

## KHẢO SÁT THÀNH PHẦN HÓA HỌC HẠT CÂY VỌNG GIANG NAM *CASSIA OCCIDENTALIS* L., HỌ VANG (CAESALPINIACEAE)

**Nguyễn Trung Nhân, Phạm Thị Phương Mai, Nguyễn Thị Thanh Mai**

Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 24 tháng 01 năm 2011, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 10 năm 2011)

**TÓM TẮT:** Từ cao cloroform của hạt cây vọng giang nam (*Cassia occidentalis* L.) thu hái ở tỉnh Đồng Nai, bốn hợp chất: emodin (1), acid ferulic (2), quercetin (3) và tectochryzin (4) đã được cô lập. Cấu trúc hóa học của các chất được xác định bằng các phương pháp phổ nghiệm và so sánh với tài liệu tham khảo.

**Từ khóa:** Vọng giang nam, *Cassia occidentalis* L., Caesalpiniaceae

### MỞ ĐẦU

Vọng giang nam có tên khoa học là *Cassia occidentalis* L., thuộc họ vang (Caesalpiniaceae), cây nhỏ, cao 0,6 m – 1 m, quả đậu, dài 8 – 9 cm, hạt dẹt, cứng, nhẵn bóng, xếp sát nhau, phân bố chủ yếu ở vùng nhiệt đới từ vùng đồng bằng đến trung du, miền núi với độ cao không quá 600 m.

Nghiên cứu này khảo sát thành phần hóa học hạt cây vọng giang nam (*Cassia occidentalis* L.) thu hái tại huyện Long Khánh - tỉnh Đồng Nai vào tháng 5 năm 2008. Bằng các phương pháp sắc ký cột silica gel và sắc ký bản mỏng pha thường kết hợp pha đảo, bốn hợp chất được cô lập từ phân đoạn tan trong cloroform và acetat etyl của cao metanol trích từ hạt cây khô. Sử dụng các phương pháp phổ nghiệm: 1D và 2D-NMR kết hợp so sánh với tài liệu tham khảo, bốn hợp chất này đã được nhận danh là emodin (1), acid ferulic (2), quercetin (3) và tectochryzin (4).

### Điều kiện thực nghiệm

- Phổ  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz) và  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz) được đo trên máy BRUKER AV 500, sử dụng cloroform- $d_1$  và metanol- $d_4$  làm dung môi, TMS làm nội chuẩn.

- Sắc ký bản mỏng thực hiện trên silica gel (Merck Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, 250  $\mu\text{m}$ ) và silica gel pha đảo RP-18 (Whatman, KC<sub>18</sub>F, 200  $\mu\text{m}$ ).

- Sắc ký cột được thực hiện trên silica gel (40-60  $\mu\text{m}$ , Merck) hoặc RP silica gel (Cosmisil 75 C18-OPN, Nacalai Tesque Inc. Kyoto).

### Cô lập chất

Hạt cây vọng giang nam (*Cassia occidentalis* L.) được thu hái tại huyện Long Khánh - tỉnh Đồng Nai vào tháng 5 năm 2008. 2,7kg bột hạt khô được trích nóng với metanol theo phương pháp đun hoàn lưu, dịch chiết đem cô quay thu được cao metanol thô. Cao metanol thô (300 gam) được hòa tan vào nước, lần lượt trích lỏng - lỏng với các dung môi eter dầu hỏa,

### THỰC NGHIỆM

cloroform và acetat etyl thu được các cao tương ứng.

Thực hiện sắc ký cột trên cao acetat etyl (3g), sử dụng hệ dung môi  $\text{CHCl}_3$ -MeOH có độ phân cực tăng dần, thu được 5 phân đoạn chính. Tiến hành sắc ký phân đoạn 3 trên cột silica gel pha đảo với hệ dung môi giải ly MeOH:  $\text{H}_2\text{O}$  (1:1-1,5: 1), sau đó tiến hành sắc ký điều chế trên bản silica gel pha đảo (RP-18) hệ dung môi giải ly  $\text{CH}_3\text{CN}$ : MeOH:  $\text{H}_2\text{O}$  (1: 1: 1) thu được (3) (7.7mg). Tiếp tục sắc ký cột trên silica gel phân đoạn 4 với dung môi cloroform và lượng tăng dần metanol thu được (4) (10 mg).

