

Thành phần hoá học của cây Cà gai leo (*Solanum procumbens*)

Nguyễn Xuân Hải, Nguyễn Trung Nhân, Nguyễn Thị Thanh Mai

Tóm tắt—*Solanum procumbens* L. là một loài cây thuốc thuộc họ Cà (Solanaceae). Ở Việt Nam, loài thực vật này được gọi tên là “Cà gai leo”, và nó được trồng ở Trung Quốc, Lào, Campuchia và Việt Nam. Từ cao ethyl acetate của thân cây Cà gai leo đã được phân lập được một hợp chất anthraquinone (1), bốn hợp chất polyphenol (2–5) và một hợp chất indole (6). Bằng các phương pháp phổ nghiệm hiện đại kết hợp với so sánh tài liệu tham khảo, các hợp chất này lần lượt được xác định là ziganein (1), benzoic acid (2), salicylic acid (3), 4-hydroxybenzaldehyde (4), vanillic acid (5) và indole-3-carbaldehyde (6). Đây là các hợp chất lần đầu tiên được tìm thấy trong chi *Solanum*.

Từ khoá—anthraquinone, polyphenol, indole, Cà gai leo, họ Cà

1 MỞ ĐẦU

Cây Cà gai leo có tên khoa học *Solanum procumbens* L. hay *Solanum hainanense* H. thuộc họ Cà (Solanaceae). Đây là loài cây bụi mọc leo hay bò dài, thường được phân bố ở Trung Quốc, Lào, Campuchia và Việt Nam. Ở nước ta, cây Cà gai leo được tìm thấy ở nhiều nơi như Sơn La, Bắc Giang, Khánh Hòa, Gia Lai, Bình Định, An Giang... [1, 2] Trong dân gian, cây Cà gai leo được sử dụng như thuốc điều trị bệnh viêm gan, xơ gan, đau lưng, đau nhức khớp [1, 2]. Bằng các phương pháp sắc ký và các phương pháp phổ nghiệm, nhiều nhà khoa học trên thế giới đã phân lập được các hợp chất có trong cây cà gai leo như polyphenol, terpenoid, steroid và alkaloid [3, 4]. Bài báo này công bố về việc phân lập và xác định cấu trúc của sáu hợp chất từ cây Cà gai leo là ziganein (1), benzoic acid (2), salicylic acid (3), 4-

hydroxybenzaldehyde (4), vanillic acid (5) và indole-3-carbaldehyde (6) (Hình 1).

2 THỰC NGHIỆM

Mẫu cây Cà gai leo được lấy tại tỉnh An Giang vào tháng 10 năm 2016 và được định danh bởi TS Đặng Lê Anh Tuấn, Khoa Sinh học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM. Từ 4,0 kg mẫu cây cà gai leo khô đã xay nhỏ và được chiết Soxhlet lần lượt với các dung môi có độ phân cực tăng dần thu được các cao phân đoạn tương ứng *n*-hexane (31,9 g), cao EtOAc (56,3 g), cao MeOH (115,2 g).

Từ cao EtOAc sắc ký cột pha thường nhiều lần kết hợp với sắc ký bản mỏng điều chế với nhiều hệ dung môi có độ phân cực khác nhau đã phân lập được 6 hợp chất tinh khiết. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các hợp chất này được ghi trên máy Bruker 500 MHz với chất nội chuẩn TMS.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hợp chất **1** có dạng bột, màu vàng, tan tốt trong dung môi chloroform. Phổ ¹H-NMR của hợp chất **1** cho thấy ở vùng từ trường thấp xuất hiện tín hiệu của 2 nhóm hydroxyl kiềm nổi [δ_{H} 12,03 (1H; s; 1-OH)] và [δ_{H} 12,13 (1H; s; 5-OH)]; 5 proton thơm [δ_{H} 7,29 (1H; dd; $J = 8,4$ Hz; 1,2 Hz; H-2)], [δ_{H} 7,67 (1H; t; $J = 8,1$ Hz, H-3)], [δ_{H} 7,83 (1H; dd; $J = 7,5$ Hz; 1,2 Hz; H-4)], [δ_{H} 7,11 (1H; d; $J = 1,6$ Hz; H-6)], [δ_{H} 7,67 (1H; d; $J = 1,6$ Hz; H-8)]. Ở vùng từ trường cao xuất hiện một nhóm methyl [δ_{H} 2,47 (3H; s; H-11)] (Bảng 1). Phổ ¹³C-NMR cho thấy hợp chất **1** xuất hiện tín hiệu của 15 carbon. Trong đó, ở vùng từ trường thấp xuất hiện 2 carbon carbonyl của nhóm ketone [δ_{C} 182,0; C-9], [δ_{C} 192,0; C-10]; 2 carbon thơm mang nhóm thế gắn với oxygen [δ_{C} 162,3; C-1], [δ_{C} 162,8; C-5]; 5 carbon thơm mang nhóm thế [δ_{C} 133,3; C-4a], [δ_{C} 113,8; C-5a], [δ_{C} 149,3; C-

