

STUDY ON ISOLATION AND STRUCTURE ELUCIDATION OF STEROIDAL SAPONINS FROM THE LEAVES OF DRACAENA FRAGRANS (L.) KER GAWL.

Tu Quang Tan, Nguyen Duc Hung*

TNU - University of Education

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 31/10/2022	<i>Dracaena fragrans</i> (L.) Ker Gawl., belongs to the <i>Dracaena</i> genus, thus the Asparagaceae family, is distributed mainly in Southeast Asia, West Africa and Viet Nam and planted for ornamental purpose. In this study, two known steroidal saponins were isolated from the leaves of <i>D. fragrans</i> (L.) Ker Gawl. using various chromatographical techniques. The structure of these compounds was elucidated as 26-O- β -D-glucopyranosyl-22-methoxy-furost-(25)27-ene-1 β ,3 β ,26-triol 1-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranoside (1), and (23S,24S)-3 β ,23-dihydroxy-1 β -[O-(2,3,4-tri-O-acetyl- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-O- α -L-arabinopyranosyl)oxy]-spirosta-5,25(27)-dien-24-yl- β -D-fucopyranoside (2). These compounds have been isolated previously in species of the genus <i>Dracaena</i> , thus the family Asparagaceae. Further experiments should be done in order to achieve a biological overview and establish the relationship between structure and activity of these compounds.
Revised: 30/01/2023	
Published: 31/01/2023	
KEYWORDS	
<i>Dracaena fragrans</i>	
NMR	
Asparagaceae	
Chromatographic techniques	
Steroidal saponin	

NGHIÊN CỨU TÁCH CHIẾT VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC HÓA HỌC CỦA SAPONIN STEROID TỪ PHẦN LÁ CỦA LOÀI *DRACAENA FRAGRANS* (L.) KER GAWL.

Từ Quang Tân, Nguyễn Đức Hùng*

Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 31/10/2022	Loài <i>D. fragrans</i> (L.) Ker Gawl., thuộc chi <i>Dracaena</i> , họ Asparagaceae, vùng phân bố chủ yếu ở Đông Nam Á, Tây Phi và Việt Nam, được trồng với mục đích làm cảnh do màu sắc lá đẹp, dễ phát triển. Nghiên cứu đã phân lập được hai hợp chất saponin steroid từ phần lá của loài <i>D. fragrans</i> (L.) Ker Gawl. dựa trên các phương pháp sắc ký hiện đại. Cấu trúc hóa học của các hợp chất này được xác định là 26-O- β -D-glucopyranosyl-22-methoxy-furost-(25)27-ene-1 β ,3 β ,26-triol 1-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranoside (1), và (23S,24S)-3 β ,23-dihydroxy-1 β -[O-(2,3,4-tri-O-acetyl- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-O- α -L-arabinopyranosyl)oxy]-spirosta-5,25(27)-dien-24-yl- β -D-fucopyranoside (2). Đây là các hợp chất đã được phân lập trước đó từ các loài thuộc chi <i>Dracaena</i> , họ Asparagaceae. Kết quả nghiên cứu là cơ sở để hoàn thiện dữ liệu về phân loại hoá học thực vật đối với các loài thuộc chi <i>Dracaena</i> , họ Asparagaceae và tìm kiếm các hợp chất hóa học có hoạt tính sinh học.
Ngày hoàn thiện: 30/01/2023	
Ngày đăng: 31/01/2023	
TỪ KHÓA	
<i>Dracaena fragrans</i>	
NMR	
Asparagaceae	
Kỹ thuật sắc ký	
Saponin steroid	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6834>

* Corresponding author. Email: hungnd@tnue.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Chi *Dracaena* hay huyết rồng được biết đến như một vị thuốc trong y học cổ truyền của người Ai Cập cổ đại để điều trị các vết thương, bệnh bạch huyết, gãy xương, tiêu chảy và mót rặn cũng như viêm loét đường ruột, dạ dày lâu ngày [1]. Ngoài ra, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, chi *Dracaena* là nguồn cung cấp các hợp chất saponin steroid và flavonoid có hoạt tính sinh học mạnh như kháng khuẩn, kháng nấm, kháng viêm, hoạt tính gây độc và kháng tế bào ung thư [2]–[7]. *D. fragrans* là loài thực vật được trồng làm cảnh do màu sắc lá đẹp, dễ phát triển [8]. Trong nghiên cứu gần đây của Nguyễn Đức Hùng và cộng sự (2022), một hợp chất saponin steroid đã được tách chiết từ phần lá của loài *D. fragrans* (L.) Ker Gawl [9]. Với mục đích hoàn thiện dữ liệu về phân loại hoá học thực vật đối với các loài thuộc chi *Dracaena*, họ Asparagaceae, và tìm kiếm các hợp chất hóa học có hoạt tính sinh học, nghiên cứu tiếp tục tiến hành phân lập và xác định cấu trúc của một số hợp chất saponin có trong cao chiết từ phần lá của loài *D. fragrans* dựa trên các phương pháp sắc ký, kết hợp với phương pháp phổ hiện đại.

