N₂O emissions from annual upland crops in red river delta
Bùi Thị Thu Trang, Mai Văn Trinh, Đinh Thái Hưng
- 11 Đánh giá sự tích lũy và rủi ro sinh thái một số kim loại nặng tại sông Chu đoạn chảy qua tỉnh Thanh Hóa 66
Accumulation and ecological risk assessment of some heavy metals in Chu river flowing through Thanh Hoa province
Trịnh Kim Yến, Bùi Thị Thu
- 12 Nghiên cứu phân lập catechin, epicatechin và kết quả hoạt tính kháng oxy hóa từ chè cám - phụ phẩm của quá trình chế biến chè xanh Thái Nguyên 74
Research on the isolation of catechins, epicatechins and the antioxy dant activities from tea chips – by-products of the Thai Nguyen green tea manufacturing process
Nguyễn Thị Thanh Hương, Mai Thanh Nga, Phạm Thị Hà Thanh
- 13 Khảo sát tác dụng chống oxy hoá của cao chiết lá mật gấu nam 79
Antioxidant properties of extracts from bitter leaf (*vernonia amygdalina L.*)
Phạm Văn Vĩ, Thái Thị Cẩm, Trần Quang Đệ
- 14 Các hợp chất triterpenoid phân lập từ rễ cây Cát Sâm (*milletia speciosa*) ở Việt Nam 83
Triterpenoid compounds from the roots of *milletia speciosa* in Viet nam
Nguyễn Thị Hương, Trần Trung Hiếu, Đào Thị Thanh Xuân, Lê Thị Mỹ Châu, Nguyễn Bá Thanh, Nguyễn Ngọc Tuấn, Trần Đình Thắng
- 15 Các hợp chất limonoid và terpenoid từ vỏ cây Xoan Đào (*Melia dubia cav.*) ở Việt Nam 88
Limonoid and terpenoid compounds from *melia dubia cav.* in Nghe An
Trần Trung Hiếu, Đậu Xuân Đức, Hoàng Văn Trung, Đặng Ngọc Quang, Nguyễn Ngọc Tuấn, Trần Đình Thắng
- 16 Cấu trúc bậc bốn và cấu trúc các domain của groEl từ vi khuẩn *xanthomonas oryzae pv. Oryzae* 93
Quaternary and domain architecture of the chaperonin groEl from *xanthomonas oryzae pv. Oryzae*
Trần Thị Huyền, Hà Phương Trang, Nguyễn Thị Kim Anh, Nguyễn Ngọc Tuấn, Trần Đình Thắng, Kang Lin-woo
- 17 Đánh giá khả năng hấp thụ bức xạ của thành phần cacbon nâu trong bụi PM2.5 100
Light absorbtion properties of brown carbon in PM2.5 in Hanoi
Văn Diệu Anh, Lý Bích Thủy, Lê Doãn Thục Anh
- 18 Phân tích hàm lượng Cu, Pb, Cd và Zn trong đất ở khu vực mỏ chì kẽm làng Hích, tỉnh Thái Nguyên bằng phương pháp ICP-MS 105
Analyzing the content of Cu, Pb, Cd, AND Zn in soil in the PB/ZN mining zone, Hich village, Thai Nguyen province by using ICP-MS method
Vương Trường Xuân, Phan Thanh Phương, Dương Thị Tú Anh, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Ngọc Tùng
- 19 Ứng dụng phương pháp lấy mẫu thụ động: tính hệ số thu mẫu để phân tích PAHs trong pha khí tại Hà Nội 110
Application of passive air sampler: estimate of sampling rates for PAHs in gas phase in Hanoi
Vũ Thị Vui, Phan Quang Thăng, Vũ Văn Tú, Trần Văn Cường, Vương Trần Quang, Lê Thị Linh, Nguyễn Thị Phố, Hoàng Thị Chung

CÁC HỢP CHẤT TRITERPENOID PHÂN LẬP TỪ RỄ CÂY CÁT SÂM (*Millettia speciosa*) Ở VIỆT NAM

