

Nghiên cứu thành phần hóa học của phân đoạn 6 cao n-hexane thân cây Ràng ràng Việt (*Placolobium vietnamense* N. D. Khoi & Yakovlev)

Huỳnh Thị Ngọc Tuyết, Đỗ Thị Mỹ Liên *



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Ràng ràng Việt *Placolobium vietnamense* N. D. Khoi & Yakovlev, một loại thực vật bản địa, dạng cây lâu năm, phân bố chủ yếu ở tỉnh Đắk Nông và Kontum, là một trong bốn loài thuộc chi *Placolobium* họ Đậu (Fabaceae) được tìm thấy tại Việt Nam. Mặc dù từ rất lâu đời, cây này được dùng trong các bài thuốc dân gian để trị rắn cắn, phục hồi sức khỏe cho phụ nữ sau sinh và điều trị một số bệnh khác, nhưng vẫn chưa có nhiều nghiên cứu về thành phần hóa học và dược tính. Trong nghiên cứu này, sử dụng các kỹ thuật sắc ký sử dụng trong chiết tách, phân lập các hợp chất thiên nhiên và các phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), khối phổ (MS), sáu hợp chất đã được phân lập từ phân đoạn cao n-hexane của phần thân cây Ràng ràng Việt thu hái ở Đắk Nông và đã được xác định cấu trúc là mackaiin (1), medicarpin (2), 3,9-dimethoxy-6a-hydroxypterocarpan (3), caviunin (4), daidzein (5) và aloe-emodin (6). Kết quả khảo sát hoạt tính ức chế enzyme α -glucosidase *in vitro* cho thấy cả sáu hợp chất đều có hoạt tính mạnh hơn chất chứng dương acarbose, với giá trị IC_{50} trong khoảng 11,0 – 32,8 μ g/mL. Đây là lần đầu tiên các hợp chất này được tìm thấy trong cây Ràng ràng Việt *Placolobium vietnamense* N. D. Khoi & Yakovlev.

Từ khoá: Ràng ràng Việt, *Placolobium vietnamense*, pterocarpan, isoflavone, quinone

GIỚI THIỆU

Việt Nam với điều kiện khí hậu và thổ nhưỡng thuận lợi đã tạo nên một thảm thực vật vô cùng đa dạng và phong phú, đặc biệt là các loài thuộc họ Đậu. Trong đó, loài cây Ràng ràng Việt, tên khoa học *Placolobium vietnamense* thuộc họ Đậu, là loài cây của Việt Nam, từ rất lâu đời đã được người dân tộc Tây Nguyên sử dụng để trị rắn cắn, hồi phục sức khỏe cho phụ nữ sau sinh và một số bệnh khác^{1,2}. Tuy nhiên cho đến nay chỉ có một nghiên cứu về thành phần hóa học và dược tính của loài này³. Bài báo này trình bày việc phân lập và xác định cấu trúc của sáu hợp chất từ cao n-hexane của thân cây Ràng ràng Việt gồm các hợp chất mackaiin (1), medicarpin (2), 3,9-dimethoxy-6a-hydroxypterocarpan (3) thuộc khung pterocarpan, caviunin (4), daidzein (5) thuộc khung isoflavone và một hợp chất anthraquinone là aloe-emodin (6), đồng thời khảo sát hoạt tính ức chế enzyme α -glucosidase trên các hợp chất phân lập với acarbose là chất chứng dương.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Đối tượng nghiên cứu

Thân cây Ràng ràng Việt được thu hái tại thôn Mil, tỉnh Đắk ông, Việt Nam năm 2017 và được định danh

bởi nhà thực vật học Võ Văn Chi. Mẫu tiêu bản thực vật (mã số SGU - 001) được lưu tại Khu liên phòng thí nghiệm, Trường Đại học Sài Gòn.

Hóa chất và thiết bị

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân được đo trên máy Bruker Avance 500 III (500 MHz cho phổ ¹H-NMR và 125 MHz cho phổ ¹³C-NMR). Phổ ESIMS được đo trên máy Bruker microOTOF Q-II. Sắc ký cột (SKC) sử dụng silica gel 60 (0,040–0,063 mm, Merck), silica gel RP-18 (Merck) và Sephadex LH-20 (GE Healthcare). Sắc ký lớp mỏng sử dụng bản mỏng silica gel F₂₅₄, silica gel 60 RP-18 F₂₄₅ (Merck), thuốc thử hiện vết là dung dịch acid sulfuric 10%, gia nhiệt. Các hóa chất sử dụng cho quá trình chiết và sắc ký là ethanol (EtOH), methanol (MeOH), n-hexane, chloroform (CHCl₃), ethyl acetate (EtOAc) và acetone được cung cấp bởi hãng Chemsol.

