

# THÀNH PHẦN HÓA HỌC VỎ CÂY BÀNG (HỌ TRÂM BẦU)

*Hồ Đắc Hùng\**, *Đỗ Trung Sỹ\**, *Nguyễn Thị Diệp\**, *Phạm Quỳnh Trang\**,  
*Hoàng Thị Phương\**, *Trần Hữu Huy\**, *Hà Thị Hải Yến\**, *Bùi Kim Anh\**,  
*Mai Thị Minh Ngọc†*, *Vũ Đình Hoàng‡*

*Email: anhvhh@gmail.com*

Ngày tòa soạn nhận được bài báo: 03/11/2022

Ngày nhận kết quả phản biện đánh giá: 03/05/2023

Ngày bài báo được duyệt đăng: 26/05/2023

DOI: 10.59266/houjs.2023.257

**Tóm tắt:** Cây Bàng tên khoa học là *Terminalia catappa* L. thuộc họ Trâm bầu (*Combretaceae*). Cây Bàng là loài cây thân gỗ sống chủ yếu ở vùng nhiệt đới. Cây Bàng đã được biết đến là cây thuốc quan trọng. Các nghiên cứu dược lý về loài cây này cho thấy có các hoạt tính sinh học như kháng khuẩn, chống viêm, chống oxy hóa, bảo vệ gan và chống ung thư. Mặc dù nhiều loài cây *Terminalia* ở vùng nhiệt đới châu Á (bao gồm cả Việt Nam) đã được sử dụng trong y học cổ truyền, nhưng có rất ít nghiên cứu về hóa thực vật của loài *Terminalia catappa* L. (tên địa phương là Bàng) ở Việt Nam. Tiếp tục quan tâm đến loài thực vật này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu thành phần hóa học vỏ thân cây Bàng (*Terminalia catappa*) được thu thập tại Quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam. Vỏ thân cây Bàng được chiết xuất bằng các dung môi như *n*-hexan và metanol. Phần cặn chiết xuất được xử lý bằng sắc ký cột trên silica gel 60 (Merck, 40-63  $\mu$ m), silica gel 100 (Merck, 63-200  $\mu$ m) và sephadex LH-20. Trên cơ sở dữ liệu phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR ( $^1$ H-NMR,  $^{13}$ C - NMR HMBC, HSQC), phổ khối (MS) và so sánh dữ liệu phổ với tài liệu, sáu hợp chất đã được phân lập và xác định là tricinin (1), quercitrin (2), methyl galat (3), axit galic (4) axit oleanolic (5) và axit arjunolic (6). Đây là lần đầu tiên hai hợp chất tricinin (1) và quercitrin (2) được phân lập từ cây Bàng (*Terminalia catappa*).

**Từ khóa:** cây Bàng, họ Trâm bầu, tricinin, quercitrin, axit oleanolic, axit arjunolic.

---

\* Viện Hóa Học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST)

† Trường Đại học Mở Hà Nội

‡ Bộ môn Hóa Dược, Đại học Bách Khoa Hà Nội

## I. Đặt vấn đề

Các loài *Terminalia* phân bố rộng khắp các vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới của Châu Á, Châu Úc và Châu Phi. Với số lượng và sự đa dạng được cho là lớn nhất, các loài *Terminalia* châu Á rất phổ biến, hoạt tính sinh học của nhiều loài trong số này được nghiên cứu đặc biệt kỹ lưỡng do chúng được sử dụng trong nhiều hệ thống y học châu Á [1]. Trong số này, cây Bàng (*Terminalia catappa*) đã nhận được sự chú ý do thành phần hóa học đa dạng và hàm lượng/hoạt tính chống oxy hóa cao [2]. Cây Bàng là một loài cây được dân gian sử dụng để điều trị các bệnh như kiết lỵ, thấp khớp, bệnh hen suyễn và viêm gan [2, 3]. Trong y học cổ truyền Ấn Độ, lá cây Bàng được sử dụng để điều trị bệnh phong, ghe, chảy máu, ho và hen suyễn. Vỏ thân cây đã được dùng để điều trị bệnh tiêu chảy, tưa miệng, viêm họng và áp xe [4, 5]. Các nghiên cứu trước đây cho thấy trong lá, vỏ rễ cây có chứa nhiều loại hợp chất khác nhau, bao gồm dầu dễ bay hơi, các hợp chất steroid, flavonoid, glycoside, phenol, saponin và tanin [4, 6, 7]. Vỏ và lá cây Bàng thường được dùng trong y học cổ truyền để chữa các bệnh ngoài da, viêm gan, tuy nhiên theo tìm hiểu của chúng tôi chưa có nhiều công trình nghiên cứu về thành phần hóa học cây Bàng ở Việt Nam. Trước đây chúng tôi đã công bố việc xác định cấu trúc 8 hợp chất từ lá cây Bàng [8], bài báo này trình bày việc phân lập và xác định cấu trúc hóa học của 6 hợp chất từ vỏ thân cây Bàng thu hái tại quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam.