2. Đối tượng, phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Mẫu vật: Phần lá cây *D. fragrans* được thu thập ở thành phố Thái Nguyên vào thời điểm tháng 6 năm 2021 tại tọa độ 21°35'53"N, 105°50'17"E. Mẫu vật được lưu giữ tại Khoa Sinh học, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên (Hình 1).



Hình 1. Hình ảnh loài *D. Fragrans*
(Ảnh được chụp bởi nhóm tác giả trong quá trình thu mẫu)

2.2. Hóa chất và thiết bị

Hóa chất: Sắc ký TLC silica gel 60F₂₅₄ (Merck, Đức). Sắc ký VLC silica gel RP-18, 70-200 µm (Silicycle, Canada). MPLC silica gel 60, 15-40 µm (Merck, Đức). Thuốc thử được sử dụng là vanilin/axit sunfuric (pha 1% vanillin trong dung môi EtOH:H₂SO₄ theo tỷ lệ 50:1).

Thiết bị: Cao chiết được chiết xuất từ mẫu thô bởi thiết bị Elmasonic S10H (Elma, Đức). Dung môi được loại bỏ khỏi dịch chiết bằng thiết bị Rotavator R-210 (Buchi, Thụy Sĩ). Đông khô hoàn toàn các phân đoạn bằng thiết bị Heto Drywinner DW 6-55-1 (Thermo Fisher Scientific, Mỹ). Đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (phổ ¹H-NMR đo tại 600 MHz và phổ ¹³C đo tại 150 MHz) bằng thiết bị Varian INOVA 600 (Agilent Technologies®, USA) có sử dụng Pyridine-*d*₅ là chất hòa tan mẫu. Đo phổ khối lượng ESI-MS bằng thiết bị Bruker micrOTOF II mass spectrometer (Bruker®, Đức). Máy đo phổ khối Bruker micrOTOF II mass spectrometer (Bruker®, Đức) được sử dụng để đo phổ khối lượng ESI-MS. Cấu trúc hóa học của các hợp chất được vẽ trên phần mềm Chemdraw® (PerkinElmer, USA).

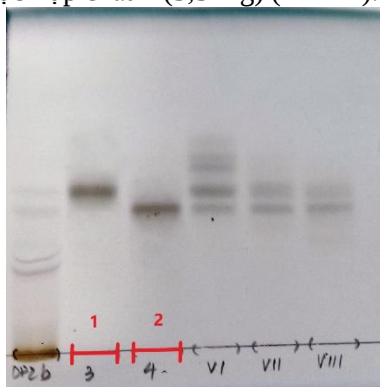
2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp tạo cao chiết

Phần lá của loài *D. fragrans* được phơi khô tự nhiên và nghiền thành bột mịn (25,2 g). Sau đó, tiến hành chiết bằng thiết bị siêu âm, thời gian chiết 30 phút, ở 50°C. Dung môi sử dụng để tạo dịch chiết là EtOH:H₂O (tỉ lệ 75:35), 250 mL/lần x 2 lần. Cao chiết khô hoàn toàn (5,15 g) được thu bằng phương pháp loại bỏ dung môi sử dụng cô quay chân không và đông khô chân không.

2.3.2. Phân lập hợp chất saponin steroid từ cao chiết

Cao chiết khô hoàn toàn (5,15 g) được tiến hành chạy sắc ký VLC silica gel RP-18, dung môi rửa giải H₂O, H₂O:EtOH và EtOH (tỉ lệ lần lượt là 1:0, 1:1, 0:1) thu được 3 phân đoạn ký hiệu là A, B, C. Sắc ký MPLC được thực hiện trên phân đoạn B (166,8 mg), sử dụng dung môi rửa giải CHCl₃:MeOH:H₂O tỉ lệ 75:25:3; 70:30:5 thu được 3 phân đoạn B1, B2, B3. Tiếp tục tiến hành sắc ký MPLC trên phân đoạn B2 (42,6 mg), dung môi rửa giải CHCl₃:MeOH:H₂O tỉ lệ 75:25:3 được sử dụng và thu được hợp chất **1** (2,8 mg). Thu gom các phân đoạn giàu saponin còn lại trên phân đoạn B2, sau đó tiếp tục tiến hành sắc ký MPLC, dung môi rửa giải CHCl₃:MeOH:H₂O tỉ lệ 70:30:5 được sử dụng và thu được hợp chất **2** (3,3 mg) (Hình 2).



