



Tạp chí Khoa học và Kinh tế Phát triển  
Trường Đại học Nam Cần Thơ

Website: [jsde.nctu.edu.vn](http://jsde.nctu.edu.vn)



## Một số hợp chất được phân lập từ phân đoạn có hoạt tính chống oxy hóa tốt nhất của cây Trai lá hoa (*Murdannia bracteata*)

Đỗ Văn Mãi<sup>1\*</sup>, Phùng Phát Nguyễn<sup>1</sup>, Võ Thị Minh Thư<sup>1</sup>, Trần Lê Thiện Huy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Nam Cần Thơ

\*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Đỗ Văn Mãi (email: [dvmai@nctu.edu.vn](mailto:dvmai@nctu.edu.vn))

Ngày nhận bài: 7/1/2025

Ngày phản biện: 10/2/2025

Ngày duyệt đăng: 5/3/2025

**Title:** Some compounds from the fraction with the best antioxidant activity of the species *Murdannia bracteata*

**Keywords:** antioxidant, DPPH, *Murdannia bracteata*

**Từ khóa:** chống oxy hóa, DPPH, *Murdannia bracteata*, trai lá hoa

### ABSTRACT

*Murdannia bracteata* is a wild plant in Can Tho City in particular and in Vietnam in general. This is a rich source of raw materials, easy to find, but up to now, domestic and world research on this plant is limited. Therefore, the project was carried out to study the chemical composition according to antioxidant orientation of total and fractional extracts (diethyl ether, ethyl acetate, n-butanol, water) from *M. bracteata* using DPPH test (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) with vitamin C as reference. The results of the project have determined that the ethyl acetate fraction of *M. bracteata* has the strongest antioxidant activity, with  $IC_{50} = 881.66 \mu\text{g/mL}$ . From the ethyl acetate fraction of *M. bracteata*, after repeated chromatography and purification, we have isolated and identified the structures of 4 compounds: apigenin (compound 1), kaempferol-3-O-rhamnoside (compound 2), pimaric acid (compound 3) and quercetin (compound 4). Compounds (2) and (3) were found for the first time in the species *M. bracteata* grown in Can Tho City compared to previous studies. The results of this study provide a database for further research on biological effects in *M. bracteata*.

### TÓM TẮT

Trai lá hoa (*Murdannia bracteata*) là một loài cây hoang dại ở thành phố Cần Thơ nói riêng và ở Việt Nam nói chung. Đây là một nguồn nguyên liệu phong phú, dễ tìm nhưng cho đến nay, các công trình nghiên cứu trong nước và trên thế giới về loài cây này còn hạn chế. Vì thế đề tài được thực hiện nhằm nghiên cứu về thành phần hóa học theo định hướng chống oxy hóa của cao chiết toàn phần và phân

đoạn (diethyl ether, ethyl acetat, n-butanol, nước) từ loài *M. bracteata* bằng thử nghiệm DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) với vitamin C làm chất đối chiếu. Kết quả đề tài đã xác định được hoạt tính chống oxy hóa cao phân đoạn ethyl acetat loài *M. bracteata* có tác dụng chống oxy hóa mạnh nhất, với  $IC_{50} = 881,66 \mu\text{g/mL}$ . Từ cao phân đoạn ethyl acetat của loài *M. bracteata* tiến hành sắc ký nhiều lần và tinh chế chúng tôi đã phân lập và nhận danh được cấu trúc 4 hợp chất là apigenin (hợp chất 1), kaempferol-3-O-rhamnosid (hợp chất 2), acid pimaric (hợp chất 3) và quercetin (hợp chất 4). Trong đó hợp chất (2) và (3) là lần đầu tiên được tìm thấy trong loài *M. bracteata* trồng tại thành phố Cần Thơ so với những nghiên cứu trước đây. Kết quả nghiên cứu này cung cấp cơ sở dữ liệu cho định hướng nghiên cứu sâu hơn về tác dụng sinh học trong loài *M. bracteata*.

## 1. GIỚI THIỆU

Việt Nam có nguồn dược liệu phong phú và đa dạng, có kinh nghiệm sử dụng cây thuốc từ lâu đời để chữa bệnh trong y học cổ truyền. Hàng trăm cây thuốc đã được khoa học hiện đại chứng minh về tác dụng chữa bệnh. Xu hướng đi sâu nghiên cứu xác minh các kinh nghiệm của y học cổ truyền và tìm kiếm các hợp chất tự nhiên có hoạt chất sinh học cao từ dược liệu để làm thuốc ngày càng được quan tâm ở nước ta cũng như trên thế giới. Việc tận dụng các loại cây phổ biến ở địa phương, không có giá trị kinh tế cao, nhưng có khả năng trở thành loại thảo dược dùng làm nguyên liệu sản xuất các dược phẩm có giá trị kinh tế cao, luôn được quan tâm và khai thác. Ngày nay, khi nhu cầu về thuốc có nguồn gốc dược liệu ngày càng tăng, việc đi sâu vào nghiên cứu, xác minh các kinh nghiệm của y học cổ truyền và tìm kiếm các hợp chất tự nhiên có hoạt tính sinh học cao đang được thế giới quan tâm. Cây Trai lá hoa có tên khác là Rau rươi lá bắc hay Cườm cườm thuộc chi *Murdannia*, một trong

những chi lớn nhất của họ Thai lài (Commelinaceae). Chi này phân bố chủ yếu ở vùng nhiệt đới và ôn đới, thích hợp với khí hậu nóng ẩm; ở Việt Nam có 16 loài, trong đó 7 loài được sử dụng làm thuốc. Loài *Murdannia bracteata* được tìm thấy ở Trung Quốc, Lào, Thái Lan, Việt Nam ẩm (De Oliveira Pellegrini et al., 2016) [0]. Một số nghiên cứu trên thế giới ghi nhận loài cây này có tác dụng kháng, chống viêm (Wang et al., 2007) [0], bảo vệ gan, hỗ trợ điều trị ung thư gan và tiểu đường. Trong y học cổ truyền một số nước, *M. bracteata* được dùng để trị ho, kháng viêm, chữa các bệnh về gan, thận (Li et al., 2017; Ooi et al., 2015) [0],[0]. Tuy nhiên, cho đến nay các nghiên cứu cụ thể về thành phần hóa học và tác dụng sinh học của loài *M. bracteata* ở Việt Nam còn rất hạn chế. Để cung cấp các dữ liệu khoa học cho các nghiên cứu tiếp theo về dược tính và thành phần hoạt chất của loài *M. bracteata* để phát huy giá trị của loài thảo dược này nên đề tài nghiên cứu được thực hiện trên các cao chiết toàn phần và cao chiết phân đoạn nhằm hướng

đến việc tạo nên sản phẩm tự nhiên cho việc bảo vệ sức khỏe cộng đồng.