Đến tòa soạn 13-9-2021

Nguyễn Thị Hương, Trần Trung Hiếu

Viện Sư phạm Tự nhiên, Trường Đại học Vinh, Nghệ An

Đào Thị Thanh Xuân, Lê Thị Mỹ Châu

Viện Công nghệ Hóa, Sinh và Môi trường, Trường Đại học Vinh, Nghệ An

Nguyễn Bá Thanh, Nguyễn Ngọc Tuấn, Trần Đình Thắng

Viện Công nghệ Sinh học & Thực phẩm, Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh

SUMMARY

TRITERPENOID COMPOUNDS FROM THE ROOTS OF *Millettia speciosa* IN VIET NAM

Three triterpenoid compounds, friedelin (1), 3-acetoxy-oleanan-18-en-28-oic acid (3-acetyl morolic acid) (2) and betulinic acid (3) were isolated from the roots of *Millettia speciosa*. The chemical structures of four compounds were elucidated by the analysis of NMR and MS spectroscopic, as well as in comparison with the data reported in literature.

Keyword: *Millettia speciosa*, triterpenoid, friedelane, oleanane, dammar-24-en, lupane.

1. MỞ ĐẦU

Cát sâm (còn được gọi là sâm nam, sâm sán,...) có tên khoa học là *Millettia speciosa*, thuộc họ Đậu (Fabaceae) là một họ thực vật trong bộ Đậu. Cát sâm có thân dây leo thân gỗ dài khoảng 5 – 6 mét phân bố rộng khắp ở vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới [1]. Ở Việt Nam, cây cát sâm mọc rải rác ở các tỉnh vùng núi thấp và trung du như Nghệ An, Thanh Hóa, Ninh Bình, Bắc Ninh, Phú Thọ...[2] Trong y học cổ truyền, cát sâm được coi là một loài cây thuốc quý. Rễ cây cát sâm được sử dụng để điều trị đau tê cổ tay, đau gối hoặc các khớp khác, điều hòa kinh nguyệt [3]. Cát sâm cũng được sử dụng như một bài thuốc dân gian để ngăn ngừa và điều trị các bệnh như viêm gan, viêm khớp, chóng ho, chóng hen suyễn, long đờm, tăng cường khả năng miễn dịch [4,5]. Các nghiên cứu trên thế giới cho thấy thành phần hóa học của cây cát sâm gồm các hợp

chất alkaloid [6], flavonoid [7,8], coumarin [9] triterpenoid và steroid [7,10]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả phân lập và xác định cấu trúc của 4 hợp chất triterpenoid có trong dịch chiết methanol của rễ cây cát sâm (*Millettia speciosa*) thu hái ở tỉnh Nghệ An, Việt Nam.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị

Sắc ký lớp mỏng được thực hiện trên bản mỏng TLC chất liệu nhôm được tráng sẵn silica gel 60 F245 của hãng Merck, các chất được phát hiện bằng cách nhúng bản mỏng vào dung dịch H₂SO₄ 5% sau đó gia nhiệt cho đến khi hiện màu. Sắc ký cột hồ được tiến hành với chất hấp phụ là silica gel 60 (0.063-0.200 mm) và gel RP-18 của hãng Merck. Sắc ký lỏng điều chế được thực hiện trên máy Agilent PrepStar-218 và cột ZORBAX SB-C18 (5μm, 21.2 x 100 mm). Điểm nóng chảy

đo trên máy Kofler micro-hotstage. Phổ khối ESI-MS đo trên máy Agilent LC/MS-6420. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR đo trên máy Bruker Avance 500 MHz với chất nội chuẩn là TMS (Tetramethylsilane).

2.2. Hóa chất

Các dung môi dùng trong chiết xuất, phân lập như methanol (MeOH), chloroform (CHCl₃), ethyl acetate (EtOAc), butanol (BuOH) đều đạt tiêu chuẩn công nghiệp và được chưng cất lại trước khi dùng. Dung môi dùng cho phân tích methanol (Merck, Đức), acetonitrile (Merck, Đức), nước cất, acid formic (Merck). Sắc ký cột (CC) sử dụng silica gel (Kieselgel 60, 70-230 mesh và 20-400 mesh, Merck), Sắc ký lớp mỏng (TLC) sử dụng bản mỏng nhôm tráng sẵn silica gel 60 F254(1.05554, Merck). Phát hiện chất bằng đèn tử ngoại ở hai bước sóng 254 nm và 365 nm hoặc dùng thuốc thử hơi I₂.