Hình 2. Sắc ký bản mỏng của hợp chất **1** và **2**

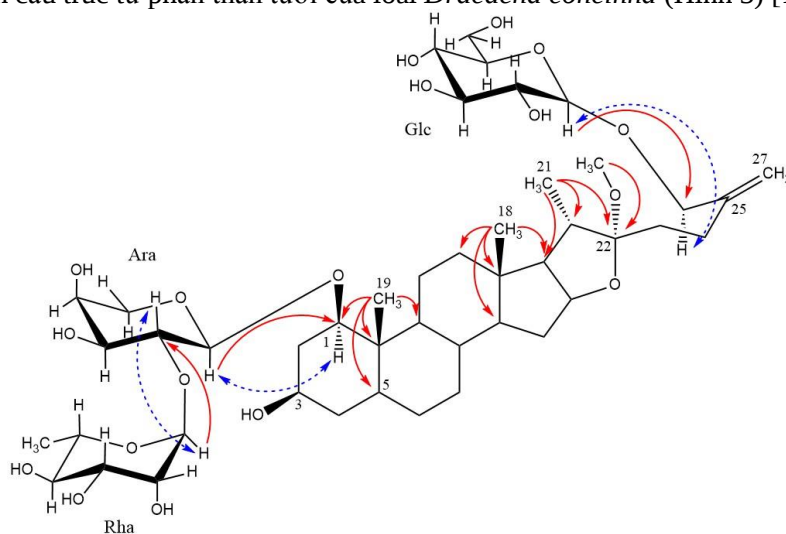
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xác định cấu trúc hóa học của hợp chất **1**

Từ tín hiệu trong phổ ESI-MS cho thấy, một pic ion phân tử tại m/z 925,4801 $[M + Na]^+$, có khối lượng phân tử của hợp chất **1** tính toán được là 902 dalton, công thức hóa học là C₄₅H₇₄O₁₈. Dữ liệu trên phổ ¹³C NMR của vùng aglycone cho thấy 4 tín hiệu carbon tại δ_C 42,5 (C-10), 40,5 (C-13), 112,3 (C-22), 146,9 (C-25); 9 tín hiệu methin tại δ_C 83,5 (C-1), 67,8 (C-3), 42,3 (C-5), 33,1 (C-8), 50,3 (C-9), 56,3 (C-14), 81,3 (C-16), 62,6 (C-17), 40,6 (C-20); 11 tín hiệu methylen tại δ_C 36,9 (C-2), 42,9 (C-4), 29,8 (C-6), 32,0 (C-7), 23,9 (C-11), 40,2 (C-12), 32,6 (C-15), 37,3 (C-23), 28,3 (C-24), 72,3 (C-26), 111,2 (C-27); 3 tín hiệu methyl tại δ_C 16,7 (C-18), 14,6 (C-19), 16,5 (C-21). Dữ liệu trên phổ ¹H NMR của vùng aglycone cho thấy các tín hiệu tương ứng với các tín hiệu quan sát được trên phổ ¹³C NMR, cụ thể là 3 tín hiệu vạch đơn tại δ_H 0,89 (H-18), 1,46 (H-19), 1,26 (H-21). Đặc biệt, trên phổ ¹³C NMR và phổ ¹H NMR xuất hiện 1 tín hiệu vạch đơn tại δ_H/δ_C 3,32 (s)/47,2, gợi ý về sự xuất hiện của nhóm methoxy (O-CH₃) tại vị trí C-22 của phần aglycone qua tương tác HMBC giữa δ_H 3,32 và δ_C 112,3 (C-22). Các tín hiệu lùi về phía trường cao tại δ_C 83,5 (C-1) và δ_C 72,3 (C-26) suy ra chuỗi đường liên kết vào vị trí C-1 và C-26 của phần aglycone (Bảng 1). Các tín hiệu từ phổ ¹H NMR và ¹³C NMR trùng khớp với tín hiệu của khung furostanol của hợp chất đã được phân lập trước đó trên phần lá của loài Phất dù thơm (*Dracena fragrans*) [9].

