

Tài liệu tham khảo

1. Phạm Hoàng Hộ (1999). *Cây cỏ Việt Nam*, Nhà xuất bản Trẻ, Hà Nội.
2. Đỗ Tá Lợi (2006), *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam* (tái bản lần thứ 1). Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.
3. Atta-ur-Rahman (Ed.) (2000). Bioactive natural products derived from *Polygonum* species of plants: their structures and mechanisms of action, *Studies in Natural Products Chemistry*. 22, 607-642.
4. Atta-Ur-Rahman, Ngounou F. N., Iqbal Choudhary M., Shahid M., Talat M., Nur-E-Alam M., Seema Z., Lontsi D., Ayasor J. F. Sondengam B. L. (2001), New antioxidant and antimicrobial ellagic acid derivatives from *Pteleopsis hylodendron*, *Planta Medica*, 67, 335- 339.
5. Ho L., Ferruzzi M. G., Janle E. M., Wang J., Gong B., Chen T. Y., Lobo J., Cooper B., Wu Q. L., Talcott S. T., Percival S. S., Simon J. E., Pasinetti G. M. (2013), Identification of brain-targeted bioactive dietary quercetin-3-O-glucuronide as a novel intervention for Alzheimer's disease. *The FASEB Journal* 27(2), 769-81.
6. Narasimhulu, G., Rao P.V. and Reddy K.S. (2014), The genus *Polygonum* (Polygonaceae): An ethnopharmacological and phytochemical perspectives-review, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6 (2), 21-45.
7. Wang K.-J., Zang Y.-J., Yang C.-R.R. (2006), Recent advance on the chemistry and bioactivity of genus *Polygonum*, *Natural Product Research and Development*, (18), 151- 164.
8. Agrawal P. K., (1989), Carbon-13 NMR of flavonoids, Elsevier Science Publishers B. V., 152-153.
9. Elisabetta C. Pier L. C., Guido F., Barbara R., Roberto C. (2003), Flavonoids analysis of four *Viola* species of Narbonensis complex in two different vegetative phases, *Caryologia*, 56 (3), 365-371.
10. Wang K. W., Zhu J. R., and Shen L. Q (2013), A new lignan with anti-tumour activity from *Polygonum perfoliatum* L., *Natural Products Research*, 27(6), 568-73.
11. Li X -C., Hala N. E., Charles D. H., Alice M. C. (1999), NMR assignments of ellagic acid derivatives, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 37(11), 856 - 859.

Tạp chí Dược liệu, tập 19, số 6/2014 (Trang 338 - 342)

CÁC HỢP CHẤT DỊ VÒNG TỪ CÂY LẠC TIỀN

Nguyễn Tân Phát^{1,*}, Phùng Văn Trung¹, Bùi Trọng Đạt¹, Phan Nhật Minh¹, Nguyễn Minh Sơn², Lê Thị Việt Hoa¹, Nguyễn Ngọc Hạnh¹

¹ Viện Công nghệ Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam

² Trường Đại học Sư Phạm TP. HCM

*E-mail: phat_nguyentan88@yahoo.com hoặc ntphat@ict.vast.vn

(Nhận bài ngày 01 tháng 8 năm 2014)

Tóm tắt

Từ dịch chiết methanol của phần trên mặt đất cây lạc tiên (*Passiflora foetida* L.) được thu hái ở tỉnh An Giang, 3 hợp chất dị vòng acid indole-3-acetic (1), acid pyroglutamic (2), adenosin (3) và 1 polyol *myo*-inositol (4) đã được phân lập. Cấu trúc của các hợp chất được xác định bởi phổ cộng hưởng từ hạt nhân (1D và 2D-NMR) và so sánh với dữ liệu phổ được công bố trong tài liệu tham khảo.

Từ khóa: Cây lạc tiên, *Passiflora foetida*, Acid indole-3-acetic, Acid pyroglutamic, Adenosine, Myo-inositol.

Summary

Heterocyclic Compounds from *Passiflora foetida* L.

Three heterocyclic compounds including indole-3-acetic acid (1), pyroglutamic acid (2), adenosine (3), and one polyol *myo*-inositol (4) were isolated from the methanol extract of the aerial part of *Passiflora foetida* L.. Their structures were elucidated by (1D and 2D-NMR) and comparison with the published data.

Keywords: *Passiflora foetida*, Indole-3-acetic acid, Pyroglutamic acid, Adenosine, Myo-inositol.