Chiết xuất và phân lập

Bột cây khô (23,0 kg) được trích bằng dung môi ethanol (5 x 50 L) ở nhiệt độ phòng. Thu hồi dung môi dưới áp suất thấp thu được cao ethanol thô (1,2 kg). Từ cao thô ethanol, tiến hành chiết phân bố lần lượt với các dung môi n-hexane, ethyl acetate, đuối dung

Trường Đại học Sài Gòn, Thành phố Hồ Chí Minh

Liên hệ

Đỗ Thị Mỹ Liên, Trường Đại học Sài Gòn, Thành phố Hồ Chí Minh

Email: liendo.iet@sgu.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 09-6-2022
- Ngày chấp nhận: 23-9-2022
- Ngày đăng: 30-9-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i3.1204



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Trích dẫn bài báo này: Tuyết H T N, Liên D T M. Nghiên cứu thành phần hóa học của phân đoạn 6 cao n-hexane thân cây Ràng ràng Việt (*Placolobium vietnamense* N. D. Khoi & Yakovlev). *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(3):2340-2347.

môi phần dịch chiết thu được các cao thành phần tương ứng: cao *n*-hexane (271,2 g), cao ethyl acetate (301,3 g) và dịch chiết còn lại. Cao *n*-hexane (271,2 g) được sắc ký cột silica gel cùng với hệ dung môi giải ly là *n*-hexane : ethyl acetate (9:1; 8:2; 7:3; 5:5; 0:10), tiếp theo với hệ dung môi ethyl acetate : methanol (9:1; 7:3; 5:5; 0:10). Căn cứ vào kết quả sắc ký lớp mỏng, cao ethyl acetate được chia làm 10 phân đoạn, ký hiệu từ H1 - H10.

Phân đoạn H6 (22,4 g) được thực hiện sắc ký cột và giải ly bằng hệ dung môi *n*-hexane : ethyl acetate có độ phân cực tăng dần (85:15 - 0:100) thu được 10 phân đoạn (H6.1 - H6.10). Sắc ký cột silica gel trên phân đoạn phụ H6.2 (2,2 g) với hệ dung môi giải ly là *n*-hexane : ethyl acetate (8:2), tiếp theo đó sắc ký gel ephadex LH-20 giải ly với hệ dung môi CHCl₃ : MeOH (1:4) phân lập được hợp chất **2** (5,0 mg) và **3** (5,2 mg). Hợp chất **1** (5,5 mg) được phân lập từ phân đoạn phụ H6.3 (1,2 g) bằng sắc ký cột silica gel với hệ dung môi giải ly *n*-hexane : ethyl acetate (85:15).

Phân đoạn phụ H6.7 (3,0 g) được thực hiện sắc ký cột giải ly với hệ dung môi *n*-hexane : ethyl acetate (7:3), tiếp theo được sắc ký gel ephadex LH-20 giải ly với hệ dung môi CHCl₃ : MeOH (1:4) thu được hợp chất **4** (6,4 mg), **5** (5,0 mg) và hợp chất **6** (4,0 mg).

Mackaiin (1): dạng gum, màu vàng nhạt, tan trong dung môi acetone.

Medicarpin (2): dạng gum, màu vàng nhạt, tan trong dung môi acetone.

3,9-Dimethoxy-6a-hydroxypterocarpan (3): dạng gum, màu vàng nhạt, tan trong dung môi acetone.

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

Daidzein (5): bột vô định hình, màu trắng, tan trong dung môi acetone.

Aloe-emodin (6): bột vô định hình, màu trắng, tan trong dung môi acetone.

Các dữ liệu phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR được trình bày trong Bảng 1, Bảng 2 và Bảng 3.

Thử nghiệm hoạt tính ức chế enzyme α -glucosidase

Hoạt tính ức chế enzyme α -glucosidase được thực hiện trên đĩa 96 giếng. Mẫu thử được pha loãng bằng DMSO và nước deion thành 1 dãy các nồng độ, nồng độ lần lượt trong phản ứng là 128; 32; 8 và 2 μ g/mL hoặc pha loãng tiếp với mẫu có hoạt tính nhỏ hơn. Acarbose được sử dụng làm chất tham khảo. Các thành phần phản ứng bao gồm: phosphate buffer 100 mM pH 6,8; α -glucosidase 0,3 U/ml, mu thử và *p*-nitrophenyl α -D-glucopyranoside 2,5 mM. Ở mẫu đối chứng, mẫu thử được thay bằng đệm phản

ứng. Thí nghiệm được ủ ở nhiệt độ 37 °C. Sau 30 phút, phản ứng được ngưng bằng dung dịch Na₂CO₃. Độ hấp thụ của phản ứng được xác định trên máy BIOTEK với bước sóng 410 nm (A). Khả năng ức chế enzyme α -glucosidase của mẫu thử được xác định bằng công thức:

Độ ức chế (%) = [A(đối chứng) - A(mẫu thử)] / A(đối chứng) x 100%

IC₅₀ (half maximal inhibitory concentration) là nồng độ chất thử ức chế 50% hoạt động của enzyme α -glucosidase, được tính bằng phần mềm Tablecurve⁴.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

