

HỢP CHẤT PHENOLIC VÀ FLAVONOID PHÂN LẬP TỪ QUẢ BỨA ĐỒNG (*Garcinia schomburgkiana*)

Phenolic and Flavonoid Compounds from Garcinia schomburgkiana Fruits

Trần Hồng Ngọc Quyên, Nguyễn Thị Mỹ Hương, Đỗ Thị Mỹ Liên*

Trường Đại học Sài Gòn

Tóm tắt

Chi *Garcinia* là một trong sáu chi lớn thuộc họ Bứa (Clusiaceae). Loài Bứa đồng *Garcinia schomburgkiana* là một loài cây thường xanh, được tìm thấy ở Nam Trung Bộ, Tây Nguyên, Đông Nam Bộ và Tây Nam Bộ của Việt Nam. Từ cao ethyl acetate của quả loài Bứa đồng, bốn hợp chất phenolic và flavonoid đã được phân lập. Cấu trúc hoá học của các hợp chất này được xác định bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân, khối phổ ESI-MS với tên gọi lần lượt là 5,5'-oxybis(3-methoxyphenol) (**1**), myricetin (**2**), dihydromyricetin (**3**) và catechin (**4**).

Từ khoá: *Garcinia schomburgkiana*; phenolic; flavonoids.

Abstract

The genus *Garcinia* is one of six major genera in the family Clusiaceae. The species *Garcinia schomburgkiana* is an evergreen tree, found in the South Central, Central Highlands, Southeast and Southwest regions in Vietnam. Four phenolic and flavonoid compounds were isolated from the ethyl acetate extract of the fruit of *Garcinia schomburgkiana*. The chemical structure of these compounds were determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy, ESI-MS mass spectroscopy with names respectively 5,5'-oxybis(3-methoxyphenol) (**1**), myricetin (**2**), dihydromyricetin (**3**) and catechin (**4**).

Keywords: *Garcinia schomburgkiana*; phenolic; flavonoids.

1. Giới thiệu

Chi *Garcinia* thuộc họ Bứa (Clusiaceae, hay còn gọi là họ Măng cụt) có khoảng 30 loài được ghi nhận tại Việt Nam [1,2]. Bứa đồng *Garcinia schomburgkiana* là một loài cây thường xanh, phân bố chủ yếu ở Thái Lan, Lào và Việt Nam. Ở Việt Nam, cây Bứa đồng được tìm thấy ở Nam Trung Bộ, Tây Nguyên, Đông Nam Bộ và Tây Nam Bộ. Theo những nghiên cứu hóa học trước đây thì chi *Garcinia* chứa các nhóm hợp chất chủ yếu là xanthone, flavonoid, biflavonoid, dẫn xuất biphenyl với những hoạt tính sinh học quan trọng như kháng oxy hoá, kháng viêm, kháng khuẩn, ức chế hoạt động của một số enzyme và kháng một số dòng ung thư [3-10].

2. Thực nghiệm

2.1. Thiết bị và hoá chất

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân đo trong dung môi DMSO- d_6 bằng máy phổ Bruker AvanceNeo 600 (tần số 600 MHz đối với phổ ^1H -NMR và 150 MHz với phổ ^{13}C -NMR).

*Tác giả liên hệ: liendo.ieet@sgu.edu.vn

Phổ ESI-MS đo bằng máy Thermo Scientific – MSQ PLUS. Kỹ thuật sắc ký lớp mỏng TLC sử dụng bảng mỏng silica gel F₂₅₄ (200 μ m, Merck) và hiện vết bằng thuốc thử 5% vanillin/H₂SO₄ trong ethanol. Sắc ký cột được thực hiện với silica gel 60 (0.040 – 0.063 mm, Himedia). Sắc ký gel Sephadex LH-20 (GE Healthcare Bio-Sciences AB, Uppsala, Sweden).

2.2. Nguyên liệu

Quả loài Bứa đồng *Garcinia schomburgkiana* được thu hái tại Khu bảo tồn đất ngập nước Láng Sen, Tân Hưng, Long An vào tháng 6 năm 2022. Người định danh: PGS.TS. Đặng Văn Sơn, Viện Khoa học sự sống, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mẫu tiêu bản thực vật với số hiệu SGU-A003 được lưu trữ tại Phòng thí nghiệm thực hành – Khu liên phòng thí nghiệm, trường Đại học Sài Gòn.