## II. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Nguyên liệu

Vỏ thân cây Bàng được thu hái tại quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam vào tháng 6 năm 2020. Tên cây được nhà thực vật học Nguyễn Kim Đào (Viện Sinh thái và tài nguyên sinh vật) định tên, tiêu bản số TC-B 06.20 được lưu giữ tại Viện Hóa học, VAST, Việt Nam.

### 2.2. Hoá chất và thiết bị

Sắc ký cột (CC) dùng chất hấp phụ silica gel Merck, cỡ hạt 40-63  $\mu\text{m}$  và 63-200 $\mu\text{m}$ , Sephadex LH-20 (GE Healthcare) và silica gel pha đảo C18 (RP-18, Merck, 15-25  $\mu\text{m}$ ). Sắc ký lớp mỏng phân tích (TLC) được thực hiện trên bản mỏng silica gel Merck 60 F<sub>254</sub>, các vết chất được phát hiện bằng đèn tử ngoại ở hai bước sóng 254 và 365 nm hoặc dùng thuốc thử là dung dịch 5% vanilin/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> phun đều lên bản mỏng rồi sấy ở nhiệt độ cao cho đến khi hiện màu. Sử dụng dung môi hữu cơ tinh khiết phân tích hoặc kỹ thuật được chung cất lại.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR được ghi trên máy quang phổ Bruker Avance 500MHz (Đức). Độ chuyển dịch hóa học  $\delta$  (ppm) hằng số ( $J$ ) được tính bằng Hertz (Hz) với tetramethylsilane (TMS) làm chất nội chuẩn. Phổ khối (ESI-MS) được ghi bằng thiết bị AGILENT 1100 LC-MSD. Điểm nóng chảy được đo trên Mikroskopheiztisch CHLB Đức.

### 2.3. Phương pháp nghiên cứu

Sử dụng các phương pháp sắc ký cột thường, sắc ký cột nhanh, cột pha đảo và

sắc ký lọc gel Sephadex LH-20 để phân lập các hợp chất. Độ sạch các hợp chất được kiểm tra bằng sắc ký lớp mỏng TLC.

Cấu trúc của các hợp chất được xác định bằng sự kết hợp của các dữ kiện thu được từ các phương pháp phổ khối (ESI-MS, HR-ESI-MS), phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR một chiều ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  và DEPT) và 2 chiều (COSY, HSQC, HMBC và NOESY). Trong một số trường hợp có thể sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể để khẳng định lại cấu trúc của hợp chất

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

Vỏ thân của cây Bàng đã được rửa sạch, sấy khô và xay nhỏ (1,65 kg) được ngâm chiết bốn lần với metanol sử dụng thiết bị siêu âm ở 40-45°C. Dịch lọc được cô bằng thiết bị cô quay ở 55°C thu được 185,0 g. Cặn dịch chiết MeOH thô được hòa tan lần lượt với *n*-hexan (1,5 L) và sau đó là MeOH (2,5 L) để thu được các phân đoạn hòa tan *n*-hexan (38,3 g) và MeOH (48,5 g), cũng như cặn rắn MeOH. Phân đoạn hòa tan trong MeOH (48,5 g) được xử lý bằng sắc ký cột silica gel với hỗn hợp gradient  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (100 : 0 đến 1 : 100, v/v) để thu được 10 phân đoạn (M1 - M10). Phân đoạn M2 (7,5g) được tinh chế trên cột silica gel (*n*-hexan/EtOAc 3:1, v/v) và sau đó trên cột Sephadex LH-20 dùng MeOH là dung môi rửa giải để thu được hợp chất **1** (8 mg). Phân đoạn M6 (12g) được phân tách bằng cột pha đảo RP-18, dung môi rửa giải  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  (1:3, v/v đến 4:1 v/v) thu được 5 phân đoạn nhỏ từ M6.1 - M6.5. Tinh chế phân đoạn M6.4 bằng cột Sephadex LH-20, sử

dụng dung môi rửa giải là MeOH thu được hợp chất **2** (11mg). Phân đoạn M4 (9,5g) được đưa lên cột sắc ký silica gel dung môi rửa giải  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  (8:2:0,05, v/v) thu được hợp chất **3** (7 mg) và **4** (9 mg). Hợp chất **5** (14,0 mg) và hợp chất **6** (10mg) thu được từ phân đoạn M3 (11 g) bằng sắc ký cột silica gel dung môi rửa giải  $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ , 93:7, v/v] sau đó kết tinh lại trong  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ .

Tricin (**1**): điểm nóng chảy (đnc.) 276-277°C; phổ khối ESI-MS (ion dương):  $m/z$  331  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $^1\text{H-NMR}$  (500MHz, acetone- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 13.01 (1H, s, 5-OH), 7.39 (2H, s, H-2', H-6'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d,  $J = 2$  Hz, H-8), 6.26 (1H, d,  $J = 2$  Hz, H-6), 3.96 (6H, s, 3'-OCH $_3$  và 5'-OCH $_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, acetone- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 183.2 (C-4), 164.9 (C-2), 164.7 (C-7), 163.3 (C-5), 158.7 (C-9), 149.1 (C-3'/C-5'), 141.1 (C-4'), 122.3 (C-1'), 104.6 (C-3), 105.2 (C-2'/6'), 104.9 (C-10), 99.7 (C-6), 94.7 (C-8), 57.0 (3'-OCH $_3$ /5'-OCH $_3$ ).

Quercitrin (**2**): đnc. 251-252°C, Phổ khối ESI-MS (ion dương):  $m/z$  449  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)  $\delta$  ppm : 7.35 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 7.32 (2H, dd,  $J = 2.0, 8.0$  Hz, H-6'), 6.91 (2H, d,  $J = 8$  Hz, H-5'), 6.37 (H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.36 (1H, d,  $J = 1.0$  Hz, H-1-rha), 4.23 (1H, d,  $J = 1.5$ ), 3.77 (1H, dd,  $J = 9.5, 3.5$  Hz), 3.34 (1H, m), 3.35-3.44 (1H, m), và 0.95 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6-rha).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz)  $\delta$  ppm : 179.5 (C-4), 165.6 (C-7), 163.1 (C-5), 159.2 (C-9), 158.4 (C-2), 149.6 (C-4'), 146.2 (C-3'), 136.2 (C-3), 123.0 (C-6'), 122.7 (C-1'), 116.8 (C-5'), 116.2 (C-2'), 105.9 (C-10),

99.7 (C-6), 94.6 (C-8), 103.4 (C-1-rha), 72.0 (C-2-rha), 72.1 (C-3-rha), 73.2 (C-4-rha), 71.8 (C-5-rha), 17.5 (C-6-rha).

Methyl gallate (**3**): đnc.187-189 °C. ESI-MS (ion âm):  $m/z$  183 [M-H]<sup>-</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 7.10 (2H, s, H-2, 6), 3.76 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz - acetone-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_{\text{C}}$  (ppm): 166.7 (-COOH), 145.8 (C-3, 5), 138.6 (C-4), 121.7 (C-1), 109.7 (C-2, 6), 51.8 (-OCH<sub>3</sub>).

Axit gallic (**4**) đnc 249 - 250 °C. ESI-MS (ion âm):  $m/z$  169 [M-H]<sup>-</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD),  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 7.12 (2H, s, H-2, 6); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD),  $\delta_{\text{C}}$  (ppm): 121.9 (C-1), 108.5 (C-2, 6), 146.2 (C-3, 5), 138.5 (C-4), 170.1 (-COOH).

Axit oleanolic (**5**) đnc. 270-272 °C. phổ khối ESI-MS (ion âm):  $m/z$  455.1 [M-H]<sup>-</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.23 (1H, *dd*,  $J = 9.5, 3.5$  Hz, H-3), 5.26 (*t*,  $J = 2.5$  Hz, H-12), 2.81 (1H, *dd*,  $J = 3.0, 11.0$  Hz, H-18), 0.97 (3H, *s*, H-23), 0.76 (3H, *s*, H-24), 0.89 (3H, *s*, H-25), 0.74 (3H, *s*, H-26), 1.12 (3H, *s*, H-27), 0.91 (*s*, H-29), 0.94 (*s*, H-30). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{C}}$  (từ C-1 đến C-30) 36.7 (C-1), 27.8, 78.3, 38.8, 55.6, 18.6, 32.8, 39.1, 48.0, 37.2, 22.9, 122.9, 143.8, 41.9, 28.1, 23.7, 46.8, 41.3, 46.2, 30.9, 34.1, 33.7, 28.6, 16.2, 15.6, 17.3, 26.2, 180.3, 32.4, 23.6 (C-30).