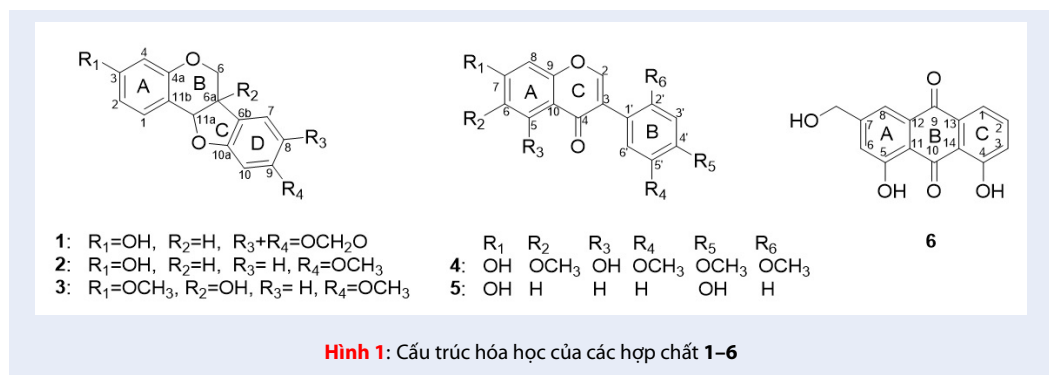
Xác định cấu trúc hóa học

Ba hợp chất pterocarpan, hai hợp chất isoflavone và một anthraquinone phân lập từ phân đoạn 6 cao *n*-hexane của thân cây Ràng ràng Việt đã được xác định cấu trúc hóa học dựa vào các phương pháp hóa lý hiện đại, cấu trúc hóa học được trình bày trong Hình 1.

Hợp chất 1: Hợp chất (**1**) thu được có dạng gum màu vàng nhạt. Phổ ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) của **1** cho 11 tín hiệu cộng hưởng ứng với 12 proton bao gồm một tín hiệu proton của nhóm hydroxy tại δ_H 9,63 (s, -OH) ba tín hiệu của ba proton vòng A tam hoán gồm một proton tại δ_H 7,24 (*d*, 8,5 Hz, H-1), một proton ở δ_H 6,47 (*dd*, 8,5 2,0 Hz, H-2) và một proton δ_H 6,26 (*s*, H-4) hai tín hiệu proton mũi đơn tại δ_H 6,96 (*s*, H-7) và δ_H 6,51 (*s*, H-10) của vòng D; hai tín hiệu mũi đơn của một nhóm methylene ở δ_H 5,92 (*d*, 17,0 Hz, -OCH₂O-); ngoài ra có ba tín hiệu của bốn proton tại δ_H 5,51 (*d*, 7,0 Hz, H-11a), δ_H 3,60 (*dd*, 10,0; 9,5 Hz, H-6 α), δ_H 4,22 (*dd*, 10,0; 4,0 Hz, H-6 β), δ_H 3,56 (*m*, H-6a) trên vòng B và C.

Phổ ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) của **1** cho 16 tín hiệu cộng hưởng ứng với 16 carbon, bao gồm năm tín hiệu của năm carbon tứ cấp nối với oxygen tại δ_C [(158,7; C-3), (156,3; C-4a), (153,7; C-10a), (147,4; C-9), (141,0; C-8)] và hai carbon tứ cấp tại δ_C [(118,4; C-6b), (111,3; C-11b)]; năm carbon methine (=CH-) tại δ_C [(132,0; C-1), (109,7; C-2), (105,3; C-7), (102,8; C-4), (93,2; C-10)]; một tín hiệu của nhóm methylene-dioxy (δ_C 101,0; C-8a) và hai carbon methine (>CH-) tại (δ_C 78,0 C-11a), (δ_C 39,5; C-6a) và một nhóm methylene (δ_C 65,8; C-6).

Kết hợp dữ liệu phổ ¹H-NMR, ¹³C-NMR và HSQC cho ba tín hiệu proton tại δ_H 5,51; 3,60; 4,22 ppm tương ứng với ba carbon (δ_C 78,0; C-11a), (δ_C 65,8; C-6), (δ_C 39,5; C-6a); đồng thời phổ COSY cho thấy sự tương quan giữa proton H-6a với H-6 và giữa H-11a với H-6a giúp để nghị hợp chất **1** có khung sườn pterocarpan.



Phổ HMBC cho thấy sự tương quan giữa proton của nhóm hydroxy δ_H 9,63 với carbon C-2, C-3 và C-4a giúp đề nghị nhóm hydroxy gắn vào C-3; tương quan giữa proton H-1 (δ_H 7,24) với carbon C-3, C-4a và C-11a, tương quan giữa proton H-2 (δ_H 6,47) với C-4 và C-11b, tương quan giữa proton H-4 (δ_H 6,26) với C-3, C-4a và C-11b của vòng A; tương quan giữa hai proton nhóm methylen H-6 với carbon C-4a, C-6a, C-6b và C-11a; tương quan giữa proton H-6a với carbon C-6, C-6b và C-10a; tương quan giữa hai proton H-11a với carbon C-1, C-4a, C-6, C-6a và C-11b của vòng B, C; tương quan giữa proton H-7 với C-8, C-9, C-10a; tương quan giữa hai proton H-10 với carbon C-6b, C-8, C-9 và C-10a của vòng D; tương quan giữa proton nhóm methylenedioxy δ_H 5,92 với carbon C-8, C-9 (Hình 2). Các dữ liệu này giúp đề nghị cấu trúc của **1** với các nhóm thế gắn trên vòng A và D. So sánh dữ liệu phổ NMR của hợp chất **1** với hợp chất mackaiin⁵ nhận thấy có sự tương hợp nên hợp chất **1** được đề nghị cấu trúc hóa học là mackaiin.

