

NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA CÂY THỐC LÉP ĐEO

Nguyễn Ngọc Hiếu^{1,2}, Nguyễn Thị Thu Trang³, Võ Thị Kiều Anh³, Nghiêm Đức Trọng⁴,
Nguyễn Hữu Tùng², Trần Đại Lâm³, Lê Đăng Quang^{3,*}

¹Học viện Khoa học và Công nghệ (GUST) - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST);

²Khoa Dược - Đại học Phenikaa;

³Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST);

⁴Bộ môn Thực vật - Đại học Dược Hà Nội

*Email: ledangquang2011@gmail.com

(Nhận bài ngày 09 tháng 5 năm 2022)

Tóm tắt

Từ phần trên mặt đất cây thốc lép đeo (*Desmodium sequax*) đã phân lập được bảy hợp chất (1-7). Trong số đó có bốn hợp chất thuộc nhóm phenolic, bao gồm naringenin (1), methyl *p*-coumarat (2), methyl caffeat (3), và 4-hydroxybenzaldehyd (4). Ba hợp chất còn lại (5-7) được xác định thuộc khung megastigman, bao gồm acid abscisic (5), dehydrovomifoliol (6), và (Z)-2-(2,4-dihydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexyliden) acid acetic (7). Cấu trúc hóa học của các hợp chất này được xác định bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) một chiều và hai chiều, cùng với khối phổ (MS). Các hợp chất này được phân lập và xác định cấu trúc lần đầu tiên từ cây thốc lép đeo (*D. sequax*) nói riêng, cũng như chi *Desmodium* nói chung.

Từ khóa: *Desmodium sequax*, Thốc lép đeo, Fabaceae, Phenolic, Megastigman, Cấu trúc.

Summary

Study on Chemical Constituents from the Plant *Desmodium sequax* Wall.

Phytochemical investigation on *D. sequax* aerial parts has led to the isolation of seven compounds (1-7). Among them, four compounds, including naringenin (1), methyl *p*-coumarate (2), methyl caffeate (3), and 4-hydroxybenzaldehyde (4), belong to phenolic class while the other three (5-7), including abscisic acid (5), dehydrovomifoliol (6), and (Z)-2-(2,4-dihydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexylidene) acetic acid (7) are of megastigmane type. Their chemical structures were elucidated by extensive analyses of 1D and 2D-NMR spectroscopy, as well as mass spectrometry. These compounds were also isolated and structurally identified for the first time from *D. sequax* and the genus *Desmodium*.

Keywords: *Desmodium sequax*, Fabaceae, Phenolic compound, Megastigmane, Structure.

1. Đặt vấn đề

Thốc lép đeo, hay còn gọi là lục lạc lá ổi, Trảng quạ đeo có tên khoa học là *Desmodium sequax*, thuộc họ Đậu (Fabaceae). Cây mọc tự nhiên ở các bãi cỏ ven đường, trảng cỏ, cây bụi được phân bố chủ yếu ở các tỉnh Lào Cai, Lai Châu, Cao Bằng, Thanh Hóa. Trong y học dân gian, cành và lá của thốc lép đeo được sử dụng để điều trị sốt rét, cầm máu vết thương, và tiêu viêm. Trong khi đó, rễ cây được sử dụng để chữa thấp khớp, bổ hư sát trùng, và hen suyễn [1]. Cho đến nay, nghiên cứu về cây thốc lép đeo là rất hạn chế. Một nghiên cứu ở Ấn Độ vào năm 1998 báo cáo về sự có mặt của một số dẫn xuất 5-deoxyflavon trong phần gỗ thân của cây [2]. Một nghiên cứu khác chỉ ra tác dụng kiểm soát một số chủng nấm gây bệnh trên thực vật của cao chiết tổng và thành phần hoạt chất lupeol có trong thốc lép đeo. Do đó, chúng tôi thực hiện nghiên cứu này để góp phần làm sáng tỏ thành phần hóa học của dược liệu thốc

lép đeo và làm tiền đề cho nhiều nghiên cứu dược lý tương lai cho cây thuốc này.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Mẫu thốc lép đeo được thu hái vào tháng 5/2020. Mẫu được giám định tên khoa học là *Desmodium sequax* bởi DS. Nghiêm Đức Trọng (Bộ môn Thực vật, trường Đại học Dược Hà Nội). Tiêu bản mẫu được lưu tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số DS-29520.