Dữ liệu trên phổ 2 chiều HSQC của hợp chất **1** cho thấy có 3 tín hiệu proton anomeric tại δ_H 4,59 (d, $J = 7,6$ Hz), 4,86 (d, $J = 7,6$ Hz) và 6,34 (br s), tương ứng với 3 carbon anomeric lần lượt tại δ_C 100,3; 103,6; 101,2. Các tín hiệu của phần đường được xác định bằng phương pháp thủy phân theo mô tả trong nghiên cứu trước đó [10]–[13]. Cụ thể, hợp chất **1** được thủy phân hoàn toàn trong môi trường CF_3COOH (5 mL) ở nhiệt độ $95^\circ C$ trong 3 giờ. Phần dịch được tách phân đoạn bằng CH_2Cl_2 (5 mL/lần, lặp lại 3 lần) và đưa vào hệ thống cô quay chân không, thu được phần đường, sau đó so sánh với mẫu đường chuẩn trên sắc ký TLC để nhận biết loại đường. Ngoài ra, hòa tan hợp chất **1** trong 100 μL C_5H_5N , bổ sung $HSCH_2CH(NH_2)COOCH_3 \cdot HCl$ (0,06 mol/L). Khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ $60^\circ C$ trong 1 giờ, sau đó thêm 150 μL $C_6H_{19}NSi_2/C_3H_9SiCl$ tỷ lệ 3:1. Tiếp tục khuấy hỗn hợp ở cùng điều kiện nhiệt độ trong thời gian 30 phút, loại phần kết tủa bằng phương pháp ly tâm. Cô đặc phần nổi bằng N_2 thu được kết tủa. Tiến hành phân đoạn phân kết tủa bằng *n*-hexane (0,1 mL) và H_2O (1 mL). Sau đó, tiến hành phân tích bởi sắc ký khí (GC). Kết quả thu được các pic tín hiệu của các phân tử đường tại thời gian lưu 10,06; 11,07 và 17,51 phút, tương ứng lần lượt với các phân tử đường arabinose (Ara), rhamnose (Rha) và glucose (Glc). Cấu hình tuyệt đối của Glc và Ara lần lượt được xác định là dạng β -D-glucopyranosyl và α -L-arabinopyranosyl dựa vào kết quả xác định giá trị hằng số tương tác $J_{H-1, H-2} = 7,6$ Hz. Cấu hình tuyệt đối của Rha được xác định là dạng α -L-rhamnopyranosyl dựa vào giá trị hằng số tương tác $J_{H-1, C-1} = 166$ Hz.

Các phân tử đường đính gắn vào phần aglycone được xác định thông qua các tín hiệu trên phổ 2 chiều HSQC, HMBC và ROESY. Theo đó, tương tác 2 chiều HMBC giữa δ_H 4,59 (d, $J = 7,6$ Hz, Ara H-1) và δ_C 83,5 (C-1 aglycone) xác định phân tử đường Ara có sự đính gắn vào vị trí C-1 của phần aglycone. Nhận định này được chứng minh qua tương tác 2 chiều trên phổ ROESY giữa δ_H 4,59 (d, $J = 7,6$ Hz, Ara H-1) và δ_C 3,69 (H-1 aglycone). Tương tác 2 chiều HMBC giữa tín hiệu proton anomeric δ_H 6,34 (br s, Rha H-1) và δ_C 74,5 (Ara C-2) xác định phân tử đường Rha đính gắn vào vị trí C-2 của phân tử đường Ara. Tương tác 2 chiều trên phổ ROESY giữa δ_H 6,34 (br s, Rha H-1) và δ_H 4,51 (Ara H-2) chứng minh cho kết luận này. Phân tử đường Glc đính gắn vào vị trí tín hiệu trường cao δ_C 72,3 (C-26) được chứng minh qua tương tác 2 chiều HMBC tại δ_H 4,86 (d, $J = 7,6$ Hz, Glc H-1) và δ_C 72,3 (C-26 aglycone) và tương tác 2 chiều ROESY tại δ_H 4,86 (d, $J = 7,6$ Hz, Glc H-1) và δ_H 4,58 (H-26 aglycone) (Bảng 2). Kết luận, cấu trúc hóa học của hợp chất **1** được xác định là 26-O- β -D-glucopyranosyl-22-methoxy-furost-(25)27-ene-1 β ,3 β ,26-triol 1-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranoside, trước đó đã được tách chiết và xác định cấu trúc từ phần thân tươi của loài *Dracaena concinna* (Hình 3) [14].