Hợp chất 2: Hợp chất (**2**) là chất có dạng gum màu vàng nhạt. Phổ ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) của **2** cho 10 tín hiệu cộng hưởng ứng với 14 proton, bao gồm một tín hiệu của nhóm hydroxy tại δ_H 9,66; ba proton vòng A tam hoá tại δ_H [7,27 (*d*, 8,5 Hz, H-1), 6,44 (*d*, 8,5; 2,5 Hz, H-2), 6,26 (*d*, 2,5 Hz, H-4)] và ba proton vòng D tam hoá tại δ_H [7,22 (*d*, 8,0 Hz, H-7), 6,44 (*dd*, 11,5; 2,5 Hz, H-8) và 6,41 (*d*, 2,5 Hz, H-10)]; ba tín hiệu của bốn proton tại δ_H [5,54 (*d*, 6,5 Hz, H-11a), 4,23 (*d*, 6,5; 2,0 Hz, H-6 β), 3,60 (*d*, 2,0 Hz, H-6 α), 3,59 (1H, *m*, H-6a)] trên vòng B và C tương tự như hợp chất **1**. Sự khác biệt của **2** so với **1** là sự thay thế nhóm methylenedioxy -OCH₂O- bằng một tín hiệu của ba proton nhóm methoxy ở δ_H 3,69. Tương tự như hợp chất **1**, phổ ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) của **2** cho 16 tín hiệu cộng hưởng ứng với 16 carbon, bao gồm bốn carbon tứ cấp nối với oxygen tại δ_C (160,6; 160,3; 158,7; 156,4); hai carbon tứ cấp tại δ_C (119,4; 111,3); sáu carbon methine

(=CH-) tại δ_C (132,1; 125,2; 109,7; 102,9; 106,0; 96,4); hai carbon methine (>CH-) tại δ_C (78,1; 38,9); một nhóm methylene (δ_C 65,9) và một carbon của nhóm methoxy (δ_C 55,3). Hợp chất **2** có dạng phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR gần giống với hợp chất **1** nên đề nghị hợp chất này cũng thuộc nhóm pterocarpan. Phổ HMBC cho thấy tương quan của nhóm methoxy với C-9 của vòng D; các tương quan của nhóm hydroxy và các proton H-1, H-2, H-4 với các carbon trên vòng A, B; tương quan của H-7, H-8, H-10 với các carbon vòng C, D và tương quan của H-6, H-6a, H-11a với các carbon vòng A, B, C, D (Hình 2). So sánh dữ liệu phổ NMR của hợp chất **2** với hợp chất medicarpin⁶ nhận thấy có sự tương hợp nên hợp chất **2** được đề nghị cấu trúc hóa học là medicarpin.

Hợp chất 3: Phổ ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) của **3** cho chín tín hiệu cộng hưởng ứng với 16 proton gồm có ba proton vòng A tam hoá và ba proton vòng D tam hoá; một tín hiệu proton của nhóm hydroxy tại δ_H 6,02, hai tín hiệu của ba proton tại δ_H [5,28 (*s*, H-11a), δ_H 4,06 (*d*, 11,0 Hz, H-6 α), 4,02 (*d*, 1,5 Hz, H-6 β)] trên vòng B và C; một tín hiệu của hai nhóm methoxy ở δ_H 3,71.

Phổ ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) của **3** cho 15 tín hiệu cộng hưởng ứng với 17 carbon bao gồm bốn tín hiệu của năm carbon tứ cấp nối với oxygen; hai carbon tứ cấp; sáu carbon methine(=CH-); một carbon methine (>CH-); một nhóm methylene và hai nhóm methoxy.

Hợp chất **3** có dạng phổ NMR gần giống với hợp chất **2** chỉ khác ở sự xuất hiện thêm một nhóm methoxy thay cho nhóm hydroxy ở vị trí C-3 của hợp chất **2** và nhóm hydroxy xuất hiện ở vị trí C-6a. Phổ HMBC cho thấy tương quan của hai nhóm methoxy với C-3, C-9; tương quan HMBC của các proton H-1, H-2, H-4 với các carbon trên vòng A, B; tương quan của H-7, H-8, H-10 với các carbon vòng C, D; tương quan HMBC của nhóm hydroxy, H-6, H-11a với các carbon vòng A, B, C, D (Hình 2).

Từ những phân tích dữ liệu phổ NMR như trên, cấu trúc hóa học của hợp chất **3** được đề nghị là 3,9-dimethoxy-6a-hydroxypterocarpan⁶.

Hợp chất 4: Khối phổ ESIMS của **4** cho các mũi ion phân tử giả tại m/z 375,16 $[M+H]^+$ và 397,07 $[M+Na]^+$.