1. Đặt vấn đề

Theo y học cổ truyền, cây lạc tiên có vị ngọt, hơi đắng, tính mát, có tác dụng thanh nhiệt, giải độc, lợi thủy, dùng làm thuốc an thần, chữa mất ngủ, suy nhược thần kinh, mát gan, tim hồi hộp, mất ngủ [1], [2]. Ngoài ra, lạc tiên có tác dụng chống tăng sinh tế bào ung thư, diệt ký sinh

trùng, kháng khuẩn, kháng nấm, giảm đau [7], [8], [9], [10]... Các tác giả Huỳnh Lời, Trần Hùng đã phân lập được 2 hợp chất: vitixin, 2"-xylosylvitixin từ thân lá lạc tiên; đã xây dựng phương pháp định lượng vitixin trong cây lạc tiên bằng HPLC [3], [4]. Trong các công bố trước, chúng tôi đã phân lập được 9 hợp chất từ

Phô $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm) cho tín hiệu của các proton: 2 proton vòng thơm ghép cặp ortho ở 7,49 (1H, d , $J = 8,0$ Hz, H-4) và 7,34 (1H, d , $J = 8,5$ Hz, H-7); 2 proton vòng thơm ghép cặp vừa *ortho* và *para* ở 6,97 (1H, td , $J = 1,0$ và 8,0 Hz, H-5) và 7,07 (1H, td , $J = 1,0$ và 8,0 Hz, H-6), chứng tỏ (1) có 1 vòng thơm thế 2 vị trí 1,2. Ngoài ra, phô $^1\text{H-NMR}$ còn có 1 proton vòng thơm ở 7,22 (1H, d , $J = 2,0$ Hz, H-2); 2 proton của nhóm methylen ở 3,63 (2H, s , H-8) và 1 proton của nhóm amin bậc hai ở 10,88 (1H, s , NH). Phô $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm) kết hợp với DEPT cho tín hiệu của 10 carbon: 1 carbon carbonyl ở 173,1 (C-9); 3 carbon bậc bốn vòng thơm ở 107,6 (C-3), 127,1 (C-3a), 136,0 (C-7a); 5 carbon methyl vòng thơm ở 118,3 (C-5), 118,5 (C-4), 113,3 (C-7), 120,9 (C-6), 123,8 (C-2) và 1 carbon methylen ở 30,9 (C-8). Dự đoán (1) có khung aglycon là indol và 1 nhóm methylen ngoài vòng. Phô HMBC, cho thấy 2 proton của nhóm methylen ở δ_{H} 3,63 (2H, s , H-8) tương tác với 2 carbon bậc bốn vòng thơm ở δ_{C} 107,6 (C-3), 127,1 (C-3a), 1 proton methyl vòng thơm ở δ_{C} 123,8 (C-2) và 1 carbon carbonyl ở δ_{C} 173,1 (C-9). Chứng tỏ (1), có nhóm methylen 1 đầu gắn vào khung indol tại vị trí C-3 và 1 đầu gắn vào nhóm carbonyl (C-9).

Chúng tôi nhận danh hợp chất (1) là: acid indol-3-ylacetic (acid indol-3-acetic). Dữ liệu phô của (1) phù hợp với tài liệu đã công bố [11].

(2): Phô ESI-MS cho píc ion già phân tử m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+ = 130$, m/z : $[\text{M}-\text{H}]^- = 128$; ứng với CTPT $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$.

Phô $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm) cho tín hiệu của các proton: 1 proton của nhóm amin bậc hai ở 7,82 (1H, s , NH), 1 proton methyl ở 3,96 (1H, dd , $J = 4,5$ và 9,5 Hz, H-5), 4 proton của 2 nhóm methylen ở 2,19-2,27 (1H, m , H-4a), 1,84-1,90 (1H, m , H-4b) và 1,98-2,09 (2H, m , H-3). Phô $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm) kết hợp với DEPT cho tín hiệu của 5 carbon: 2 carbon carbonyl ở 176,9 (C-2), 1 carbon methin ở 54,7 (C-5) và 2 carbon methylen 24,5 (C-4), 29,0

(C-3). Phô HMBC, cho thấy proton của nhóm amin bậc hai ở δ_{H} 7,82 (1H, s , NH) tương tác với 1 carbon carbonyl ở δ_{C} 176,9 (C-2), 1 carbon methin ở δ_{C} 54,7 (C-5), 2 carbon methylen ở δ_{C} 24,5 (C-4), 29,0 (C-3). Bên cạnh đó 2 proton của nhóm methylen ở 1,98-2,09 (2H, m , H-3) cho tương tác với 3 carbon C-2, C-4, C-5; chứng tỏ có sự đóng vòng 5 của 4 carbon này.