Axit arjunolic (**6**) Phổ khối ESI-MS (ion âm):  $m/z$  487.3 [M-H]<sup>-</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz),  $\delta$  (ppm): 5.30 (*t*,  $J = 3.5$  Hz, H-12), 3.69 (*m*, H-2), 3.57 (*d*,  $J = 9.5$  Hz, H-3), 3.54 (*d*,  $J = 11.0$  Hz, H-23a), 3.35 (*d*,  $J = 11.0$  Hz, H-23b), 3.28 (*t*, H-22), 2.81 (*dd*,  $J = 13.5, 4.0$  Hz, H-18), 1.89 (*t*, H-21), 1.66 (3H, *s*, H-19), 1.13 (*s*, H-27),

0.96 (3H, *s*, H-30), 0.94 (3H, *s*, H-29), 0.99 (3H, *s*, H-26), 0.80 (3H, *s*, H-25), 0.78 (3H, *s*, H-24). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$  (ppm): 46.9 (C-1), 68.7 (C-2), 78.9 (C-3), 43.1 (C-4), 48.1 (C-5), 18.7 (C-6), 32.8 (C-7), 40.1 (C-8), 48.5 (C-9), 38.7 (C-10), 23.6 (C-11), 122.6 (C-12), 144.6 (C-13), 42.5 (C-14), 27.9 (C-15), 24.0 (C-16), 46.5 (C-17), 41.8 (C-18), 46.5 (C-19), 31.1 (C-20), 34.3 (C-21), 32.6 (C-22), 68.4 (C-23), 13.3 (C-24), 17.5 (C-25), 17.3 (C-26), 26.4 (C-27), 179.1 (C-28), 25.3 (C-29), 23.9 (C-30).

### III. Kết quả và thảo luận

Chất **1** phân lập được là chất bột màu vàng. Phổ <sup>1</sup>H-NMR của chất **1** hiển thị cặp tín hiệu doublet tại  $\delta_{\text{H}}$  6.26 (1H, *d*,  $J = 2.0$  Hz, H-6) và  $\delta_{\text{H}}$  6.44 (1H, *d*,  $J = 2.0$  Hz, H-8) đặc trưng của vòng A thế ở vị trí 5 và 7. Tín hiệu proton tại  $\delta_{\text{H}}$  6.72 (1H, *s*, H-3), 7.39 (2H, *s*, H-2'/H-6') thuộc vòng thơm và tín hiệu  $\delta_{\text{H}}$  3.96 (*s*, 2 MeO) biểu thị sự có mặt của hai nhóm methoxy tương đương. Phổ <sup>13</sup>C-NMR của **1** cho thấy tín hiệu của 14 cacbon thơm và một nhóm carbonyl tại  $\delta_{\text{C}}$  183,2 của khung flavone. Tín hiệu của 2 nhóm methoxy ở  $\delta_{\text{C}}$  57,0. Tín hiệu của proton chelate hóa ở  $\delta_{\text{H}}$  13.01 chỉ ra rằng C-5 được liên kết với một nhóm hydroxyl và chất **1** có thể là 5,7,4'-trihydroxy -3', 5'-dimethoxyflavone. Dữ liệu phổ của hợp chất **1** phù hợp với dữ liệu phổ của 5,7,4'-trihydroxy -3', 5'- dimethoxyflavone được gọi là tricicin, một hợp chất có phổ hoạt tính như: chống viêm, chống virus, chống oxy hóa và chống ung thư đã được báo cáo trước đây [9, 10]. Do đó, hợp chất **1** được xác định là tricicin, đây là lần đầu tiên được phân lập từ cây Bàng.