Phổ ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) của **4** cho 10 tín hiệu cộng hưởng của 18 proton, trong đó có một nhóm hydroxy kiềm nổi tại δ_H 13,14 (s, 5-OH), một nhóm hydroxy tại δ_H 6,54 (*br s*, 7-OH), một proton tại δ_H 6,52 (s, H-8) của vòng A; một proton olefine tại δ_H 7,87 (s, H-2) của vòng C; hai proton thơm ở vị trí *para* của vòng B tại δ_H 6,88 (s, H-6') và δ_H 6,63 (s, H-3'); và bốn nhóm methoxy ở δ_H [4,03 (s, 6-OCH₃); 3,93 (s, 4'-OCH₃); 3,85 (s, 5'-OCH₃); 3,79 (s, 2'-OCH₃)].

Phổ ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) của **4** cho 19 tín hiệu cộng hưởng ứng với 19 carbon, bao gồm một carbon carbonyl liên hợp (δ_C 181,3; C-4); bảy carbon tứ cấp nối với oxygen tại δ_C [155,1; C-7), (153,5; C-8a), (152,6 C-5), (152,1; C-2'), (150,2; C-4'), (143,2; C-5'), (130,4; C-6)]; ba carbon tứ cấp tại δ_C [(120,1; C-3), (110,8; C-1'), (106,5; C-4a)]; một carbon methine nối với oxygen (δ_C 154,9; C-2); ba nhóm methine (=CH-) tại δ_C [(115,3; C-6'), (98,3; C-3'), (93,2; C-8)] và bốn nhóm methoxy tại δ_C [(60,9; 6-OCH₃), (56,8; 2'-OCH₃), (56,6; 5'-OCH₃), (56,2; 4'-OCH₃)].

Phổ HMBC cho thấy các tương quan của nhóm hydroxy kiềm nổi tại δ_H 13,14 với carbon C-5, C-6, C-4a tương quan của proton H-8 (δ_H 6,52) với carbon C-4, C-7, C-8a, C-6 và C-4a, tương quan của proton hydroxy ở δ_H 6,54 với carbon C-7, C-6, C-8 và tương quan của nhóm methoxy ở δ_H 4,03 với carbon C-6 (δ_C 130,4) giúp xác định vị trí các nhóm thế trên vòng A. Tương quan của proton H-6' (δ_H 6,88) với carbon C-2', C-4', C-5', C-3 và C-1' cùng với các tương quan của ba nhóm methoxy tại δ_H 3,93 với carbon C-4' (δ_C 150,2), δ_H 3,85 với carbon C-5' (δ_C 143,2) và δ_H 3,79 với carbon C-2' (δ_C 152,1) giúp khẳng định vị trí các nhóm thế trên vòng B (Hình 2).

So sánh dữ liệu phổ NMR của hợp chất **4** với hợp chất caviunin đo trong cùng dung môi CDCl₃ thấy có sự tương hợp nên hợp chất **4** được đề nghị là caviunin⁷.

Hợp chất 5: Phổ ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) của **5** cho tám tín hiệu cộng hưởng của 10 proton bao gồm một proton olefine tại δ_H 8,27 (s, H-2) của vòng C; ba tín hiệu của ba proton tại δ_H [7,96 (*d*, 9,0 Hz, H-5); 6,93 (*dd*, 9,0; 2,5 Hz, H-6); 6,86 (*d*, 2,5 Hz, H-8)] của vòng thơm A; hai tín hiệu của bốn proton tại δ_H [7,38 (*d*, 6,5 Hz, H-2';6'); 6,81 (*d*, 6,5 Hz, H-3';5')] của vòng thơm B.

Phổ ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) của **5** cho 15 tín hiệu cộng hưởng ứng với 15 carbon, bao gồm: một

tín hiệu của một carbon carbonyl tiếp cách, ba carbon tứ cấp nối với oxygen, một carbon methine nối với oxygen (δ_C 153,8; C-2), bảy nhóm methine, ba carbon tứ cấp. Phổ NMR của **5** tương đồng với **4** chỉ khác ở điểm không thấy có sự xuất hiện của nhóm methoxy ở các vị trí C-6, C-2', C-4' và C-5'; trong đó có sự thay thế nhóm methoxy bằng nhóm hydroxy ở vị trí C-4' trên phổ.

So sánh dữ liệu phổ NMR của hợp chất **5** với hợp chất daidzein⁸ nhận thấy có sự tương hợp nên hợp chất **5** được đề nghị cấu trúc hóa học là daidzein.

Hợp chất 6: Phổ ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) của **6** cho thấy có tám tín hiệu tương ứng với 10 proton, gồm một tín hiệu dạng mũi bầu (hai proton) của hai nhóm -OH kiềm nổi ở δ_H 11,93 (*br s*, 4-OH, 5-OH); năm tín hiệu của năm proton thơm tại δ_H [7,71 (*d*, 7,0 Hz, H-1); 7,80 (*dd*, 8,0; 7,5 Hz, H-2); 7,38 (*d*, 8,0 Hz, H-3); 7,29 (*s*, H-6) và 7,69 (*s*, H-8)]; một tín hiệu dạng mũi ba của một proton nhóm hydroxy ở δ_H 5,59 (*t*, 5,0 Hz) và một tín hiệu của hai proton của nhóm -CH₂ ở vị trí δ_H 4,63 (*d*, 4,5 Hz).