Phương pháp nghiên cứu

Các hợp chất được phân lập bằng các phương pháp sắc ký trên *silica gel* pha thuận-pha đảo (RP-C18, 40-63 μ m, Merck, Đức), Sephadex LH-20 (Merck, Đức). Sắc ký lớp mỏng được tiến hành trên bản tráng sẵn GF₂₅₄ (Merck, Đức). Các thí nghiệm sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) được tiến hành trên hệ thống Agilent 1260 HPLC system. Dung môi sử dụng trong phân lập được

mua từ Samchun Pure Chemicals (Hàn Quốc). Dung môi sử dụng trong HPLC được mua từ VWR Chemicals (Avantor, Mỹ). Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR được đo ở máy Bruker Avance (500 và 600 MHz, BrukerSpin, Đức) tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Chiết xuất và phân lập

Phần trên mặt đất của *D. sequax* (3 kg) được ngâm chiết với methanol (5 L $\times$ 5 ngày $\times$ 3 lần). Dịch chiết được gom lại và cất thu hồi dung môi để thu được 134,0 g cao chiết tổng. Cao chiết tổng được phân tán vào nước cất (3 L) và lắc phân bố với dung môi ethyl acetat (3 lần $\times$ 3 L). Lọc dung môi được gom lại và cất quay dưới áp suất giảm thu được 66,0 g. Phân đoạn ethyl acetat (66,0 g) được phân tách trên cột thô *silica gel* pha thuận và rửa giải bằng hệ dung môi *n*-hexan và ethyl acetat (từ 20:1 đến 0:1) thu được 24 phân đoạn DSE 1-24. Dựa trên sắc ký lớp mỏng, phân đoạn DSE 16, 18, 22, và 23 được chọn để phân lập chất. Phân đoạn DSE 16 (2,0 g) được phân tách trên cột *silica gel* pha đảo, rửa giải bằng hệ dung môi MeOH/H₂O=1/1 (tt/tt) thu được 4 phân đoạn nhỏ DSE 16.1-4. Phân đoạn 16.4 (70 mg) được phân tách trên sắc ký HPLC điều chế với điều kiện 0-30 phút: 32-34% acetonitril trong nước có chứa 0,1% acid formic thu được hợp chất **2** (11,7 mg; t_R = 20,2 phút). Phân đoạn DSE 18 (1,2 g) cũng được tinh chế qua cột sắc ký pha đảo (hệ dung môi MeOH 50%), sau đó tiếp tục tinh chế qua sắc ký HPLC điều chế với chương trình 0-22 phút: 20-25% acetonitril để thu được hợp chất **4** (9,2 mg; t_R = 13,6 phút), **6** (5,0 mg; t_R = 19,3 phút), và **7** (7,9 mg; t_R = 20,2 phút). Tương tự như vậy hai phân đoạn DSE 22 (1,0 g) và DSE 23 (1,7 g) cũng được tinh chế qua cột pha đảo C-18, rửa giải với hệ dung môi MeOH và nước (1:1, tt/tt) thu được hợp chất **3** (8,2 mg), **1** (9,0 mg), và **5** (8,5 mg) tương ứng.

Naringenin (**1**): gồm dính không màu. ESI-MS m/z 273 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, methanol-*d*₄): δ_H 7,31 (2H, d, J = 8,4 Hz, H-2',6'); 6,82 (2H, d, J = 8,4 Hz; H-3',5'); 5,90 (1H, d, J = 1,8 Hz, H-6); 5,88 (1H, d, J = 1,8 Hz, H-8); 5,34 (1H, dd, J = 3,0; 13,2 Hz, H-2); 3,11 (1H, dd, J = 13,2; 17,4 Hz, H-3a); 2,70 (1H, dd, J = 3,0; 17,4 Hz, H-3b); ¹³C-NMR (150 MHz, methanol-*d*₄): δ_C 80,8 (C-2); 44,3 (C-3); 198,1 (C-4); 165,2 (C-5); 97,4 (C-6); 168,7 (C-7); 96,5 (C-8); 165,8 (C-9); 103,7 (C-10); 131,4 (C-1'); 129,3 (C-2'); 116,6 (C-3'); 159,3 (C-4'); 116,6 (C-5'); 129,3 (C-6').