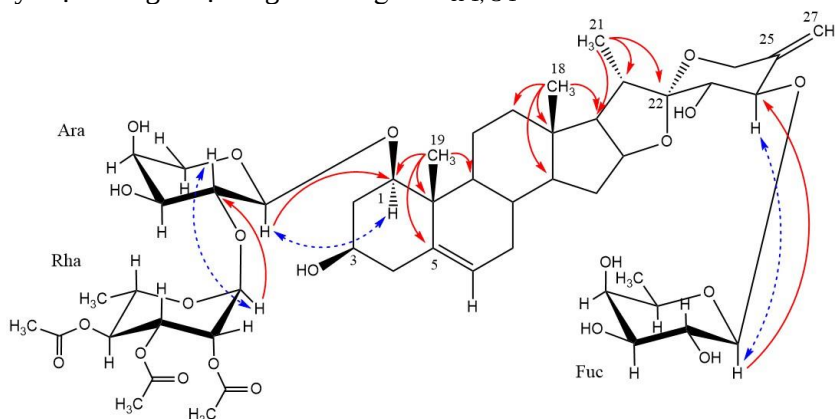
Hình 3. Cấu trúc hóa học của hợp chất **1**

(mũi tên nét đứt: tương tác ROESY; mũi tên nét liền: tương tác HMBC)

3.2. Xác định cấu trúc hóa học của hợp chất 2

Hợp chất 2 thu được có dạng bột trắng, có bột. Từ phổ khối lượng ESI-MS xác định được một pic ion phân tử tại m/z 1033,4608, từ đó khối lượng phân tử của hợp chất 2 tính toán được là 1010 Dalton, có công thức hóa học là $C_{50}H_{74}O_{21}$. Dữ liệu trên phổ ^{13}C NMR của vùng aglycone cho thấy 5 tín hiệu carbon tại δ_C 138,2 (C-5), 42,8 (C-10), 40,2 (C-13), 110,2 (C-22), 147,1 (C-25); 11 tín hiệu methin tại δ_C 83,2 (C-1), 67,9 (C-3), 124,7 (C-6), 32,5 (C-8), 50,2 (C-9), 56,6 (C-14), 81,5 (C-16), 62,4 (C-17), 37,5 (C-20), 69,4 (C-23), 82,3 (C-24); 8 tín hiệu methylen tại δ_C 36,8 (C-2), 43,2 (C-4), 32,2 (C-7), 23,6 (C-11), 40,1 (C-12), 32,7 (C-15), 72,5 (C-26), 111,2 (C-27); 3 tín hiệu methyl tại δ_C 16,5 (C-18), 14,9 (C-19), 16,2 (C-21). Phổ 1H NMR cung cấp dữ liệu vùng aglycone cho thấy các tín hiệu tương ứng với các tín hiệu quan sát được trên phổ ^{13}C NMR, trong đó có 3 tín hiệu vạch đơn tại δ_H 0,92 (H-18), 1,41 (H-19), 1,19 (H-21). Các tín hiệu lùi về phía trường cao tại δ_C 83,2 (C-1) và δ_C 82,3 (C-24) gợi ý về sự đính gắn của chuỗi đường vào vị trí C-1 và C-24 của phần aglycone (Bảng 1).

Dữ liệu trên phổ 2 chiều HSQC cho thấy có 3 tín hiệu proton anomeric tại δ_H 4,65 (d, $J = 7,6$ Hz), 5,09 (d, $J = 7,6$ Hz) và 6,52 (br s), tương ứng với 3 carbon anomeric lần lượt tại δ_H 100,1; 105,5 và 98,3. Dựa vào kết quả thủy phân và phân tích sắc ký, các phân tử đường lần lượt được xác định là arabinose (Ara), fucose (Fuc) và rhamnose (Rha). Cấu hình tuyệt đối của Ara và Fuc lần lượt được xác định là α -L-arabinopyranosyl và β -D-fucopyranosyl dựa vào giá trị hằng số tương tác $J_{H-1, H-2} = 7,6$ Hz. Cấu hình tuyệt đối của Rha được xác định là dạng α -L-rhamnopyranosyl dựa vào giá trị hằng số tương tác $J_{H-1, C-1} = 166$ Hz.