Chất **2** phân lập được là chất bột màu vàng nhạt. Phân tích dữ liệu phổ thu được đã xác định chất **2** là hợp chất

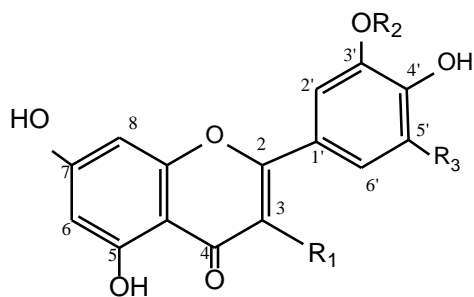
monoglycoside flavonol bằng các tín hiệu đặc trưng. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  có cặp tín hiệu double vị trí meta ( $J = 2,0$  Hz) ở  $\delta$  6,20 (H-6) và 6,37 (H-8) được gán cho các proton của vòng A trong flavonoid. Một bộ ba tín hiệu khác ở 7,32 (dd,  $J = 8,0$  Hz,  $J = 2,0$  Hz, H - 6'), 6,91 (d,  $J = 8,0$  Hz, H-5') và 7,35 (d,  $J = 2,0$  Hz, H-2') là các proton của vòng B thơm. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  cũng chỉ ra sự có mặt đường rhamnopyranoside dựa trên sự có mặt các tín hiệu  $\delta_{\text{H}}$  0,95 (3H, d,  $J = 6,0$  Hz, H-6-rha) và 5,36 (1H, d,  $J = 1,0$  Hz, H-1-rha). Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  của chất **2** cho thấy tín hiệu của 14 cacbon thơm và một nhóm cacbonyl tại  $\delta_{\text{C}}$  179,5 của khung flavone. Tương tác xa giữa H-1-rha ( $\delta_{\text{H}}$  5,36) trong gốc đường và C3 ( $\delta_{\text{C}}$  136,2) đã được quan sát thấy trong phổ HMBC, cho biết gốc đường được liên kết với aglycon ở vị trí C3. Dữ liệu ESI-MS của hợp chất **2** ( $m/z$  449  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), tương ứng công thức phân tử  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ . Dựa trên các dữ liệu phổ và so sánh với dữ liệu được báo cáo trước đó [11], cấu trúc của chất **2** được xác định là quercetin - 3 - O -  $\alpha$  - L-rhamnopyranoside (quercitrin). Hợp chất **2** đã được tìm thấy trong một số loài thực vật như *Dendrophthoe falcata*, *Pinus koraiensis needle* [11, 12] song đây là lần đầu được phân lập từ vỏ cây Bàng (*Terminalia catappa*).

Chất **3** thu được là chất bột màu trắng. Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  của hợp chất **3** có tám tín hiệu cacbon bao gồm một nhóm cacbonyl tại  $\delta_{\text{C}}$  166,7, bốn cacbon thơm tại  $\delta_{\text{C}}$  121,7 (C - 1), 138,6 (C - 4) và 145,8 (C-3/C-5), hai cacbon thơm tương đương tại  $\delta_{\text{C}}$  109,7 (C-2/C-6) và một nhóm methyl tại  $\delta_{\text{C}}$  51,8. Phổ  $^1\text{H}$  và  $^{13}\text{C}$  NMR cho thấy tín hiệu của một phân tử đối xứng với hai proton thơm tại  $\delta_{\text{H}}$  7,10 (2H, s, H-2, H-6), ba nhóm hydroxyl tại  $\delta_{\text{C}}$  145,8 (C-3, C-5)

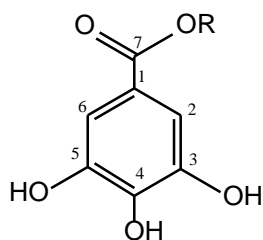
và  $\delta_{\text{C}}$  138,6 (C-4), một methyl ở  $\delta_{\text{H}}$  3,76 (3H, s, OCH<sub>3</sub>) và một este cacbonyl tại  $\delta_{\text{C}}$  166,7. Công thức phân tử của chất **3** là  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$  được xác định qua dữ liệu phổ khối ESI MS ( $m/z$  183  $[\text{M-H}]^-$ ) kết hợp với các dữ liệu phổ  $^1\text{H}$ - và  $^{13}\text{C}$ - NMR, phù hợp với dữ liệu NMR được báo cáo [13]. Do đó, cấu trúc của **3** được xác định là methyl - 3, 4, 5 - trihydroxy - benzoate (methyl gallate).

Chất **4** thu được ở dạng bột màu trắng; Công thức phân tử  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$  của nó dựa trên pik ion  $m/z$  169  $[\text{M-H}]^-$  trong phổ khối ESI-MS âm. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của chất **4** có tín hiệu proton tại  $\delta_{\text{H}}$  7,12 (2H, s, galloyl-H). Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  có bảy tín hiệu carbon vùng trường thấp ( $\delta_{\text{C}}$  170,1 (-COOH), 146,8 (C-4), 138,5 (C-3,5), 121,9 (C-1), 108,5 (C-2,6)). Dựa trên dữ liệu phổ và so sánh với tài liệu [14], hợp chất **4** được xác định là axit galic, trước đây đã được phân lập từ chi *Terminalia* [8, 15].