Methyl *p*-coumarat (**2**): gồm dính không màu.

ESI-MS m/z 179 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, methanol-*d*₄): δ_H 7,61 (1H, d, J = 16,0 Hz, H-7); 7,44 (2H, d, J = 8,5 Hz, H-2,6); 6,80 (2H, d, J = 8,5 Hz, H-3,5); 6,31 (1H, d, J = 16,0 Hz, H-8); 3,76 (3H, s, OMe); ¹³C-NMR (125 MHz, methanol-*d*₄): δ_C 169,7 (C-9); 161,3 (C-4); 146,5 (C-7); 131,1 (C-2,6); 127,1 (C-1); 116,8 (C-8); 114,9 (C-3,5); 52,0 (OMe).

Methyl caffeat (**3**): bột vô định hình màu trắng. ESI-MS m/z 195 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, methanol-*d*₄): δ_H 7,54 (1H, d, J = 16,2 Hz, H-7); 7,03 (1H, d, J = 2,4 Hz, H-2); 6,94 (1H, dd, J = 2,4; 7,8 Hz, H-5); 6,77 (1H, d, J = 7,8 Hz, H-6); 6,26 (1H, d, J = 16,2 Hz, H-8); 3,76 (3H, s, OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, methanol-*d*₄): δ_C 169,8 (C-9); 149,6 (C-4); 146,9 (C-8); 146,8 (C-8); 127,7 (C-1); 122,9 (C-6); 116,5 (C-5); 115,1 (C-2); 114,8 (C-7); 52,0 (OMe).

4-Hydroxybenzaldehyd (**4**): bột vô định hình màu trắng. ESI-MS m/z 123 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, methanol-*d*₄): δ_H 9,763 (1H, s, CHO); 7,77 (2H, d, J = 8,4 Hz, H-2,6); 6,91 (2H, d, J = 8,4 Hz, H-3,5); ¹³C-NMR (150 MHz, methanol-*d*₄): δ_C 192,8 (C-7); 165,3 (C-4); 133,4 (C-2,6); 130,3 (C-1); 116,9 (C-3,5).

Acid abscisic (**5**): gồm dính không màu. ESI-MS m/z 265 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, methanol-*d*₄): δ_H 2,18 (1H, d, J = 16,2 Hz, H-3a); 2,53 (1H, d, J = 16,2 Hz, H-3b); 5,91 (1H, m, H-5); 6,17 (1H, dd, J = 1,2; 16,2 Hz, H-7); 7,73 (1H, dd, J = 1,2; 16,2 Hz, H-8); 5,77 (1H, brs, H-10); 2,01 (3H, d, J = 1,2 Hz, H-12); 1,03 (3H, s, H-13); 1,06 (3H, brs, H-14); 1,93 (3H, d, J = 1,2 Hz, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, methanol-*d*₄): δ_C 80,6 (C-1); 42,8 (C-2); 50,7 (C-3); 201,1 (C-4); 127,5 (C-5); 166,8 (C-6); 136,7 (C-7); 129,8 (C-8); 148,2 (C-9); 122,1 (C-10); 171,2 (C-11); 21,0 (C-12); 24,7 (C-13); 23,6 (C-14); 19,6 (C-15).

Dehydrovomifoliol (**6**): gồm dính không màu. ESI-MS m/z 221 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, methanol-*d*₄): δ_H 6,99 (1H, d, J = 15,5 Hz, H-7); 6,44 (1H, d, J = 15,5 Hz, H-8); 5,93 (1H, m, H-4); 2,59 (1H, d, J = 17,0 Hz, H-2a); 2,30 (3H, s, H-10); 2,28 (1H, dd, J = 1,5; 17,0 Hz, H-2b); 1,90 (3H, d, J = 1,5 Hz, H-11); 1,06 (3H, s, H-13); 1,02 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (125 MHz, methanol-*d*₄): δ_C 200,7 (C-9); 200,4 (C-3); 164,7 (C-5); 148,3 (C-7); 131,7 (C-8); 128,0 (C-4); 80,0 (C-6); 50,5 (C-2); 42,6 (C-1); 27,6 (C-10); 24,7 (C-13); 23,5 (C-12); 19,2 (C-11).