2.3. Nguyên liệu thực vật

Rễ cây cát sâm (*Milletia speciosa*) được thu hái ở vườn quốc gia Pù Mát, tỉnh Nghệ An vào tháng 10 năm 2019 và được định danh bởi TS. Nguyễn Quốc Bình, Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mẫu vật (ký hiệu MS-1019-DHV) hiện đang được bảo quản và lưu giữ tại phòng Hóa học các hợp chất tự nhiên - Trung tâm Thực hành thí nghiệm - Trường Đại học Vinh.

2.4. Mẫu phân tích

Rễ cây cát sâm được sấy khô bằng thiết bị sấy (4,5 kg) sau đó đem nghiền nhỏ và ngâm chiết với MeOH (10L × 3 lần) trong thiết bị chiết siêu âm có gia nhiệt ở 60°C. Dịch tổng được cho vào máy cô quay chân không thu hồi dung môi dưới áp suất giảm, thu được 610,0 g cao tổng. Hòa tan cao tổng bằng nước, sau đó lần lượt chiết lỏng-lỏng với các dung môi hexane, EtOAc, butanol; cất loại bỏ dung môi dưới áp suất thấp thu được các cao chiết tương ứng: cao hexane (85,0 g), cao EtOAc (195,0 g), cao butanol (155,5 g). Cao EtOAc được sắc ký cột (150cm × 10cm) với pha tĩnh là silica gel 60 (0.063-0.200 mm), pha động là hỗn hợp CHCl₃:MeOH (tỉ lệ từ 80:0 đến 5:1) thu được 9 phân đoạn (E1-E9). Phân đoạn E3 (20,6 g)

được tách trên cột pha thường, rửa giải bằng hỗn hợp gradient hexane:axeton (tỉ lệ từ 20:1 đến 1:1) thu được hợp chất 1 có khối lượng 12,8 mg. Phân đoạn E7 (18,3 g) tiếp tục phân tách bằng cột pha thường, rửa giải bằng CH₂Cl₂:MeOH:H₂O (tỉ lệ 15:2:1; v/v) thu được hợp chất 2 có khối lượng 14,2 mg. Cao butanol được sắc ký cột (150cm × 10cm) pha tĩnh là silica gel 60 (0.063-0.200 mm), pha động là hỗn hợp CHCl₃:MeOH:H₂O (tỉ lệ 20:2:0,1; v/v) thu được 6 phân đoạn (B1-B6). Phân đoạn B5 (12,6 g) được phân tách trên cột pha đảo RP-18, rửa giải bằng hỗn hợp MeOH:H₂O (tỉ lệ 45:55; v/v) thu được hợp chất 3 có khối lượng 8,7 mg.

Friedelin (1): Chất bột màu trắng; đ.n.c: 261 - 262°C; ESI-MS *m/z*: 427 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H (ppm): 2,39 (1H, *dd*, *J* = 5,0; 3,5 Hz, H-2), 2,29 (1H, *m*, H-2), 2,25 (1H, *q*, *J* = 7,0 Hz, H-4), 1,96 (1H, *m*, H-1), 1,76 (1H, *m*, H-6), 1,68 (1H, *m*, H-1), 1,60-1,55 (2H, *m*, H-16/18), 1,54-1,50 (4H, *m*, H-10/15/21/22), 1,48 (1H, *m*, H-7), 1,45 (2H, *m*, H-11/21), 1,42-1,35 (6H, *m*, H-7/8/12/16/19), 1,29 (2H, *m*, H-6/11), 1,26 (1H, *m*, H-15), 1,21 (1H, *m*, H-19), 1,18 (3H, *s*, H-28), 1,05 (3H, *s*, H-27), 1,01 (3H, *s*, H-26), 1,00 (3H, *s*, H-30), 0,95 (3H, *s*, H-29), 0,94 (1H, *m*, H-22), 0,88 (3H, *d*, *J* = 6,5 Hz, H-23), 0,87 (3H, *s*, H-25), 0,73 (3H, *s*, H-24); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ_C (ppm): 213,2 (C-3), 59,5 (C-10), 58,3 (C-4), 53,1 (C-8), 42,8 (C-18), 42,2 (C-5), 41,5 (C-2), 41,3 (C-6), 39,7 (C-13), 39,3 (C-22), 38,3 (C-14), 37,5 (C-9), 36,0 (C-16), 35,7 (C-11), 35,4 (C-19), 35,0 (C-29), 32,8 (C-21), 32,5 (C-15), 32,1 (C-28), 31,8 (C-30), 30,5 (C-12), 30,0 (C-17), 28,2 (C-20), 22,3 (C-1), 20,3 (C-26), 18,7 (C-27), 18,3 (C-7), 18,0 (C-25), 14,7 (C-24), 6,8 (C-23).