## 2. PHƯƠNG TIỆN VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 2.1 Phương tiện

Dược liệu toàn cây *M. bracteata* được thu hái ở tọa độ 10°14'58.5"N 105°34'47.2"E, phường Tân Lộc, quận Thốt Nốt, thành phố Cần Thơ được định danh bởi TS. Thiều Văn Đường, Khoa

Dược-Điều dưỡng, Trường Đại học Tây Đô. Nguyên liệu được định danh bằng cách quan sát hình thái thực vật, khảo sát vi học và so sánh với các tài liệu phân loại thực vật. Dược liệu nghiên cứu chủ yếu là toàn cây. Nguyên liệu toàn cây được phơi đến khô và xay thành bột để nghiên cứu.



Hình 1. Cây Trai lá hoa

### 2.2 Phương pháp

#### 2.2.1 Phân tích sơ bộ thành phần hóa thực vật

Thực hiện theo phương pháp Ciuley được cải tiến (Ciulei I., 1982) [0] Chiết mẫu thử lần lượt với 3 loại dung môi có độ phân cực tăng dần (diethyl ether, ethanol, nước) thu dịch chiết diethyl ether chứa các nhóm chất kém phân cực các dịch chiết còn, nước chứa các nhóm chất phân cực hơn. Tiến hành xác nhận sự hiện diện của các nhóm hợp chất trong các dịch chiết bằng các phản ứng tạo màu hoặc tạo tủa. Tiến hành thủy phân bằng cách đun các dịch chiết với acid HCl 10% để khảo sát thêm phần aglycon.

#### 2.2.2 Điều chế cao ethanol toàn phần và các cao phân đoạn

Từ bột toàn cây loài *M. bracteata* được chiết xuất bằng phương pháp ngâm với ethanol 96% theo tỷ lệ là 1/10 (w/v), ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Bột cây loài *M. bracteata* được ngâm 3 lần, dịch chiết từ các lần ngâm được gom lại, đũa dung môi bằng máy cô quay chân không dưới áp

suất kém ở 50 °C để thu được các cao đặc loài *M. bracteata*. Lấy 1 ít cao toàn phần kiểm tra hoạt tính chống oxy hóa, phần còn lại tiến hành pha một lượng nước vừa đủ để thu được dạng cao lỏng, cao pha loãng được lắc phân bố lỏng – lỏng lần lượt với các dung môi có độ phân cực tăng dần như ether dầu hỏa, ethyl acetat, *n*-butanol thu được các dịch ether dầu hỏa, ethyl acetat, *n*-butanol và dịch nước, cô quay thu hồi dung môi dưới áp suất giảm được các cao tương ứng. Các cao này được dùng để kiểm tra tác dụng chống oxy hóa và phân lập.

#### 2.2.3 Khảo sát hoạt tính chống oxy hóa cao toàn phần và các cao phân đoạn

Chuẩn bị thuốc thử và mẫu thử:

Dung dịch DPPH: Pha dung dịch DPPH 0,6 mM trong methanol bằng cách hòa tan 5,915 mg DPPH với một lượng methanol vừa đủ, sau đó cho vào bình định mức và thêm methanol vừa đủ 25 mL. Pha xong dùng ngay, đựng trong chai thủy tinh màu.

*Mẫu thử:* Khảo sát hoạt tính quét gốc tự do DPPH của các mẫu cao toàn phần từ các mẫu nguyên liệu dược liệu. Các cao được hòa tan với methanol để đạt được nồng độ ban đầu là 1

mg/mL đối với dược liệu khô. Nếu khó tan có thể dùng DMSO trợ tan. Đối chứng dương được sử dụng là vitamin C.

*Tiến hành quy trình thử nghiệm:*

**Bảng 1. Phản ứng thử nghiệm DPPH**

Ống	Dung dịch thử (mL)	Dung dịch MeOH (mL)	Dung dịch DPPH (mL)
Trắng	0	4	0
Chứng	0	3,5	0,5
Thử	0,5	3	0,5

Hỗn hợp sau khi pha để trong tối ở nhiệt độ phòng 30 phút. Đo quang phổ ở bước sóng 517 nm.

*Tính kết quả:*

Hoạt tính đánh bắt gốc tự do HTCO (%) được tính theo công thức:

$$HTCO (\%) = [(OD_{chứng} - OD_{thử}) / OD_{chứng}] \times 100$$

Các số liệu kết quả thử nghiệm được biểu thị bằng trị số trung bình của 3 lần đo độc lập khác nhau. Từ HTCO (%) và nồng độ mẫu được đường chuẩn. Dựa vào đường chuẩn tính được IC<sub>50</sub> (khả năng đánh bắt 50% DPPH của mẫu) bằng cách thay y = 50 vào phương trình hồi quy tuyến tính logarit dạng y = aln(x) + b. Giá trị IC<sub>50</sub> càng thấp tương ứng với HTCO càng cao và ngược lại (Chanda and Dave, 2009; Huang et al., 2005) [0],[0]. Chọn bộ phận dùng và cao phân đoạn có tác dụng chống oxy hóa mạnh nhất để phân lập và tinh chế.

**2.2.4 Phương pháp phân lập và xác định cấu trúc**

Cao phân đoạn có hoạt tính chống oxy hóa cao nhất được tiến hành sắc ký cột (silica gel, Sephadex LH-20), kết tinh phân đoạn, lọc rửa tủa nhiều lần với các dung môi khác nhau thu được các hợp chất tinh khiết. Xác định cấu trúc của các

hợp chất phân lập bằng phương pháp phổ UV, MS, NMR và kết hợp so sánh với các tài liệu tham khảo.