Phổ ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) của **6** có 15 tín hiệu tương ứng với 15 carbon, bao gồm hai carbon carbonyl cộng hưởng tại δ_C [(191,6; C-10), (181,5; C-9)] đặc trưng cho hợp chất quinone; 12 carbon thơm, trong đó có hai carbon tứ cấp gắn với oxygen ở vị trí δ_C [(161,6; C-5), (161,3; C-4)]; năm carbon tứ cấp không gắn oxygen ở vị trí δ_C [(153,7; C-7), (133,3; C-12), (133,1; C-13), (115,9; C-14), (114,4; C-11)]; năm carbon methine tại δ_C [(119,3; C-1), (137,3; C-2), (124,4; C-3), (120,7; C-6), (117,1; C-8)]; và một carbon oxymethylene tại δ_C (62,1).

Từ những dữ liệu trên đề nghị **6** là một anthraquinone có ba nhóm thế. Phổ HMBC cho thấy các tương quan của hai nhóm hydroxy ở δ_H 11,93 (4-OH) với C-4, C-3, C-14 và ở δ_H 11,93 (5-OH) với C-5, C-6, C-11. Tương quan HMBC của nhóm methylene tại δ_H 4,63 với các carbon tại C-6, C-7, C-8 giúp xác định nhóm này gắn với khung anthraquinone ở vị trí C-7 (Hình 2).

Dữ liệu phổ NMR của hợp chất **6** tương hợp với hợp chất aloe-emodin⁹ do đó đề nghị cấu trúc hóa học của **6** là aloe-emodin.

Kết quả thử nghiệm hoạt tính ức chế enzyme α -glucosidase

Sáu hợp chất cô lập từ phân đoạn 6 cao *n*-hexane của thân cây Ràng ràng Việt được khảo sát hoạt tính ức chế enzym α -glucosidase (Bảng 4). Kết quả cho thấy cả sáu hợp chất này đều có hoạt tính cao, trong đó hợp chất **3** thể hoạt tính mạnh nhất.

Bảng 1: Dữ liệu phổ NMR của các hợp chất 1-3

STT	1 (DMSO-d ₆)		2 (DMSO-d ₆)		3 (DMSO-d ₆)	
	δ_H , J (Hz)	δ_C	δ_H , J (Hz)	δ_C	δ_H , J (Hz)	δ_C
1	7,24 (d, 8,5)	132,0	7,27 (d, 8,5)	132,1	7,37 (d, 8,5)	132,2
2	6,47 (dd, 8,5; 2,0)	109,7	6,48 (dd, 8,5; 2,5)	109,7	6,63 (dd, 6,0; 2,5)	109,0
3	-	158,7	-	160,3	-	160,5
4	6,26 (s)	102,8	6,26 (d, 2,5)	102,9	6,41 (d, 2,5)	101,2
4a	-	156,3	-	160,6	-	161,6
6 α	3,60 (dd, 10,0; 9,5)	65,8	3,60 (m)	65,9	4,06 (d, 11,0)	69,4
6 β	4,22 (dd, 10,0; 4,0)		4,23 (dd, 6,5; 2,0)		4,02 (d, 11,5)	
6a	3,56 (m)	39,5	3,59 (m)	38,9	-	75,1
6b	-	118,4	-	119,4	-	121,7
7	6,96 (s)	105,3	7,22 (d, 8,0)	125,2	7,28 (d, 8,5)	124,5
8	-	141,0	6,44 (dd, 11,5; 2,5)	106,0	6,51 (dd, 8,5; 2,5)	109,0
8a	5,92 (d, 17,0)	101,0	-	-	-	-
9	-	147,4	-	158,7	-	160,4
10	6,51 (s)	93,2	6,41 (d, 2,5)	96,4	6,41 (d, 2,5)	96,4
10a	-	153,7	-	156,4	-	155,8
11a	5,51 (d, 7,0)	78,0	5,54 (d, 6,5)	78,1	5,28 (s)	84,4
11b	-	111,3	-	111,3	-	113,1
3-OCH ₃	-	-	3,69 (s)	55,3	3,71 (s)	55,4
9-OCH ₃	-	-	-	-	3,71 (s)	55,2
3-OH	9,63 (s)	-	9,66 (s)	-	6,02 (s)	-

Bảng 4: Hoạt tính ức chế enzyme α -Glucosidase của 1-6

Tên hợp chất	IC ₅₀ (mg/mL)
1	18,9 ± 2,9
2	18,7 ± 2,5
3	11,0 ± 1,5
4	12,8 ± 1,6
5	21,5 ± 1,5
6	32,8 ± 2,2
Acarbose	179,7 ± 6,0