Hình 4. Cấu trúc hóa học của hợp chất 2

(mũi tên nét đứt: tương tác ROESY; mũi tên nét liền: tương tác HMBC)

Các phân tử đường đính gắn vào phần aglycone được xác định thông qua các tín hiệu trên phổ 2 chiều HSQC, HMBC và ROESY. Tương tác 2 chiều HMBC giữa δ_H 4,65 (d, $J = 7,6$ Hz, Ara H-1) và δ_C 83,2 (C-1 aglycone) xác định phân tử đường Ara đính gắn vào vị trí C-1 của phần aglycone. Nhận định này được chứng minh qua tương tác 2 chiều trên phổ ROESY giữa δ_H 4,65 (d, $J = 7,6$ Hz, Ara H-1) và δ_C 3,75 (H-1 aglycone). Tương tác 2 chiều HMBC giữa tín hiệu proton anomeric δ_H 6,52 (br s, Rha H-1) và δ_C 73,2 (Ara C-2) xác định phân tử đường Rha đính gắn vào vị trí C-2 của phân tử đường Ara. Tương tác 2 chiều trên phổ ROESY giữa δ_H 6,52 (br s, Rha H-1) và δ_H 4,52 (Ara H-2) đã chứng minh cho kết luận này. Đặc biệt, sự xuất hiện của các tín hiệu trên phổ ^{13}C NMR tại δ_C 21,3; 21,4; 21,5; 170,4; 170,5 và 170,6, cùng với 3 tín hiệu trên phổ 1H NMR tại δ_H 2,23; 2,02 và 1,98 chỉ ra sự xuất hiện của 3 nhóm acetoxyl liên kết lần lượt vào vị trí Rha H-2, Rha H-3 và Rha H-4 (Bảng 2) [4]. Cuối cùng, phân tử đường Fuc được xác định đính gắn vào vị trí tín hiệu trường cao δ_C 82,3 (C-24) qua tương tác 2 chiều HMBC tại δ_H 5,09 (d, $J = 7,6$ Hz, Fuc H-1) và δ_C 82,3 (C-24 aglycone) và tương tác 2 chiều ROESY tại δ_H 5,09 (d, $J = 7,6$ Hz, Fuc H-1) và δ_H 4,79 (H-24 aglycone). Từ các bằng chứng trên, hợp chất 2 được xác định

về cấu trúc là (23S,24S)-3 β ,23-dihydroxy-1 β -[O-(2,3,4-tri-O-acetyl- α -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-O- α -L-arabinopyranosyl)oxy]-spirosta-5,25(27)-dien-24-yl- β -D-fucopyranoside (Hình 4), trước đó đã được tách chiết và các xác định cấu trúc hóa học từ phần thân trên mặt đất của loài *Dracaena draco* [15].

Bảng 1. Số liệu phổ ^1H và ^{13}C NMR của vùng aglycone của hợp chất **1** và **2**

	1		2	
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}
1	83,5	3,69 d (11,7)	83,2	3,75 d (11,3)
2	36,9	2,33, 2,68	36,8	2,25, 2,72
3	67,8	3,75	67,9	3,82
4	42,9	2,59, 2,72	43,2	2,62, 2,71
5	42,3	1,02	138,2	—
6	29,8	1,27, 1,33	124,7	5,58
7	32,0	1,81, 1,86	32,2	1,45, 1,79
8	33,1	1,55	32,5	1,52
9	50,3	1,46	50,2	1,45
10	42,5	—	42,8	—
11	23,9	1,62, 3,01	23,6	1,53, 2,86
12	40,2	1,29, 1,57	40,1	1,30, 1,61
13	40,5	—	40,2	—
14	56,3	1,13	56,6	1,11
15	32,6	1,42, 2,05	32,7	1,51, 1,89
16	81,3	4,65 m	81,5	4,59
17	62,6	1,89	62,4	1,82
18	16,7	0,89 s	16,5	0,92 s
19	14,6	1,46 s	14,9	1,41 s
20	40,6	2,25	37,5	2,89
21	16,5	1,26 d (7,0)	16,2	1,19 d (7,0)
22	112,3	—	110,2	—
23	37,3	2,19, 2,31	69,4	4,83
24	28,3	2,65, 2,75	82,3	4,79
25	146,9	—	147,1	—
26	72,3	4,33 m, 4,58 m	72,5	4,35, 4,57
27	111,2	5,06 br s, 5,33 br s	113,9	5,07 br s, 5,32 br s
OMe	47,2	3,32 s		

Bảng 2. Số liệu phổ ^1H và ^{13}C NMR của vùng đường của hợp chất **1** và **2**

	1		2	
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}
Ara-1	100,3	4,59 d (7,6)	100,1	4,65 d (7,6)
2	74,5	4,51	73,2	4,52
3	75,2	4,12	84,6	4,01
4	69,7	4,19	69,6	4,41
5	66,8	3,68, 4,23	67,5	4,25, 4,32
Fuc-1			105,5	5,09 d (7,6)
2			72,8	4,45
3			74,5	4,14
4			72,6	4,04
5			71,6	3,76
6			17,2	1,51 d (5,8)
Glc-1	103,6	4,86 d (7,6)		
2	74,4	4,02		
3	78,2	4,25		
4	71,5	4,15		