**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1 Kết quả phân tích sơ bộ thành phần hóa học**

Kết quả phân tích cho thấy các dịch chiết toàn cây loài *M. bracteata* cho phản ứng dương tính với các nhóm hợp chất sau: Flavonoid, saponin, tanin, acid hữu cơ, alcaloid, đường khử, sterol và caroten. Trong đó flavonoid là thành phần phản ứng rõ nhất của loài *M. bracteata*.

**3.2 Kết quả khảo sát hoạt tính chống oxy hóa bằng thử nghiệm DPPH in vitro**

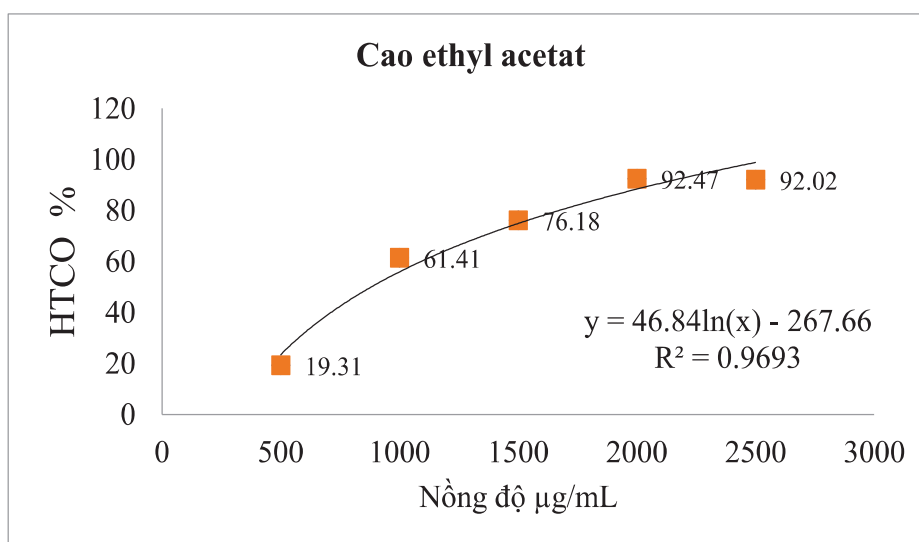
Khảo sát hoạt tính chống oxy hóa của các cao bằng cách đo độ hấp thụ quang phổ UV – Vis. Để khẳng định khả năng chống oxy hóa của các cao phân đoạn của loài *M. bracteata*, tiến hành đánh giá hoạt tính chống oxy hóa dựa trên giá trị IC<sub>50</sub>. Khảo sát 5 cao ở các nồng độ 2000 µg/mL, 1000 µg/mL. Tính HTCO (%) trung bình của mỗi cao. Sau đó, chọn ra cao có HTCO (%) cao nhất, tiến hành xây dựng đường logarith và tính IC<sub>50</sub> ở 5 nồng độ khác nhau. So sánh kết quả với IC<sub>50</sub> của mẫu với chất đối chứng vitamin C.

**Bảng 2. Kết quả thăm dò khả năng chống oxy hóa của 5 cao loài *M. bracteata***

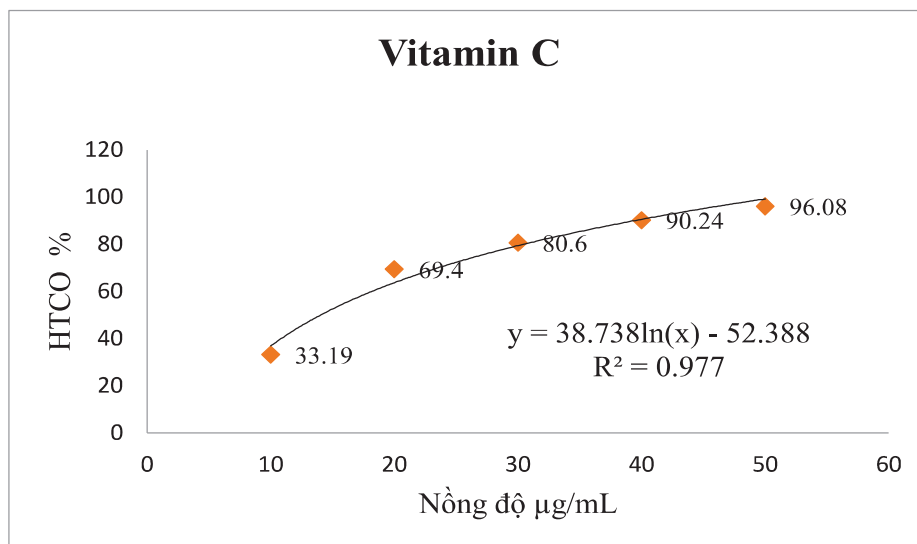
STT	Tên mẫu	Abs trung bình	HTCO (%)
1	DPPH	0,806	0
2	Cao TP 2000 µg/mL	0,51	36,476
3	Cao TP 1000 µg/mL	0,619	23,201
4	Cao diethyl ether 2000 µg/mL	0,623	22,705
5	Cao diethyl ether 1000 µg/mL	0,670	16,915
6	Cao ethyl acetat 2000 µg/mL	0,061	92,473
7	Cao ethyl acetat 1000 µg/mL	0,311	61,414
8	Cao <i>n</i> -butanol 2000 µg/mL	0,457	43,259
9	Cao <i>n</i> -butanol 1000 µg/mL	0,576	28,577
10	Cao nước 2000 µg/mL	0,691	14,227
11	Cao nước 1000 µg/mL	0,755	6,286

Dựa vào kết quả, cao ethyl acetat 2000 µg/mL (92,473%), cao ethyl acetat 1000 µg/mL (61,414%) có HTCO > 50%, nên tiếp tục khảo sát

HTCO để tìm IC<sub>50</sub>. Kết quả xây dựng phương trình logarith và thay y = 50 tìm IC<sub>50</sub>.