(Z)-2-(2,4-dihydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexyliden) acid acetic (**7**): bột vô định hình màu vàng nhạt. ESI-MS m/z 215 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, methanol-*d*₄): δ_H 1,53 (1H, dd, J = 3,6; 14,4 Hz,

H-3a); 1,90 (1H, dd, $J = 1,2$; 14,4 Hz, H-3b); 4,21 (1H, quint, $J = 3,6$ Hz, H-4); 2,42 (1H, dt, $J = 1,8$; 13,8 Hz, H-5a); 1,75 (1H, ddd, $J = 1,8$; 3,0; 13,8 Hz, H-5b); 5,75 (1H, s, H-7); 1,46 (3H, s, H-9); 1,27 (3H, s, H-10); 1,76 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, methanol- d_4): δ_{C} 185,7 (C-1); 37,2 (C-2); 48,0 (C-3); 67,2 (C-4); 46,4 (C-5); 89,0 (C-6); 113,3 (C-7); 174,4 (C-8); 27,0 (C-9); 31,0 (C-10); 27,4 (C-11).

3. Kết quả và bàn luận

Hợp chất **1** được phân lập dưới dạng gồm dính không màu. Phổ khối ESI-MS cho thấy một tín hiệu $[\text{M}+\text{H}]^+$ ở m/z 273 tương ứng với công thức phân tử là $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Phổ ^1H -NMR cho thấy các tín hiệu đặc trưng của hệ A_2B_2 , bao gồm hai tín hiệu proton ở δ_{H} 7,31 (2H, d, $J = 8,4$ Hz, H-2',6') và 6,82 (2H, d, $J = 8,4$ Hz; H-3',5'). Ngoài ra, cặp tín hiệu mũi đôi tại 5,90 (1H, d, $J = 1,8$ Hz, H-6) và 5,88 (1H, d, $J = 1,8$ Hz, H-8) cũng rất đặc trưng cho proton vòng A của khung flavonoid. Phổ ^{13}C -NMR có 13 tín hiệu, trong đó có hai tín hiệu cao ở δ_{C} 129,0 và 116,3. Do đó có thể suy luận rằng hợp chất **1** sẽ có 15 carbon, tương ứng với khung flavonoid. Phổ ^1H -NMR còn có bộ ba tín hiệu thuộc loại dd (double of doublet) tại δ_{H} 5,34 (1H, dd, $J = 3,0$; 13,2 Hz, H-2); 3,11 (1H, dd, $J = 13,2$; 17,4 Hz, H-3a) và 2,70 (1H, dd, $J = 3,0$; 17,4 Hz, H-3b). Đây là bộ tín hiệu đặc trưng cho H-2 và H-3 của khung chất flavanon. Cấu trúc hóa học của hợp chất **1** được xác định là naringenin qua việc phân tích phổ NMR và MS, đồng thời so sánh với dữ liệu phổ trong tài liệu đã công bố [3].

Hợp chất **2** là một chất gồm dính không màu có công thức phân tử là $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, được xác định bởi tín hiệu $[\text{M}+\text{H}]^+$ ở m/z 179. Phổ ^1H -NMR của **2** cho thấy sự xuất hiện của cặp tín hiệu tại δ_{H} 7,61 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-7) và 6,31 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-8) đặc trưng cho một liên kết đôi cấu dạng *trans*. Thêm vào đó, cặp tín hiệu tại δ_{H} 7,44 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-2,6) và 6,80 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-3,5) rất đặc trưng cho hệ spin A_2B_2 của vòng thơm benzen. Ngoài ra, còn có một tín hiệu tương ứng với một nhóm methoxy tại δ_{H} 3,76 (3H, s, OMe). Phổ ^{13}C -NMR cho thấy 8 tín hiệu carbon, trong đó có 2 tín hiệu đúp tại δ_{C} 131,1 và 116,8. Điều này phù hợp với suy luận về vòng benzen thế ở vị trí 1,4 nói trên. So sánh dữ liệu phổ NMR của **2** với dữ liệu đã công bố cho phép xác định **2** là methyl *p*-coumarat [4].