2.3. Chiết tách và phân lập

Bột quả Bứa đồng khô (2.0 kg) được trích kiệt với ethanol 96⁰, lọc bỏ bã, phần dịch chiết được cô loại dung môi dưới áp suất thấp thu được cao thô EtOH (430.5 g). Tiến hành chiết lỏng – lỏng phần cao thô với các dung môi có độ phân cực tăng dần thu được các cao thành phần lần lượt là cao *n*-hexane (24.0 g), cao EtOAc (97.0 g) và phần dịch chiết còn lại. Tiến hành sắc ký cột silicagel pha thường trên cao EtOAc thu được chín phân đoạn, ký hiệu từ EA1 đến EA9. Phân đoạn EA4 được sắc ký cột nhiều lần với hệ dung môi giải ly *n*-hexane:EA (75:25) thu được sáu phân đoạn phụ, ký hiệu từ EA4.1 đến EA4.6. Tiến hành sắc ký cột phân đoạn phụ EA4.3 với hệ dung môi giải ly *n*-hexane:EA (7:3), sau đó sắc ký gel Sephadex LH20 với hệ dung môi C:Me (1:4) phân lập được hai hợp chất **1** (7.2 mg) và **3** (6.8 mg). Tiến hành sắc ký cột phân đoạn phụ EA4.5 với hệ dung môi *n*-hexane:EA (7:3), sau đó sắc ký gel Sephadex với hệ dung môi C:Me (1:4) phân lập được hai hợp chất **2** (8.4 mg) và **4** (12.4 mg).

5,5'-Oxybis(3-methoxyphenol) (**1**): bột vô định hình màu trắng, tan trong dung môi acetone.

Myricetin (**2**): bột vô định hình màu vàng, tan trong dung môi acetone.

Dihydromyricetin (**3**): bột vô định hình màu vàng, tan trong dung môi acetone.

Catechin (**4**): bột vô định hình màu trắng, tan trong dung môi acetone.

3. Kết quả và thảo luận

Hợp chất **1**:

Phổ khối lượng ESI-MS của hợp chất **1** cho mũi ion phân tử giả m/z 262.22 [M]⁺, tính toán lý thuyết 262.08 cho C₁₄H₁₄O₅⁺.

Phổ ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) của hợp chất **1** cho ba tín hiệu cộng hưởng tương ứng với 14 proton, trong đó có hai nhóm hydroxy tại δ_H 10.38 (2H, *s*, 1-OH, 1'-OH), sáu proton vòng thơm tại δ_H 5.83 (6H, *s*, H-2, H-4, H-6, H-2', H-4', H-6') và hai nhóm methoxy tại δ_H 3.83 (6H, *s*, 3-OCH₃, 3'-OCH₃).

Phổ ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) của **1** cho sáu tín hiệu cộng hưởng tương ứng với 14 carbon bao gồm sáu carbon tứ cấp vòng thơm gắn với oxygen tại δ_C [160.3 (C-5, C-

5'); 163.7 (C-3, C-3'); 161.9 (C-1, C-1')], sáu carbon methine vòng thơm tại δ_c [95.1 (C-2, C-6, C-2', C-6'); 94.3 (C-4, C-4')] và hai nhóm methoxy tại δ_c 52.0 (3-OCH₃, 3'-OCH₃).

So sánh dữ liệu phổ ¹H và ¹³C-NMR của hợp chất **1** (trình bày trong Bảng 1) với 5,5'-oxybis(1,3-dimethoxybenzene) [11] thấy có sự tương đồng (khác ở điểm nhóm methoxy ở vị trí 1,1'- được thay thế bằng nhóm hydroxy trong hợp chất **1**), do đó đề nghị cấu trúc hóa học của hợp chất **1** là 5,5'-oxybis(3-methoxyphenol).

Hợp chất 2:

Phổ khối lượng ESI-MS của hợp chất **2** cho mũi ion phân tử giả m/z 319.01 [M+H]⁺, tính toán lý thuyết 319.05 cho C₁₅H₁₁O₈⁺.

Phổ ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) của hợp chất **2** cho bảy tín hiệu của chín proton gồm một tín hiệu proton nhóm hydroxy kiềm nổi tại δ_H 12.50 (1H, *s*, 5-OH), ba tín hiệu của bốn nhóm hydroxy tại δ_H [10.79 (1H, *brs*); 9.21 (2H, *brs*); 8.79 (1H, *brs*)], một tín hiệu của hai proton vòng B tại δ_H 7.25 (2H, *s*, H-2', H-6') và hai tín hiệu proton ghép *meta* của vòng thơm A tại δ_H [6.39 (1H, *d*, *J* = 2.4 Hz, H-8); 6.20 (1H, *d*, *J* = 1.8 Hz, H-6)].