**Hình 1. Biểu đồ đường logarith cao ethyl acetat loài *M. bracteata***



Hình 2. Biểu đồ đường logarith của Vitamin C

Bảng 3. Kết quả IC<sub>50</sub> của Vitamin C và cao ethyl acetat

Mẫu	Phương trình $y = a \ln(x) + b$	IC <sub>50</sub> µg/mL
Vitamin C	$y = 38,738 \ln(x) - 52,388$	14,06
Cao ethyl acetat	$y = 46,84 \ln(x) - 267,66$	881,66

Nhận xét: Kết quả sàng lọc cho thấy cao ethyl acetat của loài *M. bracteata* có tác dụng chống oxy hóa mạnh nhất, với IC<sub>50</sub> = 881,66 µg/mL. Tuy nhiên hoạt tính của cao này còn thấp hơn so với chứng dương là vitamin C tinh khiết với IC<sub>50</sub> = 14,06 µg/mL.

### 3.3 Kết quả phân lập và xác định cấu trúc

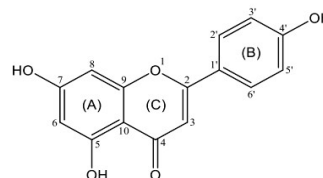
Đề tài chọn cao phân đoạn ethyl acetat của loài *M. bracteata* có tác dụng chống oxy hóa mạnh nhất (IC<sub>50</sub> = 881,66 µg/mL) tiến hành sắc ký cột trên phân đoạn ethyl acetat (EA, 20 g) với hệ dung môi giải li *n*-hexan-EA (100:0 → 0:100) thu được 6 phân đoạn EA1 (950 mg), EA2 (510 mg), EA3 (920 mg), EA4 (1140 mg), EA5 (1,8 g), EA6 (930 mg). Sắc ký cột nhiều lần phân đoạn EA5 (1,8 g) trên silica gel với hệ dung môi là CHCl<sub>3</sub>-MeOH (10:2 → 5:5) thu được 5 phân đoạn EA5.1 (120 mg), EA5.2 (500 mg), EA5.3 (450 mg), EA5.4 (350 mg), EA5.6 (150 mg). Tiếp tục tinh

chế phân đoạn EA5.2 (500 mg) bằng sắc ký cột trên silica gel với hệ dung môi CHCl<sub>3</sub>-MeOH (3:7 → 2:8) và tinh chế nhiều lần thu được hợp chất 1 (23 mg). Tiếp tục tinh chế phân đoạn EA5.3 (450 mg) bằng sắc ký cột trên RP18 với hệ dung môi MeOH-H<sub>2</sub>O (30:70) thu được hợp chất 2 (25 mg). Phân đoạn EA5.4 (350 mg) tiếp tục được sắc ký gel Sephadex LH-20 với dung môi MeOH và tinh chế nhiều lần thu được hợp chất 3 (27 mg) và hợp chất 4 (15 mg).

Hợp chất 1: Chất bột màu vàng nhạt. Phổ ESI-MS:  $m/z$  270,9 [M+H]<sup>+</sup> → CTPT: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (M = 270). Phổ ESI-MS của hợp chất 1 cho pic ion phân tử ở  $m/z$  270,9 [M+H]<sup>+</sup> tương ứng với khối lượng phân tử M = 270, phù hợp với công thức phân tử C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ở phổ <sup>1</sup>H-NMR của hợp chất 1 có tín hiệu proton vòng thơm của 2 doublet ghép đôi ở δ<sub>H</sub> 6,19 và 6,47 (J = 2,0 Hz) cho thấy tương quan HSQC với cộng hưởng cacbon tương ứng ở

$\delta_C$  98,8 (d) và 94,0 (d), được gán cho H-6 và H-8 của vòng A. Hai doublet ghép trực tiếp ở  $\delta_H$  7,92 và 6,82 (2H,  $J = 2,0$  Hz) cho thấy các liên kết xa với tín hiệu  $^{13}C$ -NMR ở  $\delta_C$  161,3 (C-4'). Do đó, được gán tương ứng H-2'/6' và H-3'/5' của vòng B. Ngoài ra, 1 singlet ở  $\delta_H$  6,76 được gán cho H-3. Việc gán H-3 được xác nhận bởi các mối tương quan xa với C-2. ( $\delta_C$  161,0) và C-1' ( $\delta_C$  120,9).  $^{13}C$ -NMR ở  $\delta_C$  164,0 cho thấy mối tương quan của HMBC với H-6 và H-8, được gán cho C-7. Phổ  $^{13}C$ -NMR và DEPT cho thấy tín hiệu của 8

carbon bậc 4 và 7 nhóm CH. Dựa vào số liệu đã phân tích ở trên và so sánh với phổ  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR trong tài liệu tham khảo (Alwahsh et al., 2015) [0], cấu trúc của hợp chất 1 được xác định là apigenin có công thức cấu tạo như sau:



Hình 3. Công thức cấu tạo của apigenin

**Bảng 3. So sánh dữ liệu phổ  $^{13}C$ -NMR (125 MHz) và  $^1H$ -NMR (500 MHz) của hợp chất 1 và apigenin đo trong DMSO**

Vị trí	Apigenin (Alwahsh et al., 2015) [0]		Hợp chất 1	
	$\delta_C$ (ppm)	$\delta_H$ (ppm) (J, Hz)	$\delta_C$ (ppm)	$\delta_H$ (ppm) (J, Hz)
2	147,9		146,7	
3	135,9		135,6	
4	176,0		175,7	
5	160,9		160,6	
6	98,4	6,17 (d; J = 2,0)	98,1	6,18 (d; J = 2,5)
7	164,1		163,8	
8	93,5	6,39 (d; J = 2,0)	93,3	6,40 (d; J = 2,5)
9	156,3		156,1	
10	103,2		102,9	
1'	122,1		121,9	
2'	115,2	7,66 (d; J = 2,0)	115,0	7,67 (d; J = 3,0)
3'	145,2		145,0	
4'	147,0		147,6	
5'	115,8	6,87 (d; J = 8,5)	115,5	6,88 (d; J = 9,5)
6'	120,2	7,53 (dd; J = 8,0; 2,0)	119,9	7,53 (dd; J = 8,5; 3,0)