KẾT LUẬN

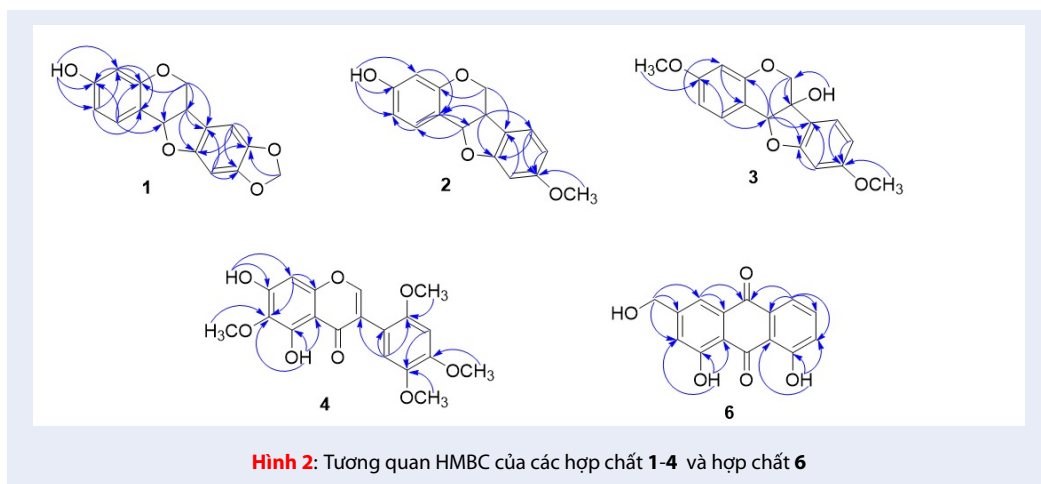
Từ phân đoạn 6 cao chiết *n*-hexane của thân cây Ràng ràng Việt (*Placolobium vietnamense* N. D. Khoi & Yakovlev), ba hợp chất pterocarpin, hai hợp chất isoflavone và một anthraquinone đã được phân lập và xác định cấu trúc hóa học, bao gồm mackaiin (1), medicarpin (2), 3,9-dimethoxy-6a-hydroxypterocarpin (3), caviunin (4), daidzein (5) và aloe-emodin (6). Sáu hợp chất này được phân lập lần đầu tiên trong cây Ràng ràng Việt. Hoạt tính ức chế enzyme α -glucosidase với acarbose là chất đối chứng dương được khảo sát trên sáu hợp chất và tất cả đều thể hiện hoạt tính mạnh với giá trị IC₅₀ 11,0 – 32,8 μ g/mL, trong đó hợp chất 3 có hoạt tính mạnh nhất.

Bảng 2: Dữ liệu phổ NMR của các hợp chất 4, 5

STT	4 (CDCl ₃)		5 (DMSO-d ₆)	
	δ_H , J (Hz)	δ_C	δ_H , J (Hz)	δ_C
2	7,87 (s)	154,9	8,27 (s)	153,8
3	-	120,1	-	122,6
4	-	181,3	-	174,8
4a	-	106,5	-	118,4
5	-	152,6	7,96 (d, 9,0)	127,3
6	-	130,4	6,93 (dd, 9,0; 2,5)	115,2
7	-	155,1	-	162,6
8	6,52 (s)	93,2	6,86 (d, 2,5)	102,1
8a	-	153,5	-	157,5
1'	-	110,8	-	113,5
2'	-	152,1	7,37 (d, 2,0)	130,1
3'	6,63 (s)	98,3	6,81 (d, 2,0)	115,0
4'	-	150,2	-	157,2
5'	-	143,2	6,81 (d, 2,0)	115,0
6'	6,88 (s)	115,3	7,37 (d, 2,0)	130,1
6-OCH ₃	4,03 (s)	60,9	-	-
2'-OCH ₃	3,79 (s)	56,8	-	-
4'-OCH ₃	3,93 (s)	56,2	-	-
5'-OCH ₃	3,85 (s)	56,6	-	-
5-OH	13,14 (s)	-	-	-
7-OH	6,54 (br s)	-	-	-

Bảng 3: Dữ liệu phổ NMR của các hợp chất 6

STT	6 (DMSO-d ₆)				
	δ_H , J (Hz)	δ_C	STT	δ_H , J (Hz)	δ_C
1	7,71 (d, 7,0)	119,3	10	-	191,6
2	7,80 (dd, 7,5; 8,0)	137,3	11	-	114,4
3	7,38 (d, 8,0)	124,4	12	-	133,3
4	-	161,3	13	-	133,1
5	-	161,6	14	-	115,9
6	7,29 (s)	120,7	-CH ₂ -O	4,63 (d, 4,5)	62,1
7	-	153,7	-CH ₂ -OH	5,59 (t, 5,0)	-
8	7,69 (s)	117,1	4-OH	11,93 (s)	-
9	-	181,5	5-OH	11,93 (s)	-



Những kết quả nghiên cứu này đóng góp một phần vào việc làm sáng tỏ thành phần hóa học của cây Ràng ràng Việt – một loài cây đặc hữu của Việt Nam.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

ESIMS: Electrospray ionization-Mass spectrometry

¹H-NMR: Proton nuclear magnetic resonance

¹³C-NMR: Carbon-13 nuclear magnetic resonance

COSY: Homonuclear correlation spectroscopy

HSQC: Heteronuclear single quantum coherence

HMBC: Heteronuclear multiple bond correlation

s: singlet

br s: broad singlet

d: doublet

dd: doublet of doublets

m: multiplet

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả tuyên bố không có xung đột lợi ích,

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Tác giả Huỳnh Thị Ngọc Tuyết tổng hợp tài liệu, chiết tách và phân lập các hợp chất.