Chúng tôi nhận danh hợp chất (2) là: acid 2-pyrrolidone-5-carboxylic (acid pyroglutamic). Dữ liệu phô của (2) phù hợp với tài liệu đã công bố [12].

(3): Phô ESI-MS cho píc ion già phân tử m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+ = 268$, m/z : $[\text{M}+\text{Cl}]^- = 302$; ứng với CTPT $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$.

Phô $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm) cho tín hiệu của 2 proton vòng thơm ở 8,35 (1H, s , H-8) và 8,14 (1H, s , H-2); 2 proton của nhóm amin bậc một ở 7,40 (2H, s , NH₂); 1 proton anomer ở 5,87 (1H, d , $J = 6,5$ Hz, H-1'); 3 proton methin kè oxy ở 4,60 (1H, t , $J = 5,0$ Hz, H-2'), 4,14 (1H, t , $J = 4,0$ Hz, H-3') và 3,96 (1H, q , $J = 3,5$ và 7,0 Hz, H-4'); 2 proton của nhóm methylen kè oxy ở 3,67 (1H, dd , $J = 3,5$ và 12,0 Hz, H-5a') và 3,55 (1H, dd , $J = 3,5$ và 12,0 Hz, H-5b'). Phô $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm) kết hợp với DEPT cho tín hiệu của 10 carbon: trong đó phần đường có 5 carbon: 4 carbon methin kè oxy ở 87,8 (C-1'), 85,8 (C-4'), 73,4 (C-2') và 70,6 (C-3'); 1 carbon methylen kè oxy ở 61,6 (C-5'), vậy (3) có phần glycosid là D-ribosuranosid, với proton anomer ở δ_{H} 5,87 (1H, d , $J = 6,5$ Hz, H-1') chứng tỏ là đường β . 5 carbon còn lại gồm: 2 carbon bậc bốn vòng thơm kè đị tố ở 155,8 (C-6) và 149,0 (C-4); 2 carbon methyl vòng thơm kè đị tố ở 152,0 (C-2) và 139,9 (C-8); 1 carbon bậc bốn vòng thơm ở 119,3 (C-5); như vậy phần aglycon là nhân thơm đị tố. Phô HMBC, cho thấy proton anomer ở δ_{H} 5,87 (1H, d , $J = 6,5$ Hz, H-1') tương tác với 1 carbon methin vòng thơm kè đị tố ở δ_{C} 139,9 (C-8) và 1 carbon bậc bốn vòng thơm kè đị tố ở δ_{C} 149,0 (C-4) chứng tỏ phần đường gắn vào khung tại vị trí số

9. Ngoài ra, 2 proton nhóm amin bậc một ở δ_H 7,40 (2H, s, NH₂) tương tác với carbon bậc bốn vòng thom ở δ_C 119,3 (C-5).

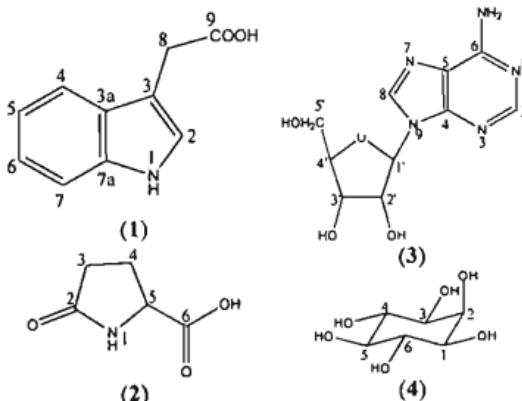
Chúng tôi nhận danh hợp chất (3) là: 6-amino-9- β -D-ribosyl-9H-purine (**adenosine**). Dữ liệu phổ của (3) phù hợp với tài liệu đã công bố [13].

(4): Phổ ESI-MS cho píc ion già phân tử *m/z*: [M+Na]⁺ = 203, *m/z*: [M+Cl]⁻ = 215; ứng với CPPT: C₈H₁₂O₆.