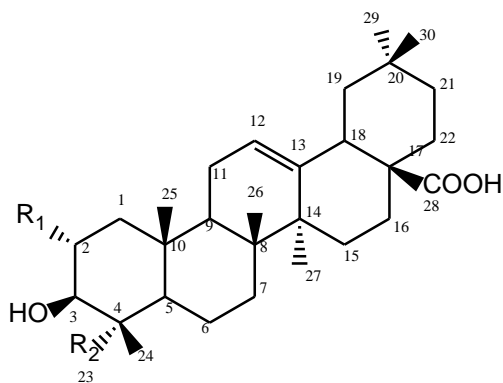
Chất **5** thu được là chất bột màu trắng. ESI-MS  $m/z$  455.1  $[\text{M-H}]^-$ . Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của hợp chất **5** có bảy nhóm methyl bậc ba tại  $\delta_{\text{H}}$  0,74, 0,76, 0,89, 0,91, 0,94, 0,97 và  $\delta_{\text{H}}$  1,12 của khung oleanan. Một doublet doublet của một proton tại  $\delta_{\text{H}}$  2,81 (1H, dd,  $J = 3,0, 11,0$  Hz) và một triplet của proton vinyl tại  $\delta_{\text{H}}$  5,26 (t,  $J = 2,5$  Hz) được gán cho H-18 và H-12, tương ứng, cho thấy một khung olea-12-ene [16]. Một proton methine tại  $\delta_{\text{H}}$  3,23 (dd,  $J = 9,5$  và 3,5 Hz) cho thấy chất **5** có ít nhất một nhóm hydroxyl. Trên phổ  $^{13}\text{C-NMR}$ , tín hiệu tương ứng với cacboxyl C-28 xuất hiện tại  $\delta_{\text{C}}$  180,1. Dữ liệu phổ trùng khớp với dữ liệu được báo cáo cho axit oleanolic [16].



- R**
1. triclin  $R_1=H$   $R_2=CH_3$   $R_3=OCH_3$
  2. quercitrin  $R_1=ORha$   $R_2=R_3=H$



3. acid gallic  $R=H$
4. methyl gallate  $R=CH_3$



5. oleanolic acid  $R_1=H$   $R_2=CH_3$
6. arjunolic acid  $R_1=OH$   $R_2=CH_2OH$

Các hợp chất phân lập được từ vỏ cây bàng *T. catappa L.* (Combretaceae)

Chất **6** phân lập được là chất bột màu trắng, đnc 231-232°C. Phổ  $^{13}C$ -NMR (DEPT) có tín hiệu của 30 cacbon gồm 7 nhóm metyl, 9 nhóm metylen, 6 nhóm methine (bao gồm một olefinic ( $\delta_c$  122.6) và 2 nhóm C mang oxy ( $\delta_c$  68.7

và 78.9) và 8 cacbon bậc bốn (bao gồm một carboxyl ( $\delta_c$  179.1) và một olefin ( $\delta_c$  144,6). Tín hiệu  $^1H$ -NMR tại  $\delta_H$  0.78 (s, 3H, Me-24), 0.80 (s, 3H, Me-25), 0.99 (s, 3H, Me-26), 0.99 (s, 3H, Me-29), 0.96 (s, 3H, Me-30) và tín hiệu tại  $\delta_H$  5.26 (H-12) cùng với dữ liệu từ phổ  $^{13}C$ -NMR cho thấy sự hiện diện của khung olean-12-ene [16].  $^1H$ -NMR có tín hiệu multiple tại  $\delta_H$  3.69 và doublet tại  $\delta_H$  3.57 ( $J = 9.5Hz$ ) được gán cho H-2 và H-3. Hai tín hiệu AB tại  $\delta_H$  3,54 và 3,35 cho thấy sự có mặt của nhóm chức  $-CH_2OH$  gắn với cacbon bậc bốn và được gán cho C-23. Ngoài ra, sự dịch chuyển hóa học của C-4 và C-24 đã dẫn đến sự sắp xếp của  $-CH_2OH$  ở vị trí C-23. Trong phổ HMBC có sự tương quan giữa Me-23/C-3, 4, 5, 24; Me-25/C-1, 5, 9, 10; Me-26/C-7, 8, 9, 14; Me-29/C-19;

20, 21, 30; Me-30/C-19, 20, 21, 29. kết hợp các dữ liệu phổ và so sánh với dữ liệu đã công bố về axit arjunolic [17], hợp chất **6** được xác định là axit arjunolic. Trước đây hợp chất axit arjunolic cũng đã được phân lập từ loài thực vật này [18].