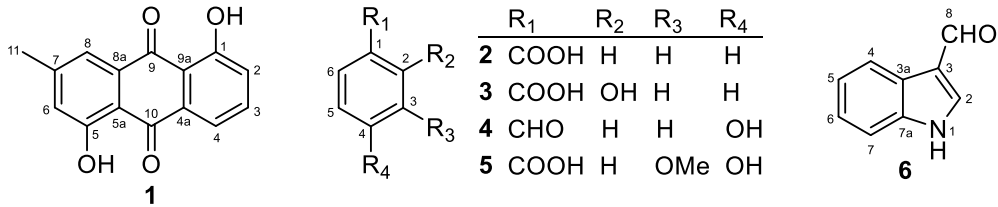
Ngày nhận bản thảo: 02-04-2018; Ngày chấp nhận đăng: 28-08-2018; Ngày đăng: 31-12-2018

Nguyễn Xuân Hải, Nguyễn Trung Nhân, Nguyễn Thị Thanh Mai* – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

*Email: nttmai@hcmus.edu.vn

7], [δ_C 133,7; C-8a], [δ_C 115,9; C-9a]; 5 carbon methine thơm [δ_C 124,6; C-2], [δ_C 137,0; C-3], [δ_C 119,9; C-4], [δ_C 124,4; C-6], [δ_C 121,4; C-8]. Ở

vùng từ trường cao xuất hiện 1 carbon của nhóm methyl [δ_C 22,3; C-11] (Bảng 1).

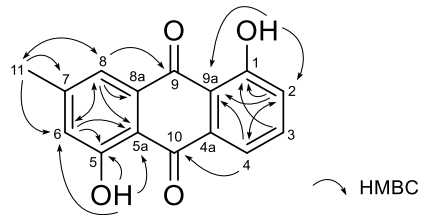


Hình 1. Cấu trúc của các hợp chất phân lập được từ cây Cà gai leo

Bảng 1. Dữ liệu phổ NMR của hợp chất **1** trong dung môi CDCl₃

Vị trí	Loại carbon	δ_H (J/Hz)	δ_C
1	=C(OH)-		162,3
2	=CH-	7,29 <i>dd</i> (8,4 & 1,2)	124,6
3	=CH-	7,67 <i>dd</i> (8,4 & 7,5)	137,0
4	=CH-	7,83 <i>dd</i> (7,5 & 1,2)	119,9
4a	=C<		133,3
5	=C(OH)-		162,8
5a	=C<		113,8
6	=CH-	7,11 <i>d</i> (1,6)	124,4
7	=C<		149,3
8	=CH-	7,67 <i>d</i> (1,6)	121,4
8a	=C<		133,7
9	>C=O		182,0
9a	=C<		115,9
10	>C=O		192,6
11	-CH ₃	2,47 <i>s</i>	22,3
1-OH		12,03 <i>s</i>	
5-OH		12,13 <i>s</i>	

Từ dữ liệu phổ 1D-NMR cho thấy hợp chất **1** có cấu trúc của một anthraquinone. Phân tích các dữ liệu phổ HSQC và HMBC cho thấy trên khung anthraquinone có 2 nhóm hydroxyl được gắn tại vị trí C-1 và C-5, 1 nhóm methyl gắn tại vị trí C-7 thông qua tương quan HMBC của proton nhóm methyl này với C-7 (Hình 2). So sánh dữ liệu phổ của hợp chất **1** với hợp chất ziganein cho thấy tương hợp [5, 6]. Vậy hợp chất **1** là ziganein.