Phổ ^1H và ^{13}C -NMR của hợp chất **3** có nhiều điểm tương đồng với phổ của hợp chất **2**, bao gồm cặp tín hiệu ở δ_{H} 7,54 (1H, d, $J = 16,2$ Hz, H-7) và 6,26 (1H, d, $J = 16,2$ Hz, H-8), cùng với tín

hiệu methoxyl ở δ_{H} 3,76 (3H, s, OMe). Tuy nhiên, khác với phổ proton NMR của **2**, phổ của hợp chất **3** xuất hiện ba tín hiệu proton tương ứng với hệ spin ABX, bao gồm các tín hiệu cộng hưởng tại δ_{H} 7,03 (1H, d, $J = 2,4$ Hz, H-2); 6,94 (1H, dd, $J = 2,4$; 7,8 Hz, H-5); 6,77 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-6). Điều này cho thấy, hợp chất **3** là dẫn xuất của caffeic acid. So sánh phổ của **3** với dữ liệu phổ đã công bố cho phép xác định hợp chất **3** là methyl caffeat [5].

Hợp chất **4** được phân lập dưới dạng bột vô định hình màu trắng. Phổ ESI-MS cho thấy một pic $[\text{M}+\text{H}]^+$ tại m/z 123, cho phép xác định công thức phân tử của **4** là $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Phổ ^1H -NMR của **4** chỉ có ba tín hiệu tại δ_{H} 9,763 (1H, s, CHO); 7,77 (2H, d, $J = 8,4$ Hz, H-2,6) và 6,91 (2H, d, $J = 8,4$ Hz, H-3,5). Điều này cho thấy rằng hợp chất **4** có một chức aldehyd và một vòng benzen thế ở vị trí 1,4. So sánh dữ liệu phổ của **4** với tài liệu đã công bố cho phép xác định cấu trúc của **4** là 4-hydroxybenzaldehyd [6].

Hợp chất **5** là một chất ở dạng gồm dính không màu và tan trong methanol. Công thức phân tử của **5** được xác định là $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ thông qua sự xuất hiện của một tín hiệu $[\text{M}+\text{H}]^+$ tại m/z 265 trên phổ ESI-MS. Phổ ^1H -NMR cho thấy sự xuất hiện của bốn nhóm methyl tại δ_{H} 2,01 (3H, d, $J = 1,2$ Hz, H-12); 1,03 (3H, s, H-13); 1,06 (3H, brs, H-14); 1,93 (3H, d, $J = 1,2$ Hz, H-15), đồng thời với 15 tín hiệu carbon ở phổ ^{13}C -NMR. Điều này gợi ý rằng đây là một hợp chất thuộc nhóm sesquiterpenoid. Để xác định được khung chất của **5** thì dữ liệu phổ hai chiều HSQC, HMBC đã được sử dụng. Việc xây dựng khung chất được bắt đầu từ các tương quan HMBC của bốn nhóm methyl (Hình 2), cho thấy rằng hợp chất **5** thuộc nhóm megastigmane. Một số tương quan HMBC quan trọng như H-15/ C-5,6, C-1; H-13,14/ C-1,2,3; H-7/ C-1,6,7; và H-12/C-8,9,10 đã định hình được khung chất như trong Hình 1. Vị trí của nhóm carbonyl (δ_{C} 201,1) và nhóm chức carboxylic (δ_{C} 171,5) được xác định lần lượt qua các tương quan HMBC của H-3/C-4 và H-10/C-11. Cấu dạng của liên kết đôi giữa C-7 và C-8 được xác định là *trans* qua giá trị của hằng số ghép cặp $J = 16,2$ Hz. Cấu dạng của liên kết đôi giữa C-9 và C-10 được xác định là *trans* qua việc so sánh độ chuyển dịch hóa học của H-8 và C-8 với dữ liệu phổ của *cis*, *trans*- và *trans-trans* acid abscisic trong tài liệu tham khảo [7]. Như vậy, cấu trúc hóa học của **5** được xác định là *trans*, *trans*-acid abscisic qua việc phân tích tổng hợp phổ NMR một chiều và hai