#### IV. Kết luận

Nghiên cứu hóa thực vật của vỏ thân cây Bàng (*Terminalia catappa L.*) thu hái tại quận Hai Bà Trưng, Hà Nội đã phân lập được 6 hợp chất bao gồm triclin (**1**), quercitrin (**2**), methyl gallate (**3**), axit gallic (**4**), axit oleanolic (**5**) và axit arjunolic (**6**). Cấu trúc của các chất đã được xác định bằng phân tích dữ liệu phổ và so sánh với tài liệu. Trong đó hai hợp chất triclin (**1**) và quercitrin (**2**) lần đầu được phân lập từ cây Bàng (*Terminalia catappa L.*).

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí đề tài cơ sở viện Hóa Học, VAST.

**Tài liệu tham khảo:**

- [1]. Cock, IE. - The medicinal properties and phytochemistry of plants of the genus *Terminalia* (Combretaceae). *Inflammopharmacology*, 23 (5) (2015) 203- 229.
- [2]. Arumugam Vijaya Anand, Natarajan Divya, Pannerselvam Punniya Kotti. - An updated review of *Terminalia catappa*. *Pharmacognosy Reviews* 9 (18) (2015) 93-98.
- [3]. Chen PS and Lin TC. - Folk medicine *Terminalia catappa* and its major tannin components are effective in ovary cells. *Cancer letters* 52 (2000) 115-122.
- [4]. Divya N, Vijaya Anand A. Phytochemical investigation and *in vitro* anti-diabetic activity of *Terminalia catappa* leaves. *Int J of Phyto Pharm* 4 (2014)132-4.
- [5]. Sangavi R, Venkatalakshmi P, Brindha P. Anti-bacteria Activity of *Terminalia catappa* L. Bark Against some Bacterial Pathogens. *World J Pharm Pharm Sci.* 4(9) (2015) 987-992.
- [6]. Gao J, Tang X, Dou H, Fan Y, Zhao X, Xu Q. - Hepatoprotective activity of *Terminalia catappa* L. leaves and its two triterpenoids. *J Pharm Pharmacol* 56 (2004)1449-55.
- [7]. Yun-Lian Lin, Yueh-Hsiung Kuo, Ming-Shi Shiao, Chien-Chih Chen and Jun-Chih Ou. - Flavonoid glycosides from *Terminalia catappa* L.. *Journal of the Chinese Chemical Society* 47 (2000) 253-256.
- [8]. Ho Dac Hung, Doan Duy Tien, Nguyen Thi Ngoan, Ba Thi Duong, Do Quoc Viet, Pham Gia Dien, Bui Kim Anh. Chemical constituents from the leaves of *Terminalia catappa* L. (Combretaceae). *Vietnam Journal of Science and Technology* 60 (4) (2022) 625-630.
- [9]. Augusto L. Santos, Eduardo S. Yamamoto, Luiz Felipe D. Passero, Marcia D. Laurenti, Ligia F. Martins, Marta L. Lima, Miriam Uemi, Marisi G. Soares, Jo~ao Henrique G. Lago, Andre G. Tempone, and Patricia Sartorelli Chem.- Antileishmanial activity and immunomodulatory effects of triclin isolated from leaves of *Casearia arborea* (Salicaceae). *Chem. Biodiversity* (2017) 14, e1600458.
- [10]. Mi Li, Yunqiao Pu, Chang Geun Yoo, Arthur J. Ragauskas. - The Occurrence of triclin and its derivatives in plants. *Green Chemistry* (2015) 00 (1-14).
- [11]. Md Shihab Hasan, Md Iqbal Ahmed, Sukla Mondal, Shaikh Jamal Uddin, Mohammad Mehedi Masud, Samir Kumar Sadhu and Masami Ishibashi. - Antioxidant, antinociceptive activity and general toxicity study of *Dendrophthoe falcata* and isolation of quercitrin as the major component. *Oriental Pharmacy and Experimental Medicine* 6 (4) (2006) 355-360.
- [12]. Dong Gu Lee, Min Ju Ryu, Sunghun Cho, Ha Sook Chung, and Sanghyun Lee. -Identification of afzelin and quercitrin from *Pinus koraiensis* and their contents in genus *Pinus* using HPLC/UV analysis. *Natural Product Sciences* 20(3) (2014) 206-210.
- [13]. Mohammed Dahiru Ahmed, Muhammad Taher, Alhaji Hamusu Maimusa, Mohamad Fazlin Rezali, and Mohammed Imad Al-deen Mustafa Mahmud. - Antimicrobial activity of methyl gallate isolated from the leaves of *Glochidion superbum* against hospital isolates of methicillin resistant *staphylococcus aureus*. *Natural Product Sciences* 23 (1) (2017) 5-8.
- [14]. Hyang-Hee Lee, Jeong-Yong Cho, Jae-Hak Moon, and Keun-Hyung Park . -Isolation and Identification of antioxidative phenolic acids and flavonoid glycosides from *Camellia japonica* flowers. *Hort. Environ. Biotechnol.* 52 (3) (2011) 270-277.
- [15]. Abeer A. Mabrouk, Soad M. Abdel khalik, Mohamed I. S. Abdelhady, Kamelia F. Taha, Goda T. M. Dawoud. - Phytochemical composition and Antioxidant Activity of *Terminalia muelleri* and *Terminalia myriocarpa*. *Egypt. J. Chem.* 65 (10) (2022) 689 - 699.
- [16]. Werner Seebacher, Nebojsa Simic, Robert Weis, Robert Saf and Olaf Kunert. - Complete assignments of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR resonances of oleanolic acid, 18 $\alpha$ -oleanolic acid, ursolic acid and their 11-oxo derivatives. *Magnetic resonance in chemistry* 41(2003) 636 - 638.