Hình 2. Tương quan HMBC của hợp chất **1**

Hợp chất **2** có dạng bột, màu trắng, tan tốt trong dung môi chloroform. Phổ ¹H-NMR của hợp chất **2** cho thấy xuất hiện tín hiệu của 5 proton thơm [δ_H 8,12 (2H; *dd*; $J = 8,2$ Hz; 1,2 Hz; H-2 và H-6)], [δ_H 7,62 (1H; *t*; $J = 7,4$ Hz; H-4)], [δ_H 7,48 (2H; *dd*; $J = 8,2$ Hz; 7,4 Hz; H-3 và H-5)] cho biết hợp chất **2** có một vòng benzene với 1 nhóm thế (Bảng 2). Phổ ¹³C-NMR của hợp chất **2** cho thấy có sự xuất hiện tín hiệu của 7 carbon. Trong đó có hiện tín hiệu của 1 carbon carbonyl của nhóm acid [δ_C 171,8; C-7]; 1 carbon thơm mang nhóm thế [δ_C 129,3; C-1]; 5 carbon methine thơm [δ_C 133,8; C-4], [δ_C 130,2; C-2 và C-6], [δ_C 128,5; C-3 và C-5] (Bảng 2). Tiến hành so sánh dữ liệu phổ của hợp chất **2** với benzoic acid cho thấy sự tương hợp [7,8]. Vậy hợp chất **2** là acid benzoic.

Hợp chất **3** có dạng bột, màu trắng, tan tốt trong dung môi chloroform. Phổ ¹H-NMR của hợp chất **3** cho thấy xuất hiện tín hiệu của 4 proton thơm [δ_H 7,02 (1H; *dd*; $J = 8,4$ Hz; 1,1 Hz; H-3)], [δ_H 7,53 (1H; *td*; $J = 8,4$ Hz; 1,8 Hz; H-4)], [δ_H 6,94 (1H; *td*; $J = 8,0$ Hz; 1,1 Hz; H-5)], [δ_H 7,93 (1H; *dd*; $J = 8,0$ Hz; 1,8 Hz; H-6)] tương ứng với một vòng benzene mang 2 nhóm thế ở vị trí *ortho*. Ngoài ra còn có sự xuất hiện tín hiệu của một nhóm hydroxyl gắn với vòng benzene [δ_H

10,39 (1H; *s*; 2-OH)] (Bảng 2). Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **3** cho thấy có sự xuất hiện tín hiệu của 7 carbon. Trong đó, ở vùng từ trường thấp có hiện tượng tín hiệu của 1 carbon carbonyl của nhóm acid [δ_{C} 174,8; 1-COOH], 1 carbon thơm mang nhóm thế gắn với oxygen [δ_{C} 162,2; C-2], 1 carbon thơm

mang nhóm thế [δ_{C} 111,3; C-1] và 4 carbon methine thơm [δ_{C} 117,8; C-3], [δ_{C} 136,9; C-4], [δ_{C} 119,6; C-5], [δ_{C} 130,9; C-6] (Bảng 2). Tiến hành so sánh dữ liệu phổ của hợp chất **3** với salicylic acid cho thấy sự tương hợp [9]. Vậy hợp chất **3** là salicylic acid.

Bảng 2. Dữ liệu phổ NMR của hợp chất **2** và **3** trong dung môi CDCl_3

Vị trí	2		3	
	δ_{H} (J/Hz)	δ_{C}	δ_{H} (J/Hz)	δ_{C}
1		129,3		111,3
2	8,12 <i>dd</i> (8,2 & 1,2)	130,2		162,2
3	7,48 <i>dd</i> (8,2 & 7,4)	128,5	7,02 <i>dd</i> (8,4 & 1,1)	117,8
4	7,62 <i>t</i> (7,4)	133,8	7,53 <i>td</i> (8,4 & 1,8)	136,9
5	7,48 <i>dd</i> (8,2 & 7,4)	128,5	6,94 <i>td</i> (8,0 & 1,1)	119,6
6	8,12 <i>dd</i> (8,2 & 1,2)	130,2	7,93 <i>dd</i> (8,0 & 1,8)	130,9
1-COOH		171,8		174,8
2-OH			10,39 <i>s</i>	