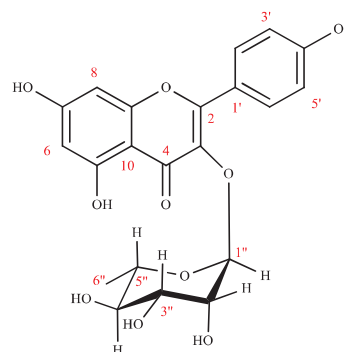
Apigenin phân lập từ các loài khác nhau cũng cho tác dụng chống ung thư trên đa dạng các dòng tế bào. Chẳng hạn, apigenin phân lập từ *Lycopodium clavatum* hoạt hóa quá trình apoptosis trên các tế bào ung thư da A375 và ung thư biểu mô phổi A549 ở người, chủ yếu qua cơ chế kích thích tạo gốc tự do, làm rối loạn chức năng ty thể và hoạt hóa caspase (Das et al., 2012) [0]; apigenin phân lập từ *Macaranga gigantifolia*

gây độc tế bào leukemia P-388 của chuột với  $IC_{50}$  14,13  $\mu g/mL$  (Fajriah et al., 2016) [0]; apigenin phân lập từ *Eriocephalus africanus* ức chế sự sinh trưởng của các tế bào ung thư gan HepG2 với  $EC_{50} = 11,93 \mu g/mL$  (Magura et al., 2021) [0].

Hợp chất 2: Hợp chất 2 thu được ở dạng chất bột màu vàng nhạt, dễ tan trong acetone. Phổ HR-ESI-MS cho mũi ion phân tử  $[M+Na]^+$  tại  $m/z$  455,0930 (lý thuyết 455,0954), cho phép xác định

công thức phân tử là  $C_{21}H_{20}O_{10}$ . Phổ  $^1H$ -NMR của hợp chất 2 tại vùng từ trường yếu, cho thấy sự hiện diện của 1 nhóm -OH tại  $\delta_H$  12,71 (s, 1H) và 2 tín hiệu proton nhân thơm tại  $\delta_H$  6,48 (d, 1H,  $J = 2,0$  Hz, H-8),  $\delta_H$  6,27 (d, 1H,  $J = 2,0$  Hz, H-6) ghép cặp *meta* với nhau đặc trưng cho nhân thơm A của khung flavonoid. Phổ  $^1H$ -NMR còn cho thấy 2 tín hiệu proton nhân thơm tại  $\delta_H$  7,86 (d, 2H,  $J = 8,5$  Hz),  $\delta_H$  7,02 (d, 2H,  $J = 9,0$  Hz) chứng tỏ sự hiện diện của 1 nhân thơm mang 2 nhóm thế ở vị trí 1,4 (nhân B). Phổ  $^1H$ -NMR còn xuất hiện tín hiệu của 5 nhóm oxymethin tại  $\delta_H$  5,54 (*brs*, 1H),  $\delta_H$  4,23 (*brs*, 1H),  $\delta_H$  3,70 (*dd*, 1H,  $J = 9,0, 2,5$  Hz),  $\delta_H$  3,33 (*m*, 1H),  $\delta_H$  3,30 (*m*, 1H) và 1 nhóm methyl mũi đôi tại  $\delta_H$  0,90 (d, 3H,  $J = 5,5$  Hz), khẳng định sự hiện diện của phân tử đường  $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl trong cấu trúc của hợp chất 2. Phổ  $^{13}C$ -NMR kết hợp phổ HSQC giúp xác định 21 tín hiệu carbon của hợp chất 2, trong đó bao gồm 15 tín hiệu carbon của flavonoid (bao gồm 1 nhóm carbonyl tại  $\delta_C$  179,3; có 6 tín hiệu carbon  $sp^2$  liên kết trực tiếp với nguyên tử oxygen tại  $\delta_C$  165,0; 163,2; 160,9; 158,5; 158,0 và 135,6; có 5 tín hiệu carbon nhân thơm tại  $\delta_C$  131,7; 116,3; 105,8; 99,8; 94,3) và 6 tín hiệu của phân

tử đường  $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (5 tín hiệu methin tại  $\delta_C$  102,8; 73,0; 72,2; 71,5; 71,4 và 1 tín hiệu của nhóm methyl tại  $\delta_C$  17,7). Khảo sát dữ liệu phổ HMBC giúp khẳng định hợp chất 2 là một hợp chất flavonoid glycosid. Bên cạnh đó, tương quan giữa tín hiệu proton anomer tại  $\delta_H$  5,54 (H-1") và tín hiệu carbon tại  $\delta_C$  135,6 (C-3) chứng tỏ sự liên kết của phân tử đường tại C-3 của phần aglycon. Từ việc phân tích dữ liệu phổ HR-ESI-MS,  $^1H$ ,  $^{13}C$ -NMR, kết hợp với phổ HMBC, HSQC và so sánh với tài liệu (Do et al., 2021) [0], cho thấy có sự tương đồng. Do đó, cấu trúc hợp chất 2 được xác định là kaempferol-3-O-rhamnosid có cấu trúc như sau:



Hình 4. Công thức cấu tạo của kaempferol-3-O-rhamnosid

Bảng 4. So sánh dữ liệu phổ  $^{13}C$ -NMR (125 MHz) và  $^1H$ -NMR (500 MHz) của hợp chất 2 và kaempferol-3-O-rhamnosid

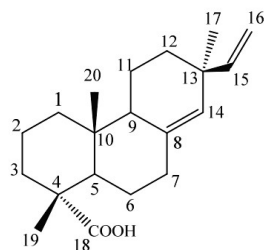
Vị trí	Kaempferol-3-O-rhamnosid (Do et al., 2021) [0]		Hợp chất 2	
	$\delta_C$ (ppm) (Aceton- $d_6$ , 125 MHz)	$\delta_H$ (ppm) (J, Hz) (Aceton- $d_6$ , 500 MHz)	$\delta_C$ (ppm) (MeOD- $d_4$ , 150 MHz)	$\delta_H$ (ppm) (J, Hz) (MeOD- $d_4$ , 600 MHz)
2	158,5		159,3	
3	135,6		136,2	
4	179,3		179,6	
5	163,2		163,2	
6	99,8	6,27 d (2,0)	99,8	6,30 d (1,9)
7	165,0		165,9	
8	94,3	6,48 d (2,0)	94,7	6,48 d (1,9)