Phổ ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) cho các tín hiệu proton: 6 proton methyl kè oxy ở 2,90 (1H, *td*, *J* = 4,0 và 9,0 Hz, H-5), 3,09-3,12 (2H, *m*, H-1, H-3), 3,31-3,35 (2H, *m*, H-4, H-6) và 3,69 (1H, *d*, *J* = 2,0 Hz, H-2); 6 proton của nhóm hydroxyl ở 4,34 (2H, *d*, *J* = 6,0 Hz, OH-1, OH-3), 4,46 (1H, *d*, *J* = 3,5 Hz, OH-2), 4,49 (2H,

d, *J* = 4,5 Hz, OH-4, OH-6) và 4,54 (1H, *d*, *J* = 4,5 Hz, OH-5). Phổ ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) kết hợp với DEPT cho tín hiệu của 6 carbon đều là carbon methyl kè oxy. Phổ HMBC, cho thấy 2 proton methyl kè oxy đối xứng ở δ_H 3,31-3,35 (1H, *m*, H-4, H-6) tương tác với 1 carbon ở δ_C 75,2 (C-5) và 2 carbon đối xứng ở δ_C 71,8 (C-4, C-6); ngoài ra, 2 proton methin kè oxy đối xứng ở δ_H 3,09-3,12 (1H, *m*, H-1, H-3) tương tác với 1 carbon ở δ_C 72,6 (C-2) và 2 carbon đối xứng ở δ_C 72,7 (C-4, C-6). Nên 2 carbon ở δ_C 71,8 là C-1 và C-3; carbon ở δ_C 75,2 là C-5 và carbon ở δ_C 72,6 là C-2.

Chúng tôi nhận danh hợp chất (4) là: *myo*-inositol. Dữ liệu phổ của (4) phù hợp với tài liệu đã công bố [14].



Hình I. Cấu trúc các hợp chất

5. Kết luận

Từ phân đoạn III (12,5 g) của cao metanol của cây Lạc tiên được thu hái tại An Giang, chúng tôi đã phân lập và nhận danh cấu trúc là: acid indole-3-acetic (1), acid pyroglutamic (2), adenosin (3)

và 1 polyol *myo*-inositol (4). Các hợp chất này lần đầu tiên được phân lập từ loài *P. foetida*.

Lời cảm ơn: Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn Sở Khoa học và Công nghệ Cần Thơ đã hỗ trợ kinh phí nghiên cứu.

Tài liệu tham khảo

- Dỗ Huy Ích (2004). *Cây thuốc và động vật làm thuốc σ Việt Nam*, tập 2. 138-140.
- Dỗ Tất Lợi (1995). *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*. 972-974.
- Huỳnh Lời, Trần Hùng (2011). Khảo sát thành phần hóa học cây lạc tiên. *Tạp chí dược liệu*, 16(1+2), 24-29.
- Huỳnh Lời, Trần Hùng (2011). Quantification of vitexin and fingerprint identification of *Passiflora foetida* growing in different location in Vietnam by HPLC-DAD. *Tạp chí dược liệu*, 16(4), 257-261.
- Nguyễn Tân Phát, Phùng Văn Trung, Trần Lê Quan, Nguyễn Ngọc Hạnh (2013). Khảo sát thành phần hóa học cao ethyl acetat cây lạc tiên (*Passiflora foetida* L.). *Tạp chí Hóa học*, 51(2AB), 333-336.
- Nguyễn Tân Phát, Phùng Văn Trung, Trần Lê Quan, Nguyễn Ngọc Hạnh (2013). Khảo sát thành phần hóa học cao methanol cây lạc tiên (*Passiflora foetida* L.). *Tạp chí Hóa học*, 51(2AB), 337-340.

7. Primchanien M., Nuttavut K., Omboon L., Suna J., Narongchai P. (2004). Antiproliferative activity of Thai medicinal plant extracts on human breast adenocarcinoma cell line, *Fitoterapia*, 75, 375–377. 8. Mohanasundari C., Natarajan D., Srinivas K., Umamaheswari S., Ramachandran A. (2007), Antibacterial properties of *Passiflora foetida* L. – a common exotic medicinal plant, *African Journal of Biotechnology*, 6 (23), 2650-2653. 9. Lee S. W., Najah M., Chuah T. S., Wendy W. Noor A. M. S. (2008), Antimicrobial properties of tropical plants against 12 pathogenic bacteria isolated from aquatic organisms, *African Journal of Biotechnology*, 7 (13), 2275-2278. 10. Balasubramaniam A., Manivannan R., Baby E. (2010) Anticarcinogenic effect of *Passiflora foetida* Linn root on the development of liver cancer induced by den in rats: A research, *International Journal of Drug Formulation & Research*, 1 (II), 144-151. 11. Antolic S., Kveder M., Klaić B., Magnus V., Kojic-Prodic B. (2003), Recognition of the folded conformation of plant hormone (auxin, IAA) conjugates with glutamic and aspartic acids and their amides, *Journal of Molecular Structure*, 560, 223-237. 12. Dennis A. Parrish, Loïc Mathias (2002). Five- and six-membered ring opening of Pyroglutamic diketopiperazine, *Journal of Organic Chemistry*, 67, 1820-1826. 13. Yuan Z., Han L., Su H., Shi D., Sun J., Li S., Shi J. (2008), The chemical constituents from red alga *Gymnogongrus flabelliformis* Harv., *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 26(2), 190-192. 14. Takahashi H., Kittaka H., Ikegami S. (2001), Novel synthesis of enantiomerically pure natural inositol and their diastereoisomers, *Journal of Organic Chemistry*, 66, 2705-2716.