3-acetyl morolic acid (2): Chất bột màu trắng; đ.n.c: 373 - 374°C; ESI-MS *m/z*: 497 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H (ppm): 5,18 (1H, *s*, H-19), 4,48 (1H, *dd*, *J* = 11,0; 6,0 Hz, H-3), 2,20 (1H, *m*, H-13), 2,16 (1H, *dt*, *J* = 13,5; 3,0 Hz, H-22), 2,04 (3H, *s*, H-32), 1,99 (1H, *m*, H-22), 1,74 (1H, *dt*, *J* = 13,0; 3,0 Hz, H-1), 1,68-1,64 (5H, *m*, H-2/12/15/21), 1,55-

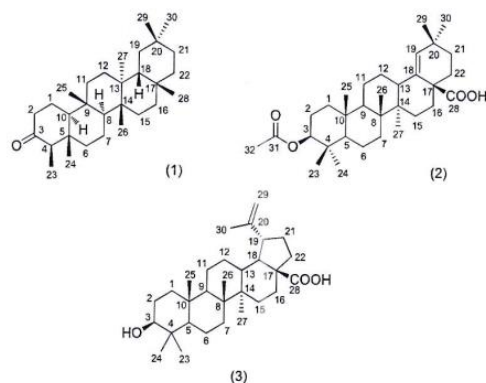
1,50 (2H, *m*, H-11/21), 1,48-1,35 (6H, *m*, H-6/7/16), 1,30 (4H, *m*, H-9/11/12/15), 1,03 (1H, *m*, H-1), 1,00 (3H, *s*, H-30), 0,99 (3H, *s*, H-26), 0,98 (3H, *s*, H-29), 0,89 (3H, *s*, H-25), 0,85 (3H, *s*, H-23), 0,84 (3H, *s*, H-24), 0,79 (1H, *m*, H-5), 0,77 (3H, *s*, H-27); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ_{C} (ppm): 180,9 (C-28), 171,1 (C-31), 136,7 (C-18), 133,3 (C-19), 80,9 (C-3), 55,6 (C-5), 51,1 (C-9), 48,0 (C-17), 42,6 (C-14), 41,4 (C-13), 40,7 (C-8), 38,6 (C-1), 37,8 (C-4), 37,2 (C-10), 34,5 (C-7), 33,5 (C-22), 33,4 (C-21), 33,3 (C-16), 32,1 (C-20), 30,4 (C-30), 29,4 (C-15), 29,1 (C-29), 27,9 (C-23), 26,0 (C-12), 23,7 (C-2), 21,3 (C-32), 20,9 (C-11), 18,1 (C-6), 16,7 (C-25), 16,5 (C-24), 16,0 (C-26), 14,9 (C-27).