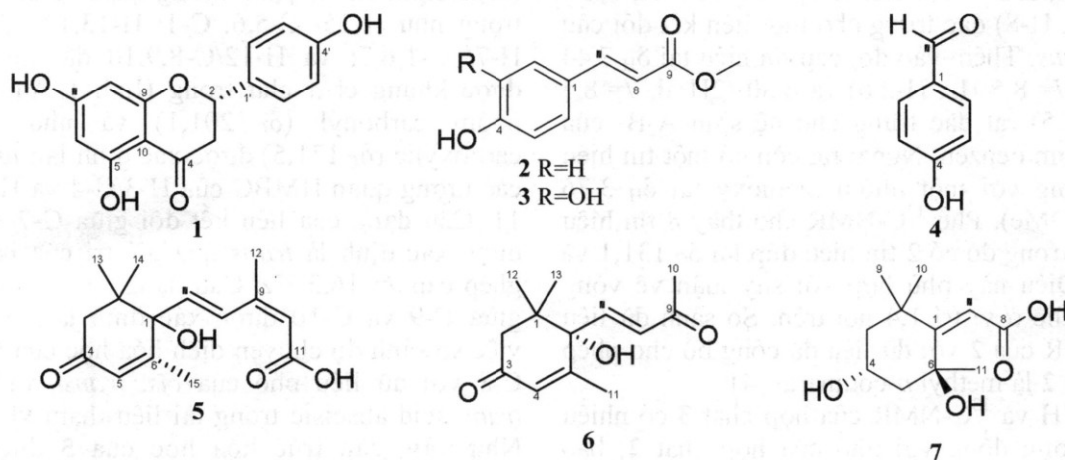
chiều, phổ khối ESI-MS, và so sánh với tài liệu tham khảo.

Phổ NMR của hợp chất **6** có nhiều điểm tương đồng với phổ của hợp chất **5**, bao gồm bộ ba tín hiệu proton tại δ_H 6,99 (1H, d, $J=15,5$ Hz, H-7); 6,44 (1H, d, $J=15,5$ Hz, H-8); 5,93 (1H, m, H-4), cùng với ba tín hiệu tương ứng với ba nhóm methyl tại δ_H 1,90 (3H, d, $J=1,5$ Hz, H-11); 1,06 (3H, s, H-13); 1,02 (3H, s, H-12). Tuy nhiên phổ ^{13}C -NMR chỉ cho thấy có 13 tín hiệu, điều này chứng tỏ hợp chất **6** thuộc nhóm norsesquiterpenoid. Phổ ^{13}C -NMR còn cho thấy sự hiện diện của hai nhóm carbonyl tại δ_C 200,7 và 200,4 cùng với đó là bốn carbon thuộc loại olefin, tương ứng với hai liên kết đôi. Một điểm đáng chú ý nữa là sự hiện diện của một tín hiệu methyl tại δ_H 2,30 (3H, s), tương ứng với độ chuyển dịch hóa học của nhóm methyl trong nhóm chức acetyl. Từ đó có thể suy luận được cấu trúc hóa học của **6** là một megastigman tương tự như **5**, nhưng có 13 carbon, trong đó có một liên kết đôi dạng *trans* ở mạch nhánh, cùng với một nhóm acetyl. Qua việc so sánh với dữ liệu phổ của tài liệu tham khảo, cấu trúc của **6** được xác định là dehydrovomifoliol [8].