Phổ ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) của **2** cho 13 tín hiệu cộng hưởng của 15 carbon, trong đó có một carbon carbonyl tại δ_c 175.8 (C-4), sáu carbon tứ cấp vòng thơm gắn oxygen tại δ_c [163.9 (C-7); 160.7 (C-5); 156.1 (C-9); 145.7 (C-3', C-5'); 135.9 (C-4')], hai carbon tứ cấp vòng thơm không gắn oxygen tại δ_c [120.8 (C-1'); 103.0 (C-10)], bốn carbon methine vòng thơm tại δ_c [107.2 (C-2', C-6'); 98.2 (C-6); 93.2 (C-8)] và hai carbon olefine gắn oxygen tại δ_c [146.9 (C-2); 135.9 (C-3)].

So sánh dữ liệu phổ ¹H và ¹³C-NMR của hợp chất **2** (trình bày trong Bảng 1) với myricetin [12] nhận thấy có sự tương đồng, do đó đề nghị cấu trúc hóa học của hợp chất **2** là myricetin.

Hợp chất 3:

Phổ khối lượng ESI-MS của hợp chất **3** cho mũi ion phân tử giả m/z 321.10 [M+H]⁺, tính toán lý thuyết 321.06 cho C₁₅H₁₃O₈⁺.

Phổ ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) của hợp chất **3** cho sáu tín hiệu tương ứng với bảy proton gồm một proton nhóm hydroxy kiềm nổi tại δ_H 11.88 (1H, *s*, 5-OH), một tín hiệu của hai proton vòng thơm đối xứng của vòng B tại δ_H 6.42 (2H, *s*, H-2', H-6'), hai tín hiệu của hai proton vòng thơm A ghép *meta* tại δ_H [5.92 (1H, *d*, *J* = 2.4 Hz, H-6); 5.87 (1H, *d*, *J* = 2.4 Hz, H-8)] và hai tín hiệu của hai proton oxymethine của vòng C tại δ_H [4.92 (1H, *d*, *J* = 11.4 Hz, H-2); 4.43 (1H, *d*, *J* = 10.8 Hz, H-3)] giúp xác định hợp chất có khung flavanol.

Phổ ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) của hợp chất **3** cho 13 tín hiệu cộng hưởng tương ứng với 15 carbon, bao gồm một carbon carbonyl tại δ_c 197.6 (C-4), sáu carbon tứ cấp vòng thơm gắn oxygen tại δ_c [166.9 (C-7); 163.4 (C-5); 162.6 (C-9); 145.8 (C-3', C-5'); 133.5 (C-4')], hai carbon tứ cấp vòng thơm không gắn oxygen tại δ_c [127.2 (C-1'); 100.6 (C-10)], bốn carbon methine vòng thơm tại δ_c [107.0 (C-2', C-6'); 96.0 (C-6); 95.0 (C-8)] và hai carbon oxymethine của vòng C tại δ_c [83.3 (C-2); 71.7 (C-3)].

So sánh dữ liệu phổ ^1H và ^{13}C -NMR của hợp chất **3** (trình bày trong Bảng 1) với dihydromyricetin [13] nhận thấy có sự tương đồng, do đó đề nghị cấu trúc hóa học của hợp chất **3** là dihydromyricetin.

Hợp chất 4:

Phổ ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) của hợp chất **4** cho 14 tín hiệu tương ứng với 14 proton gồm bốn tín hiệu của proton nhóm hydroxy tại δ_{H} [9.11 (1H, *brs*); 8.91 (1H, *brs*); 8.78 (1H, *brs*); 8.71 (1H, *brs*); 4.64 (1H, *brs*)], ba tín hiệu proton của vòng thơm B tại δ_{H} [6.89 (1H, *d*, $J = 1.8$ Hz, H-2'); 6.68 (1H, *d*, $J = 8.4$ Hz, H-5'); 6.65 (1H, *dd*, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6')], hai tín hiệu proton ghép *meta* của vòng thơm A tại δ_{H} [5.90 (1H, *d*, $J = 2.4$ Hz, H-8); 5.73 (1H, *d*, $J = 2.4$ Hz, H-6)], hai proton oxymethine của vòng C tại δ_{H} [4.74 (1H, *s*, H-2); 4.01 (1H, *s*, H-3)] và hai tín hiệu của hai proton nhóm methylene vòng C tại δ_{H} [2.70 (1H, *dd*, $J = 16.2, 4.2$ Hz, H-4a); 2.48 (1H, *m*, H-4b)].