Betulinic acid (3): Tinh thể không màu; đ.n.c: 315 - 317°C; ESI-MS m/z : 455 [M-H]⁻; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} (ppm): 4,73 (1H, *brs*, H-29a), 4,62 (1H, *brs*, H-29b), 4,07 (1H, *brs*, H-3), 3,04 (1H, *m*, H-19), 2,31 (1H, *m*, H-13), 2,24 (1H, *m*, H-22), 2,10 (1H, *m*, H-2), 1,95 (1H, *m*, H-21), 1,90 (1H, *m*, H-16), 1,86 (1H, *m*, H-2), 1,74 (1H, *m*, H-12), 1,72 (3H, *s*, H-30), 1,65 (1H, *dd*, $J = 11,5; 11,5$ Hz, H-18), 1,55 (2H, *m*, H-15), 1,50 - 1,44 (6H, *m*, H-1/6/7/9/11/16), 1,42 - 1,39 (5H, *m*, H-1/6/7/21/22), 1,27 - 1,23 (2H, *m*, H-5/11), 1,10 (1H, *m*, H-12), 1,03 (3H, *s*, H-24), 1,03 (3H, *s*, H-27), 0,99 (3H, *s*, H-26), 0,90 (6H, *s*, H-23/25); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} (ppm): 180,1 (C-28), 152,0 (C-20), 110,2 (C-29), 85,5 (C-3), 57,5 (C-17), 51,6 (C-9), 51,1 (C-5), 50,5 (C-18), 48,3 (C-19), 43,7 (C-8), 42,1 (C-14), 39,6 (C-13), 38,5 (C-10), 38,3 (C-4), 38,1 (C-16), 35,4 (C-7), 34,8 (C-1), 33,3 (C-22), 31,7 (C-21), 30,8 (C-15), 28,9 (C-24), 26,9 (C-12), 23,7 (C-2), 22,4 (C-23), 21,1 (C-11), 19,5 (C-30), 19,1 (C-6), 16,7 (C-25), 16,6 (C-26), 15,1 (C-27).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hợp chất **1** được phân lập dưới dạng chất bột màu trắng. Quan sát phổ khối lượng ESI-MS (positive) nhận thấy peak ion ở m/z 427 [M+H]⁺ cho phép xác định công thức phân tử của hợp chất **1** là $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$. Phân tích phổ $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT nhận thấy sự hiện diện của 30

nguyên tử carbon, trong đó có 8 nhóm CH_3 , 11 nhóm CH_2 , 4 nhóm CH và 7 nguyên tử carbon không liên kết trực tiếp với hydro. Phổ $^1\text{H-}^{13}\text{C-NMR}$ cho thấy 8 nhóm CH_3 bao gồm 7 tín hiệu singlet ở δ_{H} (ppm): 0,73 (H-24), 0,87 (H-25), 0,95 (H-29), 1,00 (H-30), 1,01 (H-26), 1,05 (H-27), 1,18 (H-28) và 1 tín hiệu doublet ở δ_{H} (ppm) 0,88 (*d*, $J = 6,5$ Hz, H-23), 1 nhóm carbonyl ở δ_{C} 213,2 ppm. Phân tích phổ 2 chiều HMBC cho thấy các tương tác giữa proton H-23 (δ_{H} 0,88) và C-3 (δ_{C} 213,2)/C-5 (δ_{C} 42,2), tương tác giữa H-24 (δ_{H} 0,73) và C-4 (δ_{C} 58,3)/C-5 (δ_{C} 42,2)/C-6 (δ_{C} 41,3), tương tác giữa H-25 (δ_{H} 0,87) và C-8 (δ_{C} 53,1)/C-11 (δ_{C} 35,7), tương tác giữa H-26 (δ_{H} 1,01) và C-8 (δ_{C} 53,1)/C-13 (δ_{C} 39,7)/C-15 (δ_{C} 32,5), tương tác giữa H-27 (δ_{H} 1,05) và C-12 (δ_{C} 30,5)/C-14 (δ_{C} 38,3), tương tác giữa H-28 (δ_{H} 1,18) và C-16 (δ_{C} 36,0)/C-18 (δ_{C} 42,8)/C-22 (δ_{C} 39,3), tương tác giữa H-29 (δ_{H} 0,95)/H-30 (δ_{H} 1,00) và C-19 (δ_{C} 35,4)/C-21 (δ_{C} 32,8). Dựa vào những phân tích ở trên, hợp chất **1** được xác định là triterpenoid có kiểu khung friedelane. So sánh tất cả các dữ liệu phổ với tài liệu tham khảo [11,12] hợp chất **1** được xác định là friedelin. Hợp chất này cho thấy khả năng ức chế sự di căn và xâm nhập của tế bào bạch cầu AML-196 ở con người [13].