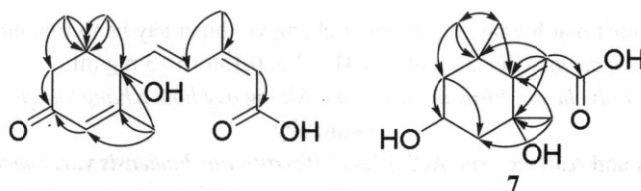
Hợp chất **7** được phân lập dưới dạng bột vô định hình màu vàng nhạt. Trên phổ khối ESI-MS xuất hiện pic $[\text{M}+\text{H}]^+$ ở m/z 215, tương ứng với công thức phân tử $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Phổ proton NMR xuất hiện một tín hiệu proton loại olefin ở δ_H 5,75 (1H, s, H-7) cùng với ba nhóm methyl tại δ_H 1,46 (3H, s, H-9); 1,27 (3H, s, H-10); 1,76 (3H, s, H-11). Phổ NMR hai chiều được sử dụng để xác định cấu trúc của **7**. Các tương quan HMBC quan trọng từ các nhóm methyl như H-9,10/C-1,2,3; H-11/C-1,5,6 giúp định hình các mảnh cấu trúc

(Hình 2). Vị trí của carbon tại δ_C 67,2 được xác định qua các tương quan HMBC và phân tích độ bội của các tín hiệu proton tại δ_H 1,53; 1,99; 4,21; 2,42; 1,75. Đáng chú ý là carbon tại δ_C 185,7 không phải là một nhóm carbonyl như thông thường, mà được xác định thuộc về một nối đôi kết hợp với carbon tại δ_C 113,3 qua các tương quan HMBC của H-7/C-1,2,6. Cuối cùng nhóm chức carboxylic tại δ_C 174,4 được xác định thông qua tương quan HMBC của H-7 và C-8. Tổng hợp các thông tin bên trên giúp xác định được cấu trúc hóa học của **7** là (*Z*)-2-(2,4-dihydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexyliden) acid acetic. Dữ liệu phổ của **7** cũng trùng khớp với hợp chất tương ứng đã được báo cáo trước đó [9].

Theo tìm hiểu của nhóm tác giả thì số lượng nghiên cứu trên cây thóc lép đeo (*D. sequax*) trong nước và trên thế giới là rất hạn chế. Các nghiên cứu chỉ ra một số thành phần hóa học được phân lập từ *D. sequax* là các dẫn xuất 5-deoxyflavon và lupeol. Do đó nghiên cứu hiện tại giúp cung cấp thêm thông tin về thành phần hóa học của cây, tạo tiền đề cho các nghiên cứu sau này về hóa học cũng như tác dụng dược lý. Các hợp chất báo cáo trong nghiên cứu này đều được phân lập và xác định cấu trúc lần đầu tiên từ cây thóc lép đeo. Trong các chất phân lập được thì ngoài các hợp chất thông dụng như naringenin (**1**), methylcoumarat (**2**), methyl caffeat (**3**), và 4-hydroxybenzaldehyd thì các dẫn xuất thuộc khung megastigman (**5-7**) cũng đáng lưu ý. Số lượng carbon ở các megastigman trong *D. sequax* cũng rất đa dạng (11-15 carbon), điều này cho thấy sự đa dạng về mặt hóa học và tiềm năng tìm ra các hoạt chất sinh học mới từ cây.



Hình 1. Cấu trúc hóa học của các hợp chất phân lập được từ thóc lép đeo (*D. sequax*)



Hình 2. Tương quan ($^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$) HMBC quan trọng của hợp chất 5 và 7

4. Kết luận

Bảy hợp chất (1-7) được phân lập và xác định cấu trúc từ cây thóc lép đeo (*D. sequax*) bằng các phương pháp sắc ký và phổ khác nhau. Trong đó bao gồm bốn hợp chất thuộc nhóm phenolic (1-4) và ba hợp chất thuộc khung megastigman (5-7). Các hợp chất này lần đầu tiên được phân lập từ loài

Desmodium sequax nói riêng và chi *Desmodium* nói chung. Kết quả nghiên cứu góp phần vào việc làm sáng tỏ thành phần hóa học của cây thóc lép đeo.

Lời cảm ơn: Công trình này được tài trợ bởi Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam dưới mã số đề tài GUST.STS.ĐT2020-HH15.