Phổ ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) của hợp chất **4** cho 14 tín hiệu cộng hưởng tương ứng với 15 carbon trong đó có năm carbon tứ cấp vòng thơm gắn oxygen tại δ_{C} [156.6 (C-7); 156.3 (C-5); 155.8 (C-9); 144.5 (C-3', C-4')], hai carbon tứ cấp vòng thơm không gắn oxygen tại δ_{C} [130.7 (C-1'); 98.6 (C-10)], năm carbon methine vòng thơm tại δ_{C} [118.0 (C-6'); 114.9 (C-5'); 114.8 (C-2'); 95.2 (C-8); 94.2 (C-6)], hai carbon methine gắn với oxygen của vòng C tại δ_{C} [78.1 (C-2); 65.0 (C-3)] và một carbon methylene của vòng C tại δ_{C} 28.2 (C-4).

So sánh dữ liệu phổ ^1H và ^{13}C -NMR của hợp chất **4** (trình bày trong Bảng 1) với catechin [14] nhận thấy có sự tương đồng, do đó đề nghị cấu trúc hóa học của hợp chất **4** là catechin.

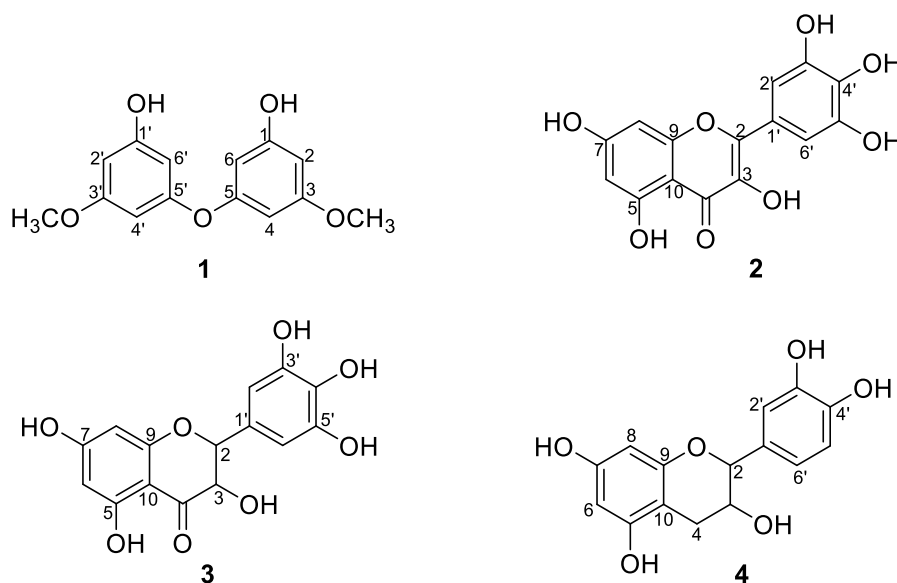
Bảng 1. Dữ liệu phổ NMR của các hợp chất 1 – 4 đo trong dung môi DMSO- d_6

Vị trí	1		2		3		4	
	δ_{H} (ppm), J (Hz)	δ_{C} (ppm)	δ_{H} (ppm), J (Hz)	δ_{C} (ppm)	δ_{H} (ppm), J (Hz)	δ_{C} (ppm)	δ_{H} (ppm), J (Hz)	δ_{C} (ppm)
1	-	161.9	-	-	-	-	-	-
2	5.83 (<i>s</i>)	95.1	-	146.9	4.92 (<i>d</i> , 11.4)	83.3	4.74 (<i>s</i>)	78.1
3	-	163.7	-	135.9	4.43 (<i>d</i> , 10.8)	71.7	4.01 (<i>s</i>)	65.0
4	5.83 (<i>s</i>)	94.3	-	175.8	-	197.6	2.70 (<i>dd</i> , 16.2, 4.2) 2.48 (<i>m</i>)	28.2
5	-	160.3	-	160.7	-	163.4	-	156.3
6	5.83 (<i>s</i>)	95.1	6.20 (<i>d</i> , 1.8)	98.2	5.92 (<i>d</i> , 2.4)	96.0	5.73 (<i>d</i> , 2.4)	94.2
7	-	-	-	163.9	-	166.9	-	156.6
8	-	-	6.39 (<i>d</i> , 2.4)	93.2	5.87 (<i>d</i> , 2.4)	95.0	5.90 (<i>d</i> , 2.4)	95.2
9	-	-	-	156.1	-	162.6	-	155.8