	1		2	
	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H
5	78,2	3,92		
6	62,5	4,31, 4,53		
Rha-1	101,2	6,34 br s	98,3	6,52 s
2	72,3	4,72 br s	73,4	5,91
3	72,5	4,62	67,9	4,93
4	73,2	4,33	76,2	5,56
5	69,5	4,79	69,2	4,82
6	18,3	1,72	18,1	1,73
Ac-2			21,3	2,23 s
			170,4	—
Ac-3			21,4	2,02 s
			170,5	—
Ac-4			21,5	1,98 s
			170,6	—

Nghiên cứu về hoạt tính sinh học của Mimaki và cộng sự (1999) cho thấy, hợp chất (23S,24S)-3 β ,23-dihydroxy-1 β -[O-(2,3,4-tri-O-acetyl- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-O- α -L-arabinopyranosyl)oxy]-spirosta-5,25(27)-dien-24-yl- β -D-fucopyranoside có hoạt tính kháng tế bào ung thư máu cấp tính HL-60 khi so sánh với đối chứng dương etoposide, với giá trị IC₅₀ lần lượt là 2,6 μ g/mL và 0,3 μ g/mL [15]. Ngoài ra, theo nghiên cứu của Mimaki và cộng sự (2001), Rezgui và cộng sự (2013) và Nguyễn và cộng sự (2021) cho thấy, phần đường dính gắn vào phần aglycone tại vị trí C-1 có ý nghĩa quan trọng tới hoạt tính sinh học đối với các hợp chất steroid. Hoạt tính sinh học được khẳng định qua kết quả đánh giá hoạt tính kháng tế bào ung thư của chất sạch trên các dòng tế bào ung thư đại trực tràng (SW480), ung thư vú ở chuột (EMT6) và ung thư vú ở người (4T1) [12], [16], [17]. Do đó, nghiên cứu đề xuất cần tiếp tục nghiên cứu đánh giá hoạt tính sinh học của các hợp chất saponin steroid **1** và **2**, từ đó hoàn thiện cơ sở dữ liệu về mối liên hệ giữa cấu trúc hóa học và hoạt tính sinh học, tạo tiền đề cho nghiên cứu tổng hợp và bán tổng hợp các loại thuốc mới có hoạt tính sinh học có nguồn gốc là các hợp chất saponin steroid.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã phân lập được hai hợp chất saponin steroid từ phần lá của loài *D. fragrans* (L.) Ker Gawl. Sự dính gắn của các phân tử đường trong hai hợp chất này được xác định thông qua các phương pháp sắc ký hiện đại, từ đó định danh được cấu trúc hóa học là 26-O- β -D-glucopyranosyl-22-methoxy-furost-(25)27-ene-1 β ,3 β ,26-triol 1-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranoside (**1**), và (23S,24S)-3 β ,23-dihydroxy-1 β -[O-(2,3,4-tri-O-acetyl- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-O- α -L-arabinopyranosyl)oxy]-spirosta-5,25(27)-dien-24-yl- β -D-fucopyranoside (**2**). Các hợp chất đã được tách chiết và xác định cấu trúc hóa học trước đó từ các loài thuộc chi *Dracaena*, họ Asparagaceae.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] X. T. Cai and Z. F. Xu, "Studies on the plant origin of Chinese Dragon's blood," *Acta Bot. Yunnanica*, vol. 1, pp. 1-9, 1979.
- [2] G. B. Kougan, T. Miyamoto, C. Tanaka, T. Paululat, J.-F. Mirjolet, O. Duchamp, B. L. Sondengam, and M.-A. Lacaille-Dubois, "Steroidal Saponins from Two Species of *Dracaena*," *J. Nat. Prod.*, vol. 73, no. 7, pp. 1266-1270, 2010, doi: 10.1021/np100153m.
- [3] H.-Y. Shen, W.-J. Zuo, H. Wang, Y.-X. Zhao, Z.-K. Guo, Y. Luo, X.-N. Li, H.-F. Dai, and W.-L. Mei, "Steroidal saponins from dragon's blood of *Dracaena cambodiana*," *Fitoterapia*, vol. 94, no. Supplement C, pp. 94-101, 2014, doi: 10.1016/j.fitote.2014.01.020.
- [4] L. Tang, Z. Wang, H. Wu, A. Yokosuka, and Y. Mimaki, "Steroidal glycosides from the underground parts of *Dracaena thalioides* and their cytotoxic activity," *Phytochemistry*, vol. 107, no. Supplement C,