Vị trí	Kaempferol-3-O-rhamnosid (Do et al., 2021) [0]		Hợp chất 2	
	$\delta_C$ (ppm) (Aceton- $d_6$ , 125 MHz)	$\delta_H$ (ppm) (J, Hz) (Aceton- $d_6$ , 500 MHz)	$\delta_C$ (ppm) (MeOD- $d_4$ , 150 MHz)	$\delta_H$ (ppm) (J, Hz) (MeOD- $d_4$ , 600 MHz)
9	158,0		158,5	
10	105,8		105,9	
5-OH		12,71 s		
1'	122,7		122,6	
2'	131,7	7,86 d (8,5)	131,9	7,86 d (8,5)
3'	116,3	7,02 d (9,0)	116,5	7,03 d (8,7)
4'	160,9		161,6	
5'	116,3	7,02 d (9,0)	116,5	7,03 d (8,7)
6'	131,7	7,86 d (8,5)	131,9	7,86 d (8,5)
1''	102,8	5,54 brs	103,5	5,47 d (1,6)
2''	71,5	4,23 m	71,9	4,31 dd (3,3; 1,6)
3''	72,2	3,70 dd (9,0; 2,5)	72,1	3,80 dd (9,0; 3,4)
4''	73,0	3,33 m	73,1	3,42 m
5''	71,4	3,30 m	72,0	3,40 m
6''	17,7	0,90 d (5,5)	17,6	1,01 d (5,5)

Kaempferol-3-O-rhamnosid (afzelin) là một hợp chất flavonoid có phần aglycon thuộc nhóm flavonol. Đây là hợp chất flavonoid đã từng được chứng minh có hoạt tính chống oxy hóa (Akter et al., 2022) [1]. Các công bố cho thấy afzelin ức chế sự phát triển của tế bào ung thư vú bằng cách kích thích apoptosis (Diantini et al., 2012) [0], có khả năng loại bỏ gốc anion superoxid trong tế bào RAW264.7 và thể hiện hoạt tính chống ung thư tiền liệt tuyến đáng kể đối với 2 dòng ung thư PC-3 và LNCaP (Mao et al., 2011) [0].

Hợp chất 3: Tinh thể hình kim. Hiện màu xám với thuốc thử Vanilin/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ESI-MS *m/z*: 303,6 [M+H]<sup>+</sup>. Có công thức phân tử C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (M=302). Phổ <sup>1</sup>H-NMR của hợp chất 3 cho thấy một nhóm vinyl ở cuối mạch [ $\delta_H$  5,78 (1H, dd, J = 17,0, 10,5 Hz, H-15); 4,91 (1H, dd, J = 17,0, 1,5 Hz, H-16a); 4,89 (1H, dd, J = 10,5, 1,5 Hz, H-16b);  $\delta_C$  148,9 (C-15); 110,2 (C-16), một proton

của nhóm olefin bị thế ba lần ở  $\delta_H$  5,23 (1H, s, H-14);  $\delta_C$  136,6 (C-8); 129,1 (C-14)] và 3 nhóm methyl ở  $\delta_H$  0,85; 1,05; 1,22. Ngoài ra trên phổ <sup>13</sup>C-NMR và HSQC cho thấy tín hiệu cộng hưởng của 20 carbon: 3 nhóm methyl (3×CH<sub>3</sub>), 8 nhóm methylene (7×CH<sub>2</sub>), 4 nhóm methine (3×CH) và 5 carbon bậc bốn (3×Cq), trong đó có 1 nhóm carboxyl ở  $\delta_C$  184,9. Bằng cách phân tích phổ và so sánh với các dữ liệu đã được công bố trước đó, đã khẳng định được hợp chất 3 là một diterpenoid khung pimarane. Kết hợp dữ liệu phổ nêu trên với so sánh dữ liệu phổ của hợp chất acid pimaric đã công bố (Hau et al., 2017) [0] có thể khẳng định hợp chất 3 chính là acid pimaric có công thức cấu tạo như sau:



Hình 5. Công thức cấu tạo của acid pimaric

Bảng 5. So sánh dữ liệu phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz) và  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz) của hợp chất 3 và acid pimaric

Vị trí	Acid pimaric (Hau et al., 2017) [0]		Hợp chất 3	
	$\delta_{\text{C}}$ (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)	$\delta_{\text{H}}$ (ppm) (J, Hz) ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)	$\delta_{\text{C}}$ (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)	$\delta_{\text{H}}$ (ppm) (J, Hz) ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)
1	38,4		38,3	
2	18,3		18,2	
3	37,1		37,1	
4	47,2		47,3	
5	48,7		48,8	
6	24,9		24,9	
7	35,6		35,5	
8	136,2		136,6	
9	50,7		50,6	
10	38,1		37,7	
11	18,8		18,6	
12	34,6		34,5	
13	37,4		37,4	
14	129,3	5,22 (s)	129,1	5,23 (s)
15	149,9	5,71 (dd, J=17,0; 10)	148,91	5,78 (dd, J=17,0; 10,5)
16	110,5	4,91 (dd, J=17,0; 1,7) 4,95 (dd, J=10; 1,7)	110,2	4,91 (dd, J=17,0; 1,5) 4,89 (dd, J=10,5; 1,5)
17	26,2	1,04 (s)	26,0	1,05 (s)
18	185,3		184,9	
19	16,8	1,21 (s)	16,8	1,22 (s)
20	15,3	0,84 (s)	15,2	0,85 (s)

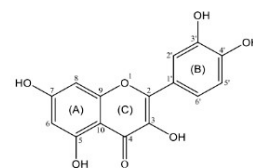
Acid pimaric một acid hữu cơ, thuộc nhóm acid nhựa. Kết quả phân lập phù hợp với kết quả định tính về sự có mặt của acid hữu cơ ở loài *M. bracteata*. Acid pimaric thường được tìm thấy nhiều trong nhựa thông (López-Goldar X. et al., 2020) [0]. Ngoài ra, nó còn xuất hiện trong một số loài cây khác như *Aralia cordata* (Suh S. J. et

al., 2012) và *Dacrycarpus imbricatus* (Hau et al., 2017). Về tác dụng sinh học, acid pimaric ở loài *Aralia cordata* đã được chứng minh là có khả năng ức chế sản xuất metalloproteinase-9 và ức chế sự di chuyển của tế bào cơ trơn động mạch chủ ở người. Từ đó, chất này cho thấy tiềm năng

làm giảm nguy cơ x σ vừa động mạch ở người (Suh et al., 2012) [0].