Tác giả Đỗ Thị Mỹ Liên xác định cấu trúc, viết bản thảo và hoàn thiện bản thảo.

Tất cả các tác giả đã đọc và chấp nhận bản thảo cuối cùng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Hộ HP. Cây cỏ Việt Nam, quyển 1, Nhà xuất bản Trẻ. 1999;2917(874).
- Veitch NC. Isoflavonoids of the Leguminosae. Nat Prod Rep. 2007;24(2):417-64;PMID: 17390003. Available from: <https://doi.org/10.1039/b511238a>.
- Lien DTM, Tuyet HTN, Quyen THN, Truong TL, Hang NTT, Thao NTN et al. Isoflavones from Placolobium vietnamense, an indigenous plant of Vietnam. Viet J Chem. 2021;59(1):7-11; Available from: [10.1002/vjch.202000037](https://doi.org/10.1002/vjch.202000037).
- Sichaem J, Aree T, Lugsanangarm K, Tip-Pyang S. Identification of highly potent α -glucosidase inhibitory and antioxidant constituents from Zizyphus rugosa bark: enzyme kinetic and molecular docking studies with active metabolites. Pharm Biol. 2017;55(1):1436-41;PMID: 28320255. Available from: <https://doi.org/10.1080/13880209.2017.1304426>.
- Mizuno M, Tanaka T, Katsuragawa M, Saito H, Iinuma M. A new pterocarpan from the heartwood of Cladrastis platycarpa. J Nat Prod. 1990;53(2):498-9; Available from: <https://doi.org/10.1021/np50068a037>.
- Martinez-Sotres C, López-Albarrán P, Cruz-de-León J, García-Moreno T, Rutiaga-Quiñones JG, Vázquez-Marrufo G et al. Medicarpin, an antifungal compound identified in hexane extract of Dalbergia congestiflora Pittier heartwood. Int Biodegrad. 2012;69:38-40; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.11.016>.
- Wenkert E, Gottlieb HE. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of flavonoid and isoflavonoid compounds. Phytochemistry. 1977;16(11):1811-6; Available from: [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(71\)85095-1](https://doi.org/10.1016/0031-9422(71)85095-1).
- Gong T, Wang D-X, Chen R-Y, Liu P, Yu DQ. Novel Benzil and isoflavone derivatives from Millettia dielsiana. Planta Med. 2009;75(3):236-42;PMID: 19140097. Available from: <https://doi.org/10.1055/s-0028-1112203>.
- Pecere T, Vittoria Gazzola M, Mucignat C, Parolin C, Dalla Vecchia F, Cavaggoni A et al. Giorgio Palu. 2000, Aloe-emodin is a new type of anticancer agent with selective activity against neuroectodermal tumors, Advances in Brief, Cancer Research;60:2800-4.

Chemical constituent investigation on the fraction 6 from the -hexane extract of the stems of *Placolobium vietnamense* N. D. Khoi & Yakovlev

Huynh Thi Ngoc Tuyet, Do Thi My Lien*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

Placolobium vietnamense N. D. Khoi & Yakovlev, known as 'Rang rang Viet' in Vietnam, is an indigenous perennial plant distributed in Dak Nong and Kontum provinces, belonging to four species of the genus *Placolobium* (Fabaceae) found in Vietnam. Although the plant has been used as folk remedies for snakebites, debility, to increase strength after childbirth or to treat a number of other diseases, however, there still have been few studies on its chemical constituents. This paper presented the investigation on the chemical composition of the fraction 6 of the -hexane of the stems of Rang rang Viet, collected at Dak Nong province resulted in the isolation of six compounds being determined as mackaiin (**1**), medicarpin (**2**), 3,9-dimethoxy-6a-hydroxypterocarpan (**3**), caviunin (**4**), daidzein (**5**) and aloe-emodin (**6**). Their chemical structures were elucidated by MS, 1D, and 2D-NMR as well as compared with data in the literatures. The isolated compounds were also investigated for their α -glucosidase inhibitory activity. The results showed that six compounds were more active than acarbose, with IC_{50} values of 11.0 – 32.8 μ g/mL. All isolated compounds were reported for the first time in the genus *Placolobium*.

Key words: Rang rang Viet, *Placolobium vietnamense*, pterocarpan, isoflavone, quinone

Sai Gon University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Do Thi My Lien, Sai Gon University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: liendo.ieet@sgu.edu.vn

History

- Received: 09-6-2022
- Accepted: 23-9-2022
- Published: 30-9-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i3.1204



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Tuyet H T N, Lien D T M. Chemical constituent investigation on the fraction 6 from the -hexane extract of the stems of *Placolobium vietnamense* N. D. Khoi & Yakovlev. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(3):2340-2347.