Hợp chất **4** có dạng bột, màu trắng, tan tốt trong dung môi acetone. Phổ ^1H -NMR của hợp chất **4** cho thấy ở vùng từ trường thấp xuất hiện tín hiệu của 4 proton thơm [δ_{H} 7,80 (2H; *d*; $J = 8,6$ Hz; H-3 và H-5)], [δ_{H} 7,01 (2H; *d*; $J = 8,6$ Hz; H-2 và H-6)]. Ngoài ra còn xuất hiện tín hiệu proton của 1 nhóm aldehyde [δ_{H} 9,85 (1H; *s*; H-7)] (3). Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **4** cho thấy có tín hiệu của 7 carbon. Trong đó, có tín hiệu của 1 carbon carbonyl của nhóm aldehyde [δ_{C} 191,0; 1-CHO], 1 carbon thơm mang nhóm thế gắn với oxygen [δ_{C} 164,0; C-4], 1 carbon thơm mang nhóm thế [δ_{C} 129,8; C-1], 4 carbon methine thơm [δ_{C} 132,8; C-2 và C-6], [δ_{C} 116,7; C-3 và C-5] (Bảng 3). So sánh dữ liệu phổ của hợp chất **4** với hợp chất 4-hydroxybenzaldehyde cho thấy sự tương hợp [10]. Vậy hợp chất **4** là 4-hydroxybenzaldehyde.

Hợp chất **5** có dạng bột, màu vàng, tan tốt trong dung môi acetone. Phổ ^1H -NMR của hợp chất **5** cho thấy ở vùng từ trường thấp xuất hiện

tín hiệu của 3 proton thơm [δ_{H} 7,56 (1H; *d*; $J = 1,8$ Hz; H-2)]; [δ_{H} 6,91 (1H; *d*; $J = 8,2$ Hz; H-5)], [δ_{H} 7,59 (1H; *dd*; $J = 8,2$ Hz; 1,9 Hz; H-6)] cho biết hợp chất **5** có một vòng benzene với 3 nhóm thế ở vị trí 1, 3 và 4. Ở vùng từ trường cao xuất hiện tín hiệu cộng hưởng 3 proton của nhóm methoxyl [δ_{H} 3,90 (3H; *s*; 3-OCH₃)] (Bảng 3). Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **5** xuất hiện tín hiệu của 7 carbon. Trong đó, ở vùng từ trường thấp xuất hiện tín hiệu của 1 carbon carbonyl của nhóm acid [δ_{C} 167,5; 1-COOH], 2 carbon thơm mang nhóm thế gắn với oxygen [δ_{C} 152,1; C-3], [δ_{C} 148,2; C-4], 1 carbon thơm mang nhóm thế [δ_{C} 124,9; C-1]; 3 carbon methine thơm [δ_{C} 113,7; C-2], [δ_{C} 115,6; C-5], [δ_{C} 123,1; C-6]. Ở vùng trường cao còn có 1 tín hiệu của nhóm methoxyl [δ_{C} 56,5; C-7] (Bảng 3). So sánh dữ liệu phổ của hợp chất **5** với hợp chất acid vanillic cho thấy sự tương hợp [11]. Vậy hợp chất **5** là acid vanillic.

Bảng 3. Dữ liệu phổ NMR của hợp chất **4** và **5** trong dung môi CD_3COCD_3

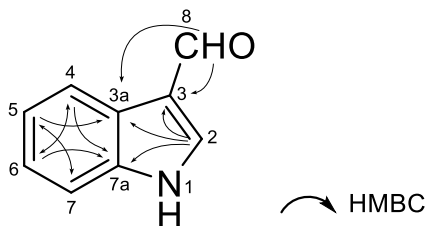
Vị trí	4		5	
	δ_{H} (J/Hz)	δ_{C}	δ_{H} (J/Hz)	δ_{C}
1		129,8		124,9
2	7,80 <i>d</i> (8,6)	132,8	7,56 <i>d</i> (1,8)	113,7
3	7,01 <i>d</i> (8,6)	116,7		152,1
4		164,0		148,2
5	7,01 <i>d</i> (8,6)	116,7	6,91 <i>d</i> (8,2)	115,6
6	7,80 <i>d</i> (8,6)	132,8	7,59 <i>dd</i> (8,2 & 1,8)	123,1
1-COOH				167,5
1-CHO	9,85 <i>s</i>	191,0		
3-OCH ₃			3,90 <i>s</i>	56,5