Tài liệu tham khảo

1. Võ Văn Chi (2012), Từ điển cây thuốc Việt Nam, tập 2, NXB Y học, 886-887.
2. Zeba S., Asif Z. (1998), Chemical constituents of *Desmodium sequax*, *Indian Journal of Chemistry*, 37B 1081-1082.
3. Kyekyeku J., Adosraku R., Asare-Nkansah S. (2017), LC-HRESI-MS/MS profiling of flavonoids from *Chlorophora regia* (Moraceae), *Journal of Pharmaceutical Research International*, 16(1), 1-9.
4. Avó J., Cunha-Silva L., Lima J. C., Jorge Parola A. (2014), Design and synthesis of photoactive ionic liquids, *Organic Letters*, 16(10), 2582-2585.
5. Fujioka T., Furumi K., Fujii H., Okabe H., Mihashi K., Nakano Y., Matsunaga H., Katano M., Mori M. (1999), Antiproliferative constituents from Umbelliferae plants. V. A new furanocoumarin and falcariindiol furanocoumarin Ethers from the root of *Angelica japonica*, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 47(1), 96-100.
6. Ren-Yi G., Lei X., Yi K., Ili-Ming C., Jian-Chun Q., Li L., Sheng-Xiang Y., Li-Chun Z. (2015), Chaetominine, (+)-alantrypinone, questin, isorhodoptilometrin, and 4-hydroxybenzaldehyde produced by the endophytic fungus *Aspergillus sp.* YL-6 inhibit wheat (*Triticum aestivum*) and radish (*Raphanus sativus*) germination, *Journal of Plant Interactions*, 10(1), 87-92.
7. Ferreres F., Andrade P., Tomás-Barberán F.A. (1996), Natural occurrence of abscisic acid in heather honey and floral nectar, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(8), 2053-2056.
8. Yuan Z., Zheng X., Zhao Y., Liu Y., Zhou S., Wei C., Hu Y., Shao H. (2018), Phytotoxic compounds isolated from leaves of the invasive weed *Xanthium spinosum*, *Molecules*, 23(11), 2840.
9. Wu Y., Su J., Guo R. X., Ren T. K., Zhang M., Dong M., Sauriol F., Shi Q., Gu Y., Huo C. (2014), Two new non-taxoids from leaves of *Taxus cuspidata*, *Chemistry of Natural Compounds*, 50(4), 603-605.

Tạp chí Dược liệu, tập 27, số 3/2022 (Trang 135 -142)

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CỦA MỘT SỐ NHÓM CHẤT CHÍNH VÀ HOẠT TÍNH KHÁNG KHUẨN CỦA CAO CHIẾT ETHANOL TỪ LÁ NHẬT MẬT HƯƠNG

Nguyễn Nhật Minh, Nguyễn Thanh Phong, Lý Hải Triều, Lâm Bích Thảo*

Trung tâm Sâm và Dược liệu thành phố Hồ Chí Minh - Viện Dược liệu

*Email: thaonhi19842002@gmail.com

(Nhận bài ngày 06 tháng 5 năm 2022)

Tóm tắt

Nhật mật hương là cây thân thảo được sử dụng chủ yếu làm cảnh ở Việt Nam. Trong nghiên cứu này, nhật mật hương được xác định sự hiện diện và hàm lượng một số nhóm chất chính trong lá như polyphenol, flavonoid và tannin bằng phương pháp đo quang phổ UV-Vis. Hoạt tính kháng oxy hóa của cao lá nhật mật hương được khảo sát bằng phương pháp đánh bắt gốc tự do DPPH và ABTS. Mặt khác, hoạt tính kháng khuẩn của cao lá nhật mật hương cũng được thử nghiệm trên 6 chủng vi khuẩn gây bệnh trên đường hô hấp là *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Streptococcus pyogenes*, *Klebsiella pneumoniae*, *Streptococcus pneumoniae*, *Haemophilus influenzae*. Kết quả cho thấy, trong lá nhật mật hương có chứa các nhóm hợp chất quan trọng như tinh dầu, carotenoid, triterpenoid, flavonoid, saponin, acid hữu cơ, chất khử, polyuronic và tannin, trong đó hàm lượng polyphenol, flavonoid và tannin lần lượt là 7,72 mgGAE/g; 2,35 mgRE/g và 1,56 mgTAE/g. Cao lá nhật mật hương cũng có khả năng đánh bắt gốc tự do DPPH và ABTS tốt với IC₅₀ lần lượt là 223,19