- pp. 102-110, 2014, doi: 10.1016/j.phytochem.2014.07.021.
- [5] V.-A. Nchiozem-Ngnitedem, L. K. Omosa, S. Derese, T. Efferth, and M. Spiteller, "Cytotoxic flavonoids from the seeds of *Dracaena steudneri* Engl against leukemia cancer cell lines," *Phytomedicine Plus*, vol. 2, no. 2, 2022, Art. no. 100234, doi: 10.1016/j.phyplu.2022.100234.
- [6] I. E. Helal, M. Elsbaey, A. M. Zaghloul, and E.-S. S. Mansour, "A new homoisoflavan from *Dracaena cinnabari* Balf. f. resin: α -glucosidase and COX-II inhibitory activity," *Nat. Prod. Res.*, 2022, doi: 10.1080/14786419.2020.1869229.
- [7] V.-A. Nchiozem-Ngnitedem, L. K. Omosa, K. G. Bedane, S. Derese, L. Brieger, C. Strohmman, and M. Spiteller, "Anti-inflammatory steroidal saponin and a conjugated chalcone-stilbene from *Dracaena usambarensis* Engl.," *Fitoterapia*, vol. 146, 2020, Art. no. 104717, doi: 10.1016/j.fitote.2020.104717.
- [8] N. T. Do, *Flora of Vietnam – volume 8, Liliales Perleb*. Sci. Tech. Publ. Hanoi, 2007.
- [9] D. H. Nguyen and Q. T. Tu, "Study on phytochemical composition and isolation steroidal saponin from the leaves of *Dracaena fragrans* (L.) Ker Gawl.," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 227, no. 14, pp. 93-99, 2022, doi: 10.34238/tnu-jst.6241.
- [10] D. H. Nguyen and Q. T. Tu, "Study on phytochemical estimation and saponin analysis from the aerial parts of *Weigela* x 'Bristol Ruby,'" *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 227, no. 01, pp. 19-27, 2021, doi: 10.34238/tnu-jst.5210.
- [11] T. H. Y. Nguyen, H. M. Chu, and D. H. Nguyen, "Two new steroidal saponins from the roots of *Cordyline fruticosa* (L.) A. Chev.," *Nat. Prod. Res.*, pp. 1-6, 2022, doi: 10.1080/14786419.2022.2135003.
- [12] D. H. Nguyen, A.-C. Mitaine-Offer, T. Miyamoto, C. Tanaka, P.-S. Bellaye, B. Collin, O. Chambin, and M.-A. Lacaille-Dubois, "Steroidal glycosides from the Vietnamese cultivar *Cordyline fruticosa* 'Fairchild red,'" *Phytochemistry*, vol. 192, p. 112966, 2021, doi: 10.1016/j.phytochem.2021.112966.
- [13] H. D. Nguyen, "Two new triterpenoid saponins from the underground parts of *Weigela* x 'Bristol Ruby,'" *J. Asian Nat. Prod. Res.*, pp. 1-7, 2022, doi: 10.1080/10286020.2022.2084586.
- [14] Y. Mimaki, M. Kuroda, Y. Takaashi, and Y. Sashida, "Steroidal saponins from the stems of *Dracaena concinna*," *Phytochemistry*, vol. 47, no. 7, pp. 1351-1356, 1998, doi: 10.1016/S0031-9422(97)00717-6.
- [15] Y. Mimaki, M. Kuroda, A. Ide, A. Kameyama, A. Yokosuka, and Y. Sashida, "Steroidal saponins from the aerial parts of *Dracaena draco* and their cytostatic activity on HL-60 cells," *Phytochemistry*, vol. 50, no. 5, pp. 805-813, 1999, doi: 10.1016/S0031-9422(98)00614-1.
- [16] Y. Mimaki, A. Yokosuka, M. Kuroda, and Y. Sashida, "Cytotoxic activities and structure-cytotoxic relationships of steroidal saponins.," *Biol. Pharm. Bull.*, vol. 24, no. 11, pp. 1286-1289, 2001.
- [17] A. Rezgui, A.-C. Mitaine-Offer, D. Pertuit, T. Miyamoto, C. Tanaka, S. Delemasure, P. Dutartre, and M.-A. Lacaille-Dubois, "Steroidal Saponins from *Dracaena marginata*," *Nat. Prod. Commun.*, vol. 8, no. 2, 2013, Art. no. 1934578X1300800205, doi: 10.1177/1934578X1300800205.