Hợp chất **6** có dạng bột, màu trắng, tan tốt trong dung môi methanol. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất **6** cho thấy xuất hiện tín hiệu của 4 proton thơm [δ_{H} 8,15 (1H; *d*; $J = 8,0$ Hz; H-4), [δ_{H} 7,23 (1H; *t*; $J = 8,0$ Hz; H-5), [δ_{H} 7,27 (1H; *t*; $J = 8,0$ Hz; H-6), [δ_{H} 7,47 (1H; *d*; $J = 8,0$ Hz; H-7)] cho biết hợp chất **6** có một vòng benzene với 2 nhóm thế ở vị trí 1 và 2. Ngoài ra, còn có tín hiệu của 1 proton olefin [δ_{H} 8,08 (1H; *s*; H-2); 1 nhóm aldehyde [δ_{H} 9,88 (1H; *s*; H-8)] (Bảng 4). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất **6** cho thấy xuất hiện tín hiệu của 9 carbon. Trong đó, có 1 carbon carbonyl của nhóm aldehyde [δ_{C} 187,4; C-8]; 1 carbon olefin tứ cấp [δ_{C} 118,4; C-3]; 1 carbon olefin methine gắn với nitrogen [δ_{C} 139,6; C-2]; 2 carbon thơm mang nhóm thế [δ_{C} 126,1; C-3a], [δ_{C} 138,4; C-7a]; 4 carbon methine thơm [δ_{C} 122,3; C-4], [δ_{C} 123,6; C-5], [δ_{C} 125,0; C-6], [δ_{C} 113,1; C-7] (Bảng 4).

Bảng 4. Dữ liệu phổ NMR của hợp chất **6** trong dung môi CD_3OD

Vị trí	Loại carbon	δ_{H} (J/Hz)	δ_{C}
2	=CH(NH-)	8,08 <i>s</i>	139,6
3	=C<		118,4
3a	=C<		126,1
4	=CH-	8,15 <i>d</i> (8,0)	122,3
5	=CH-	7,23 <i>t</i> (8,0)	123,6
6	=CH-	7,27 <i>t</i> (8,0)	125,0
7	=CH-	7,47 <i>d</i> (8,0)	113,1
7a	=C<		138,4
8	-CH=O	9,88 <i>s</i>	187,4

Từ dữ liệu phổ 1D-NMR cho thấy hợp chất **6** có cấu trúc của một alkaloid của khung indole. Phân tích các dữ liệu phổ HSQC và HMBC cho thấy trên khung indole có 1 nhóm aldehyde gắn tại vị trí C-3 thông qua tương quan HMBC của proton nhóm aldehyde này với C-3 và C-3a (Hình 3). So sánh dữ liệu phổ của hợp chất **6** với hợp chất indole-3-carbaldehyde cho thấy có sự tương hợp [12]. Vậy hợp chất **6** là indole-3-carbaldehyde.