Tạp chí Dược liệu, tập 19, số 6/2014 (Trang 342 - 348)

THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA PHẦN DƯỚI MẶT ĐẤT CÂY ĐẠM TRÚC DIỆP

**Đỗ Thị Hà^{1,*}, Phùng Thanh Long², Lê Thị Loan¹, Nguyễn Thị Thu¹,
Lê Vũ Ngọc Hân¹, Nguyễn Thị Ngọc Loan¹, Phạm Thị Thúy¹, Nguyễn Minh Khởi¹**

¹Viện Dược liệu; ²Đại học Dược Hà Nội

***Email:** hado.nimms@gmail.com

(Nhận bài ngày 15 tháng 11 năm 2014)

Tóm tắt

Dịnh tính sơ bộ thành phần hóa học của phần dưới mặt đất đạm trúc diệp cho thấy sự có mặt của các nhóm chất flavonoid, saponin, tanin, acid amin, đường khử và sterol. Hàm lượng polyphenol tổng số (TPC) trong cao chiết EtOH 70% và các phân đoạn tương ứng được xác định bằng phương pháp do quang sử dụng thuốc thử Folin-Ciocalteu. Hàm lượng polyphenol tổng số trong cao EtOH 70% là $19,33 \pm 1,22$; cao dichloromethan (DCM) $53,24 \pm 1,36$; cao ethyl acetat (EtOAc) $108,26 \pm 5,44$ và cao nước $13,43 \pm 0,56$ (mg GAE/g). Từ cao n-hexan và ethyl acetate, hai sterol: daucosterol (1), β -sitosterol (2) và một đường khử: 5-(hydroxymethyl)furan-2-carbaldehyd (3) đã được phân lập, trong đó hợp chất 3 lần đầu tiên được công bố từ loài này. Ngoài ra, hợp chất 1 và 2 lần đầu tiên phân lập từ phần dưới mặt đất đạm trúc diệp

Từ khóa: Đạm trúc diệp, Polyphenol tổng số, 5-(hydroxymethyl)furan-2-carbaldehyd.

Summary

Chemical Constituents of the Underground Part of *Lophatherum gracile* Brongn.

Qualitative investigation of the underground part of *Lophatherum gracile* Brongn. showed the presence of flavonoid, saponin, tanin, amino acid, reducing sugar and sterol. Total polyphenol content of 70% ethanol extract and fractions were determined by the UV/Vis spectrophotometric method using Folin-Ciocalteu reagent. Content of TPC in 70% ethanol extract and its DCM, EtOAc, and water fractions were $19,33 \pm 1,22$, $53,24 \pm 1,36$, $108,26 \pm 5,44$, and $13,43 \pm 0,56$ (mg GAE/g), respectively. From n-hexan and ethyl acetate fractions, 2 sterols daucosterol (1), β -sitosterol (2) and 5-(hydroxymethyl)furan-2-carbaldehyd (3) were isolated. This is the first report of compound 1 – 3 from the underground part of this species.

Keywords: *Lophatherum gracile*, Total polyphenol content, 5-(hydroxymethyl)furan-2-carbaldehyde.

1. Đặt vấn đề

Đạm trúc diệp (*Lophatherum gracile* Brongn.) còn gọi là trúc diệp, cỏ lá tre hay cỏ cú; tên gọi là toái cốt tú, trúc diệp mạch đồng, mè thảo

hoặc sơn kê mě. Cây mọc ở ven đường, rừng thưa, sườn núi, dọc các lối đi trong rừng và là cây ưa ẩm, ưa sáng. Ở Việt Nam, cây phân bố chủ yếu ở Lạng Sơn, Phú Thọ, Thái Nguyên, Ninh