Vị trí	1		2		3		4	
	δ_H (ppm), J (Hz)	δ_C (ppm)	δ_H (ppm), J (Hz)	δ_C (ppm)	δ_H (ppm), J (Hz)	δ_C (ppm)	δ_H (ppm), J (Hz)	δ_C (ppm)
10	-	-	-	103.0	-	100.6	-	98.6
1'	-	161.9	-	120.8	-	127.2	-	130.7
2'	5.83 (s)	95.1	7.25 (s)	107.2	6.42 (s)	107.0	6.89 (d, 1.8)	114.8
3'	-	163.7	-	145.7	-	145.8	-	144.5
4'	5.83 (s)	94.3	-	135.9	-	133.5	-	144.5
5'	-	160.3	-	145.7	-	145.8	6.68 (d, 8.4)	114.9
6'	5.83 (s)	95.1	7.25 (s)	107.2	6.42 (s)	107.0	6.65 (dd, 8.4, 1.8)	118.0
3-OCH ₃	3.83 (s)	52.0	-	-	-	-	-	-
3'-OCH ₃	3.83 (s)	52.0	-	-	-	-	-	-
1-OH	10.38 (s)	-	-	-	-	-	-	-
1'-OH	10.38 (s)	-	-	-	-	-	-	-
5-OH	-	-	12.50 (s)	-	11.88 (s)	-	-	-

4. Kết luận

Từ phân đoạn EA4 cao ethyl acetate của quả Bứa đồng đã phân lập được bốn hợp chất tinh sạch, cấu trúc hoá học của các hợp chất được xác định dựa trên dữ liệu phổ NMR và MS lần lượt là 5,5'-oxybis(3-methoxyphenol) (**1**), myricetin (**2**), dihydromyricetin (**3**) và catechin (**4**). Kết quả nghiên cứu này sẽ đóng góp thêm những kiến thức về thành phần hoá học của loài Bứa đồng *Garcinia schomburgkiana*.



Hình 1. Cấu trúc hóa học của các hợp chất 1 – 4

“Lời cảm ơn: Bài báo này là sản phẩm của đề tài nghiên cứu mã số CSA2024-13 được tài trợ bởi Trường Đại học Sài Gòn”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Phạm Hoàng Hộ, *Cây cỏ Việt Nam*, Nxb. Trẻ, Hà Nội, 1, 1999.

Đỗ Tất Lợi, *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1995.

E. R. Sukandar *et al.*, “Tetrandraxanthones A – I, prenylated and geranylated xanthones from the stem bark of *Garcinia tetrandra*”, *Journal of Natural Products*, DOI: 10.1021/acs.jnatprod.9b00046, 2019.

E. R. Sukandar *et al.*, “Picrorhizones A – H, polyprenylated benzoylphloroglucinols from the stem bark of *Garcinia picrorhiza*”, *Journal of Natural Products*, DOI: 10.1021/acs.jnatprod.9b01106, 2020.

B. J. Zhan *et al.*, “Cytotoxic prenylated xanthones from the leaves of *Garcinia bracteata*”, *Planta Medica*, DOI: 10.1055/a-0828-9831, 2018.

C. Tantapakul *et al.*, “Rearranged benzophenones and prenylated xanthones from *Garcinia propinqua* twigs”, *Journal of Natural Products*, DOI: 10.1021/np300487w, 2012.

H. Fouotsa *et al.*, “Antibacterial and antioxidant xanthones and benzophenone from *Garcinia smeathmannii*”, *Planta Medica*, vol. 81, n. 07, p. 594-599, 2015.

J. J. Chen *et al.*, “Benzophenone derivatives from the fruits of *Garcinia multiflora* and their anti-inflammatory activity”, *Journal of Natural Products*, vol. 72, n. 2, p. 253-258, 2009.

W. Fu *et al.*, “Prenylated benzoylphloroglucinols and biphenyl derivatives from the leaves of *Garcinia multiflora* Champ.”, *RSC Advances*, vol. 00, p. 1-3, 2015.

H. Yang *et al.*, “Benzophenones and biflavonoids from *Garcinia livingstonei* fruits”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 58, p. 4749-4755, 2010.

F. Ozbey *et al.*, “Synthesis of diaryl ethers with acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase and carbonic anhydrase inhibitory actions”, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, vol. 31, n. S2, p. 79-85, 2016.

C. C. Shen *et al.*, “Nuclear magnetic resonance studies of 5,7-dihydroxyflavonoids”, *Phytochemistry*, vol. 34, n. 3, p. 843-845, 1993.

Y. Zhang *et al.*, “Isolation and identification of metabolites from dihydromyricetin”, *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 45, n. 11, p. 909-916, 2007.

Le N. Thanh *et al.*, “Phenolic compounds from *Knema pachycarpa* leaves”, *Vietnam Journal of Science and Technology*, vol. 61, n. 2, p. 182-189, 2023.

Ngày nhận bài: 15/5/2025

Ngày nhận đăng: 20/4/2026