Hợp chất **2** được phân lập dưới dạng chất bột màu trắng. Phổ khối lượng ESI-MS (negative) cho thấy peak ion ở m/z 497 [M-H]⁻ hoàn toàn phù hợp với công thức phân tử hợp chất là $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ và DEPT của hợp chất **2** cho thấy sự có mặt của 32 nguyên tử carbon bao gồm: 8 nhóm CH_3 , 10 nhóm CH_2 , 5 nhóm CH (trong đó có 1 nhóm CH gắn trực

tiếp với nguyên tử oxi (δ_C 80,9 ppm, C-3)), 1 carbon C-sp² (δ_C 133,3 ppm, C-19)) và 9 nguyên tử carbon không liên kết trực tiếp với hydro (trong đó có 2 nhóm C=O ở δ_C 180,9 ppm (C-28) và 171,1 ppm (C-31), 1 carbon C-sp² (δ_C 136,7 ppm, C-18)). Phổ ¹H-NMR cho thấy 8 nhóm CH₃ đều là các tín hiệu singlet xuất hiện ở δ_H (ppm): 2,04 (H-32), 0,99 (H-26), 0,98 (H-29), 0,89 (H-25), 0,85 (H-23), 0,84 (H-27), 1,18 (H-24), 0,77 (H-27). Tất cả các phân tích ở trên cho phép xác định hợp chất **2** là triterpenoid có kiểu khung oleanane. Dữ liệu phổ của hợp chất **2** gần giống với dữ liệu phổ của morolic acid [14], ngoại trừ sự xuất hiện thêm của 1 nhóm CH₃COO- thay thế cho nhóm -OH trong morolic acid. Các tương tác giữa proton H-32 (δ_H 2,04) và C-31 (δ_C 171,1), tương tác giữa proton H-3 (δ_H 4,48) và C-31 (δ_C 171,1) trong phổ 2 chiều HMBC cho phép khẳng định sự góp mặt của nhóm CH₃COO- gắn vào vị trí C-3. Từ các dữ liệu phổ đo được kết hợp với tài liệu tham khảo đã công bố [14], hợp chất **2** được xác định là 3-acetyl morolic acid.

Hợp chất **3** được phân lập dưới dạng tinh thể không màu. Phổ khối lượng ESI-MS (negative) nhận thấy peak ion ở m/z 455 [M-H]⁻ phù hợp với công thức phân tử của hợp chất **4** là C₃₀H₄₈O₃. Phân tích phổ ¹³C-NMR, DEPT cho thấy sự xuất hiện của 30 nguyên tử carbon, bao gồm 6 nhóm CH₃, 10 nhóm CH₂, 6 nhóm CH và 8 nguyên tử carbon không liên kết trực tiếp với hydro trong đó có 2 nguyên tử carbon olefinic C-29 (δ_C 110,2) và C-20 (δ_C 152,0), 1 nguyên tử carbon thuộc nhóm carboxylic C-28 (δ_C 180,14). Phổ ¹H-NMR cho thấy 6 tín hiệu singlet của 6 nhóm CH₃ ở δ_H (ppm): 1,72 (H-30), 1,03 (H-24), 1,03 (H-27), 0,99 (H-26), 0,90 (H-23/25) và hai tín hiệu proton olefin ở vùng trường thấp tại δ_H 4,73 (1H, brs, H-29a), 4,62 (1H, brs, H-29b). Phân tích phổ 2 chiều HMBC, tương tác giữa proton H-16 (δ_H 1,90 và 1,46)/H-18 (δ_H 1,65) và C-28 chứng minh

nhóm -COOH gắn vị trí C-17; tương tác giữa H-29 (δ_H 4,73)/H-30 (δ_H 1,72) và C-20 (δ_C 152,0) chứng minh nối đôi C=C nằm giữa 2 nguyên tử C-20 và C-29; tương tác giữa H-24 (δ_H 1,03)/H-23 (δ_H 0,90)/ H-2 (δ_H 2,10) và C-3 (δ_C 85,5) chứng minh sự có mặt của nhóm -OH gắn vào vị trí C-3. Vị trí của các nhóm CH₃ cũng được làm sáng tỏ trong phổ HMBC. So sánh các dữ liệu phổ với tài liệu tham khảo [15], hợp chất **4** được xác định là triterpenoid kiểu khung lupane, có tên gọi là betulinic acid. Hợp chất này thể hiện hoạt tính ức chế phát triển khối u, chống đông máu, chống ung thư [16].