Hình 3. Tương quan HMBC của hợp chất **6**

4 KẾT LUẬN

Bằng kỹ thuật sắc ký cột trên silica gel pha thường kết hợp với sắc ký bản mỏng điều chế pha thường và pha đảo với các hệ dung môi giải ly khác nhau, đã phân lập được sáu hợp chất tinh khiết từ phân đoạn cao EtOAc của cây cà gai leo. Trên cơ sở của phổ cộng hưởng từ hạt nhân kết hợp với so sánh tài liệu tham khảo, cấu trúc của các hợp chất này được xác định là ziganein (**1**), benzoic acid (**2**), salicylic acid (**3**), 4-hydroxybenzaldehyde (**4**), vanillic acid (**5**) và indole-3-carbaldehyde (**6**). Đây là các hợp chất lần đầu tiên được tìm thấy trong chi *Solanum*.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Sở Khoa học Công nghệ An Giang đã tài trợ cho nghiên cứu này thông qua mã số đề tài 373.2017.09.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S.E. Chong, L.Y. Kee, C.C. Fei, H.C. Han, W.S. Ming, C.T.L. Ping, F.G. Teck, N. Khalid, N.A. Rahman, S.A. Karsani, S. Othman, R. Othman, R. Yusof, "Boesenbergia rotunda: from ethnomedicine to drug discovery", *SelectedWorks*, pp. 1-3, 2012.
- [2]. P.H. Hộ, *Cây cỏ Việt Nam*, Nhà xuất bản Trẻ, pp. 455-456, 2003.
- [3]. T. Patoomratana, R. Vichai, C. Per, P. Ubonwan, S. Tuanta, S. Thawatchai, T. Walterc, "Anti-inflammatory cyclohexenylchalcone derivatives in *Boesenbergia pandurata*", *Phytochemistry*, 59, pp.169-173, 2002.
- [4]. A.Y.L. Ching, T.S. Wah, M.A. Sukari, G.E.C. Lian, M. Rahmani, K. Khalid, "Characterization of flavonoid derivatives from *Boesenbergia rotunda* (L.)", *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 11, pp. 154-159, 2007.
- [5]. T. Morikawa, K. Funakoshi, K. Ninomiya, "Structures of new prenylchalcones and prenylflavanones with TNF- α and aminopeptidase N inhibitory activities from *Boesenbergia rotunda*", *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 56, pp. 956-962, 2008.
- [6]. J.H. Jung, S. Pummangura, C. Chaichantipyuth, C. Patarapanich, L. McLaughlin, "Bioactive constituents of *Melodorum fruticosum*", *Phytochemistry*, 29, pp. 1667-1670, 1990.
- [7]. M. Tanjung, T.S. Tjahjandarie, M. HadiSentosa, "Antioxidant and cytotoxic agent from the rhizomes of *Kaempferia pandurata*", *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, 3, pp. 401-404, 2013.
- [8]. S. Atun, R. Arianingrum, E. Sulistyowati, N. Aznam, "Isolation and antimutagenic activity of some flavanone compounds from *Kaempferia rotunda*", *International Journal of Chemical and Analytical Science*, 4, pp. 3-8, 2013.
- [9]. Y. Chavi, W. Suchana, P. Siripit, S. Bungon, "Structural modification of 5,7-dimethoxyflavone from *Kaempferia parviflora* and biological activities", *Archives of*

- Pharmacol Research*, 32, pp. 1179–1184, 2009.
- [10]. M. Ralf, "Flavonoids from *Leptospermum scoparium*", *Phytochemistry*, 29, pp. 1340–1342, 1990.
- [11]. A.R.S. Ibrahim, A.M. Galal, M.S. Ahmed, G.S. Mossa, "O-Demethylation and sulfation of 7-methoxylated flavanones by *Cunninghamella elegans*", *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 51, pp. 203–206 2003.
- [12]. M. Duangdeun, C. Geoffrey, U. Suchart, K. Maleeya, B. Viroon, S. Nouwaratn, K. Chitapa, V. Opa, P. Somchai, T. Pittaya, "Traditional medicinal plants of Thailand XIII. Flavonoid derivatives from *Dracaena loureiri* (Agavaceae)", *Journal of The Science Society of Thailand*, 14, pp. 3–24, 1988.

Chemical constituents isolated from the whole plant of *Solanum procumbens*

Nguyen Xuan Hai, Nguyen Trung Nhan, Nguyen Thi Thanh Mai*

University of Science, VNU-HCM

*Corresponding author: nttmai@hcmus.edu.vn

Received: 02-04-2018; Accepted: 28-08-2018; Published: 31-12-2018

Abstract—*Solanum procumbens* L. is a medicinal plant belonging to the Solanaceae family. In Vietnam, it is known as "Ca gai leo", and it cultivated in some tropical countries in China, Laos, Cambodia, and Vietnam. From the stem of the ethyl acetate extract of *Solanum procumbens*, we had isolated one anthraquinone (1), four polyphenols (2–5), and one indole (6). By spectroscopic methods as well as comparing with data in the literature, their chemical structures were elucidated as ziganein (1), benzoic acid (2), salicylic acid (3), 4-hydroxybenzaldehyde (4), vanillic acid (5), and indole-3-carbaldehyde (6). These compounds were isolated for the first time from the genus *Solanum*.

Keywords—anthraquinone, polyphenol, indole, *Solanum procumbens*, Solanaceae