Hợp chất 4: Tinh thể hình kim, màu vàng. Phổ ESI-MS:  $m/z$  302,8  $[M+H]^+$  có công thức phân tử là  $C_{15}H_{10}O_7$  (M = 302). Phổ ESI-MS của hợp chất 4 cho pic ion phân tử ở  $m/z$  302,8  $[M+H]^+$  tương ứng với khối lượng phân tử M = 302, phù hợp với công thức phân tử  $C_{15}H_{10}O_7$ . Phổ  $^1H$ -NMR cho thấy 2 tín hiệu doublet của 2 proton thơm ở  $\delta_H$  6,18 (1H, d, J = 2,5 Hz; H-6) và 6,40 (1H, d, J = 2,5 Hz; H-8). Ngoài ra còn có 3 tín hiệu proton thơm ở 7,67 (1H, d, J = 3,0 Hz; H-2'); 6,88 (1H, d, J = 9,5 Hz; H-5'); 7,53 (1H, dd, J = 8,5; 3,0 Hz; H-6') cho thấy tín hiệu kiểu ABX. Phổ  $^{13}C$ -NMR và DEPT của hợp chất 4 cho thấy tín hiệu của 15 C của khung flavonoid ở giữa vùng  $\delta_C$  93,3 – 175,7 ppm, với 5 CH nhân thơm ở  $\delta_C$  98,1 (C-6);

93,3 (C-8); 115,0 (C-2'); 115,5 (C-5') và 119,9 (C-6'); 10 C trong đó tín hiệu  $\delta_C$  175,7 ppm đặc trưng cho nhóm carbonyl, 4 cacbon có độ chuyển dịch  $\delta_C$  145,0; 147,6; 160,6; 163,8 ppm đặc trưng cho dạng liên kết của nhân thơm với nhóm OH của các cacbon C-3', C-4', C-5, C-7. Ngoài ra, tín hiệu của cacbon ở  $\delta_C$  135,6 (C-3) đặc trưng cho cacbon của nối đôi liên kết với một nhóm hydroxyl. Dựa vào những phân tích ở trên kết hợp so sánh số liệu phổ của hợp chất 4 với tài liệu (Liu et al., 2010) [0] khẳng định hợp chất 4 là quercetin.



Hình 6. Công thức cấu tạo của quercetin

Bảng 6. So sánh dữ liệu phổ  $^{13}C$ -NMR (125 MHz) và  $^1H$ -NMR (500 MHz) của hợp chất 4 và quercetin

Vị trí	Quercetin (Liu et al., 2010) [0]		Hợp chất 4	
	$\delta_C$ (ppm) (DMSO, 125 MHz)	$\delta_H$ (ppm) (J, Hz) (DMSO, 500 MHz)	$\delta_C$ (ppm) (DMSO, 125 MHz)	$\delta_H$ (ppm) (J, Hz) (DMSO, 500 MHz)
2	147,9		146,7	
3	135,9		135,6	
4	176,0		175,7	
5	160,9		160,6	
6	98,4	6,17 (d; J = 2,0)	98,1	6,18 (d; J = 2,5)
7	164,1		163,8	
8	93,5	6,39 (d; J = 2,0)	93,3	6,40 (d; J = 2,5)
9	156,3		156,1	
10	103,2		102,9	
1'	122,1		121,9	
2'	115,2	7,66 (d; J = 2,0)	115,0	7,67 (d; J = 3,0)
3'	145,2		145,0	
4'	147,0		147,6	
5'	115,8	6,87 (d; J = 8,5)	115,5	6,88 (d; J = 9,5)
6'	120,2		119,9	7,53 (dd; J = 8,5; 3,0) 7,2,0)

Năm 2011, quercetin được Barman Nickavar và cộng sự phân lập từ *Vaccinium arctostaphylos*

cho hoạt tính ức chế  $\alpha$ -amylase tuyến tụy với  $IC_{50}$  = 0,16 – 0,17 mM (Nickavar & Amin, 2011) [0].

Theo nghiên cứu của Choi So Jin và cộng sự năm 2012, quercetin phân lập từ *Cratoxylum formosum* có khả năng ức chế sản sinh NO trong các tế bào RAW 264.7 được kích thích bởi LPS, thông qua điều hòa biểu hiện iNOS (Choi et al., 2012) [0]. Đó là cơ chế cho tác dụng chống viêm, tương tự cơ chế chống viêm của dịch chiết *Murdannia bracteata* đã được báo cáo trong nghiên cứu của Wang Guei Jane và cộng sự năm 2006 (Wang et al., 2007) [0]. Bên cạnh những tác dụng kể trên, quercetin cũng có nhiều hoạt tính khác như chống oxy hóa, bảo vệ tim mạch, chống tăng huyết áp, kháng virus, điều hòa miễn dịch,... (David et al., 2016) [0].