[17]. Ramesh AS, Christopher JC, Radhika R, Setty CR. Isolation, characterization and cytotoxicity study of arjunolic acid from *Terminalia arjuna*. Nat Prod Res. 26(16) (2012) 1549-1552.

[18]. Nahandoo Ichôron, Terrumun A. Tor-Anyiin, John O. Igoli. - Arjunolic acid from the root bark of *Terminalia catappa* Linn. Trop J Nat Prod Res, 2 (11) (2018) 494-497.

## CHEMICAL CONSTITUENTS FROM THE STEM BARK OF TERMINALIA CATAPPA L. (COMBRETACEAE)

***Ho Dac Hung*<sup>§</sup>, *Do Trung Sy*<sup>§</sup>, *Nguyen Thi Diep*<sup>§</sup>, *Pham Quynh Trang*<sup>§</sup>,  
*Hoang Thi Phuong*<sup>§</sup>, *Tran Huu Huy*<sup>§</sup>, *Ha Thi Hai Yen*<sup>§</sup>, *Bui Kim Anh*<sup>§</sup>,  
*Mai Thi Minh Ngọc*<sup>¶</sup>, *Vu Dinh Hoang*<sup>\*\*</sup>**

**Abstract:** *Terminalia catappa* L. belongs to the family Combretaceae. It is a large tree species living mainly in the tropics. The *Terminalia catappa* species has been recognized as an important medicinal plant. Pharmacological studies have shown its antimicrobial, anti-inflammatory, antioxidant, hepatoprotective, and anticancer activities. Although many species of *Terminalia* in tropical Asia (including Vietnam) have been used in traditional medicine, there are few studies on the phytochemistry of *Terminalia catappa* L. (locally named Bang) in Vietnam. Continuing our interest in this plant, phytoconstituents of *Terminalia catappa*'s stem bark collected in Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam, were investigated. *Terminalia catappa* stem bark extraction was performed with solvents such as n-hexane and methanol. The extracted residues were treated by column chromatography on silica gel 60 (Merck, 40-63  $\mu\text{m}$ ), 100 (Merck, 63-200  $\mu\text{m}$ ) and Sephadex LH-20. Based on <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, 2D (HMBC, HSQC) NMR spectral data, mass spectrometry, and comparison of spectra data with literature, six known compounds were isolated and identified as tricetin (1), quercitrin (2), methyl gallate (3), gallic acid (4) oleanolic acid (5) and arjunolic acid (6). This is the first report of tricetin (1) and quercitrin (2) isolation from *Terminalia catappa*.

**Keywords:** *Terminalia catappa*, Combretaceae, tricetin, quercitrin, oleanolic acid, arjunolic acid

---

§ Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet St., Cau Giay, Ha Noi, Vietnam

¶ Hanoi Open University

\*\* Department of Pharmaceutical Chemistry, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet St., Hai Ba Trung, Hanoi, Vietnam