4. KẾT LUẬN

Từ cao chiết tổng methanol của rễ cây cát sâm (*Millettia speciosa*) thu hái ở tỉnh Nghệ An, bằng các phương pháp sắc ký như sắc ký cột, sắc ký lỏng điều chế, chúng tôi đã phân lập được 4 hợp chất sạch. Sử dụng kết hợp các phương pháp phổ hiện đại đối chiếu với tài liệu tham khảo, cấu trúc của 4 hợp chất đó lần lượt được xác định là: friedelin (**1**), 3-acetyl morolic acid (**2**) và betulinic acid (**3**).

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo đã tài trợ kinh phí cho đề tài này, mã số đề tài B2020-TDV-02.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Q. Fu, G. S. Xiao, Y. J. Xu, J. J. Wu, Y. L. Chen, S. X. Qiu. Chemical constituents from roots of *Millettia speciosa*, *Chin. Herb. Med.*, **2016**, 8, 385-389.
- [2] Đỗ Tất Lợi. Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam, *Nhà xuất bản Y học*, **1999**.
- [3] T. Yin, H. Liang, B. Wang, Y. Zhao. A new flavonol glycoside from *Millettia speciosa*, *Fitoterapia*, **2010**, 81, 274-275.
- [4] X. N. Zhao, X. F. Wang, J. B. Liao, H. Z. Guo, X. D. Yu, J. L. Liang, X. Zhang, Z. R. Su, X. J. Zhang, H. F. Zeng. Antifatigue effect of *Millettiae speciosae* champ (Leguminosae) extract in Mice, *Trop. J. Pharm. Res.*, **2015**, 14, 479-485.

- [5] Đỗ Huy Bích và cộng sự. Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam, *Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật*, **2004**, tập 1.
- [6] V. Amirkia, M. Heinrich. Alkaloids as drug leads - A predictive structural and biodiversity based analysis, *Phytochem. Lett.*, **2014**, *10*, 48-53.
- [7] T. Kanchanapoom, K. Ryoji, Y. Kazuo. Phenolic glycosides from *Markhamia stipulata*, *Phytochemistry*, **2002**, *59*, 557-563.
- [8] P. Alexander, S. Manfred, W. Mario. Determination of St. John's wort flavonoid metabolites in rat brain through high performance liquid chromatography coupled with fluorescence detection, *J. Chromatogr. B.*, **2006**, *832*, 109-113.
- [9] S. Zhang, T. Yin, X. Ling. Interactions between thrombin and natural products of *Millettia speciosa* Champ. Using capillary zone electrophoresis, *Electrophoresis*, **2008**, *29*, 3391-3397.
- [10] Constituents of *Millettia speciosa*, *Chinese Herbal Medicines*, **2014**, *6*, 332-334.
- [11] M. X. Chen, D. Y. Wang, J. Guo. 3-Oxo-11 β -hydroxyfriedelane from the roots of *Celastrus monospermus*, *J. Chem. Res.*, **2010**, 114-117.
- [12] A. Patra, S. K. Chaudhuri. Assignment of carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of some Friedelanes, *Magn. Reson. Chem.*, **1987**, *25*, 95-100.
- [13] W. Chang, J. Wang, Y. Xiao. Friedelin inhibits the growth and metastasis of human leukemia cells via modulation of MEK/ERK and PI3K/AKT signalling pathways, *J. Buon.*, **2020**, *25*, 1594-1599.
- [14] P. Zhang, J. Hao, J. Liu, L. Zhang, H. Sun. Efficient synthesis of morolic acid and related triterpenes starting from betulin, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 4304-4309.
- [15] A. M. Ayatollahi, M. Ghanadian, S. Afsharypour, O. M. Abdella, M. Mirzai, G. Askari. Pentacyclic triterpenes in *Euphorbia microsciadia* with their T-cell proliferation activity, *Iran J. Pharm. Res.*, **2011**, *10*, 287-294.
- [16] T. An, W. Zha, J. Zi. Biotechnological production of betulinic acid and derivatives and their applications, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2020**, *104*, 3339-3348.