#### 4. KẾT LUẬN

Kết quả sàng lọc về hoạt tính chống oxy hóa của các cao toàn phần và cao phân đoạn cho thấy cao ethyl acetat của *M. bracteata* có tác dụng chống oxy hóa mạnh nhất, với  $IC_{50} = 881,66 \mu\text{g/mL}$ . Từ cao phân đoạn ethyl acetat của loài *M. bracteata* tiến hành sắc ký nhiều lần và tinh chế chúng tôi đã phân lập và nhận danh được cấu trúc 4 hợp chất là apigenin (hợp chất 1), kaempferol-3-O-rhamnosid (hợp chất 2), acid pimaric (hợp chất 3) và quercetin (hợp chất 4). Trong đó hợp chất (2) và (3) là lần đầu tiên được tìm thấy trong loài *M. bracteata* trồng tại thành phố Cần Thơ so với những nghiên cứu trước đây. Kết quả nghiên cứu này cung cấp cơ sở dữ liệu cho định hướng nghiên cứu sâu hơn về tác dụng sinh học trong loài *M. bracteata*.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Akter, M., Parvin, M. S., Hasan, M. M., Rahman, M. A. A., & Islam, M. E. (2022). Anti-tumor and antioxidant activity of kaempferol-3-O-alpha-L-rhamnoside (Afzelin) isolated from *Pithecellobium dulce* leaves. *BMC Complementary Medicine and Therapies*, 22(1), pp. 1-11.
- [2] Alwahsh, M. A. A., Khairuddean, M., & Chong, W. K. (2015). Chemical constituents and antioxidant activity of *Teucrium barbeyanum* Aschers. *Record of Natural Product*, 9(1), pp. 159-63.
- [3] Chanda, S., and Dave, R. (2009). In vitro models for antioxidant activity evaluation and some medicinal plants possessing antioxidant properties: An overview. *African Journal of Microbiology Research*, 3(13). pp. 981-996.
- [4] Choi, S. J., Tai, B. H., Cuong, N. M., Kim, Y. H., & Jang, H. D. (2012). Antioxidative and anti-inflammatory effect of quercetin and its glycosides isolated from mampat (*Cratoxylum formosum*). *Food Science and biotechnology*, 21, pp. 587-595.
- [5] Ciulei, I. (1982). Methodology for Analysis of Vegetable Drugs. Practical Manual on the Industrial Utilisation of Medicinal and Aromatic Plants. *Bucharest, Romania*, pp.1-62.
- [6] Das, S., Das, J., Samadder, A., Boujedaini, N., & Khuda-Bukhsh, A. R. (2012). Apigenin-induced apoptosis in A375 and A549 cells through selective action and dysfunction of mitochondria. *Experimental Biology and Medicine*, 237(12), pp. 1433-1448.
- [7] David, A. V. A., Arulmoli, R., & Parasuraman, S. (2016). Overviews of biological importance of quercetin: A bioactive flavonoid. *Pharmacognosy reviews*, 10(20), pp. 84.
- [8] De Oliveira Pellegrini, M. O., Faden, R. B., & de Almeida, R. F. (2016). Taxonomic

- revision of Neotropical *Murdannia* Royle (Commelinaceae). *PhytoKeys*, (74), pp. 35-78.
- [9] Diantini, A., Subarnas, A., Lestari, K., Halimah, E. L. I., Susilawati, Y., Supriyatna, S., Julaeha, E., Achmad, T. H., Suradji, E. W., Yamazaki, C., Kobayashi, K., Koyama, H., & Abdulah, R. (2012). Kaempferol-3-O-rhamnoside isolated from the leaves of *Schima wallichii* Korth. inhibits MCF-7 breast cancer cell proliferation through activation of the caspase cascade pathway. *Oncology Letters*, 3 (5), pp. 1069-1072.
- [10] Do, V. M., Tran, C. L., Duong, T. H., Phan, H. V. T., Nguyen, H. H., Nguyen, T. P., & Sichaem, J. (2021). Chemical Constituents of the Leaves of *Polyscias fruticosa*. *Chemistry of Natural Compounds*, 57(6), pp. 1125-1127.
- [11] Fajriah S., Megawati M., & Darmawan A. (2016). Apigenin, an anticancer isolated from *Macaranga gigantifolia* leaves. *Journal of tropical life science*, 6(1), pp. 7-9.
- [12] Hau D. V., Tam N. T., Anh N. T. H., Quan T. D., Thien D. D., Tinh B. X., ... & Thuy T. T. (2017). Terpenoids from *Dacrycarpus imbricatus*. *Vietnam Journal of Chemistry*, 55(6), 734-734.
- [13] Huang, D., Ou, B., and Prior, R. L. (2005). The Chemical behind Antioxidant Capacity Assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(6), pp.138.
- [14] Li, D. L., Zheng, X. L., Duan, L., Deng, S. W., Ye, W., Wang, A. H., & Xing, F. W. (2017). Ethnobotanical survey of herbal tea plants from the traditional markets in Chaoshan, China. *Journal of ethnopharmacology*, 205, pp. 195-206.
- [15] Liu, H., Mou, Y., Zhao, J., Wang, J., Zhou, L., Wang, M., ... & Yang, F. (2010). Flavonoids from *Halostachys caspica* and their antimicrobial and antioxidant activities. *Molecules*, 15(11), pp. 7933-7945.
- [16] López-Goldar, X., Lundborg, L., Borg-Karlson, A. K., Zas, R., & Sampedro, L. (2020). Resin acids as inducible chemical defences of pine seedlings against chewing insects. *PLoS One*, 15(5), pp. 1-18.
- [17] Magura, J., Moodley, R., Maduray, K., & Mackraj, I. (2021). Phytochemical constituents and in vitro anticancer screening of isolated compounds from *Eriosephalus africanus*. *Natural product research*, 35(21), pp. 4173-4176.
- [18] Mao, Y. W., Tseng, H. W., Liang, W. L., Chen, I. S., Chen, S. T., & Lee, M. H. (2011). Anti-inflammatory and free radical scavenging activities of the constituents isolated from *Machilus zuihoensis*. *Molecules*, 16 (11), pp. 9451-9466.
- [19] Nickavar, B., & Amin, G. (2011). Enzyme assay guided isolation of an  $\alpha$ -amylase inhibitor flavonoid from *Vaccinium arctostaphylos* leaves. *Iranian journal of pharmaceutical research: IJPR*, 10(4), pp. 849.
- [20] Ooi, K. L., Loh, S. I., Tan, M. L., Muhammad, T. S. T., & Sulaiman, S. F. (2015). Growth inhibition of human liver carcinoma HepG2 cells and  $\alpha$ -glucosidase inhibitory activity of *Murdannia bracteata* (CB Clarke) Kuntze ex JK Morton extracts. *Journal of ethnopharmacology*, 162, pp. 55-60.

[21] Suh, S. J., Kwak, C. H., Chung, T. W., Park, S. J., Cheeeci, M., Park, S. S., ... & Kim, C. H. (2012). Pimaric acid from *Aralia cordata* has an inhibitory effect on TNF- $\alpha$ -induced MMP-9 production and HASMC migration via down-regulated NF- $\kappa$ B and AP-1. *Chemico-Biological Interactions*, 199(2), pp. 112-119.

[22] Wang, G. J., Chen, S. M., Chen, W. C., Chang, Y. M., & Lee, T. H. (2007). Selective inducible nitric oxide synthase suppression by new bracteanolides from *Murdannia bracteata*. *Journal of ethnopharmacology*, 112(2), pp. 221-227.