Thực hiện sắc ký cột trên cao cloroform (25g), sử dụng hệ dung môi  $\text{CHCl}_3$ -MeOH có độ phân cực tăng dần thu được 7 phân đoạn. Tiến hành sắc ký cột phân đoạn 2, hệ dung môi giải ly ly ete dầu hỏa-acetat etyl với độ phân cực tăng dần thu được (1) (10mg), từ phân đoạn 4 cũng tiến hành sắc ký cột trên silica gel với hệ dung ly ete dầu hỏa-acetat etyl với độ phân cực tăng dần thu được chất rắn màu vàng, tiếp tục tiến hành sắc ký điều chế trên bản mỏng với hệ dung ly  $\text{CHCl}_3$ -MeOH (97:7) thu được (2) (8mg).

## KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Hợp chất (1) cô lập dưới dạng tinh thể vô định hình màu vàng. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của (1) cho thấy sự hiện diện của proton nhóm -OH kiềm nổi tại  $\delta_{\text{H}}$  12.12 (2H, brs), bốn proton hương phương [ $\delta_{\text{H}}$  7.28 (1H, s);  $\delta_{\text{H}}$  6.63 (1H, s);  $\delta_{\text{H}}$  7.04 (1H, s) và  $\delta_{\text{H}}$  5.76 (1H, s)], một nhóm

metyl gắn với nhân hương phương [ $\delta_{\text{H}}$  2.43 (3H, s)]

Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  kết hợp phổ DEPT 90 và DEPT 135 của (1) cho tín hiệu cộng hưởng của mười lăm carbon bao gồm hai carbon carbonyl [ $\delta_{\text{C}}$  190 (s, C-9) và  $\delta_{\text{C}}$  181.8 (s, C-10)], mười hai carbon olefin ở vùng từ 108-165 ppm tương ứng với sự hiện diện của hai nhân thơm, trong đó có ba carbon cộng hưởng ở trường thấp [ $\delta_{\text{C}}$  162.0; 165.0 và 165.7] ứng với ba carbon mang oxigen. Một carbon metyl tại  $\delta_{\text{C}}$  21.7.

Từ các kết quả phổ nghiệm trên có thể dự đoán (1) là một antraquinon mười lăm carbon mang bốn nhóm thế, trong đó có một nhóm metyl, nhóm -OH kiềm nổi và -OH tự do.

Phổ HMBC cho thấy hai proton của hai vòng benzen khác nhau [ $\delta_{\text{H}}$  7.56 (1H, s) và  $\delta_{\text{H}}$  7.27 (1H, s)] cùng tương quan với một carbon carbonyl ( $\delta_{\text{C}}$  181.8, C-10) trong khi không có bất kỳ tương quan nào giữa proton với carbon carbonyl ( $\delta_{\text{C}}$  190.1) còn lại, do đó 2 nhóm -OH kiềm nổi phải thuộc hai vòng benzen ở vị trí C-1 và C-8. Vì vậy, C-4 sẽ ở  $\delta_{\text{C}}$  109.5 tương ứng với proton tại [ $\delta_{\text{H}}$  7.27 (1H, s)] và C-5 tại  $\delta_{\text{C}}$  120.5 ứng với proton ở [ $\delta_{\text{H}}$  7.56 (1H, s)]. Đồng thời carbon carbonyl C-9 còn lại ở ( $\delta_{\text{C}}$  190.1). Mặc khác phổ HMBC còn cho thấy tương quan giữa proton nhóm metyl ( $\delta_{\text{H}}$  2.43) với một carbon tứ cấp ( $\delta_{\text{C}}$  147.6), một carbon metin ( $\delta_{\text{C}}$  123.8) nên nhóm metyl sẽ gắn tại C-6 có ( $\delta_{\text{C}}$  147.6) và carbon C-7 sẽ có giá trị ( $\delta_{\text{C}}$  123.8) ứng với H-7 tại ( $\delta_{\text{H}}$  7.04). Từ tương quan HMBC giữa  $\delta_{\text{H}}$  7.27 (H-4) với  $\delta_{\text{C}}$  165.6 (C-3),  $\delta_{\text{C}}$  108.9 (C-9a) và  $\delta_{\text{C}}$  181.8 (C-10) cũng như tương quan giữa proton  $\delta_{\text{H}}$  6.63 (1H, s) với

carbon C-1, C-4 và carbon ( $\delta_C$  108.9 ppm) chứng tỏ H-2 có  $\delta_H$  6.63 và C-3 phải mang nhóm -OH. Từ đó cấu trúc của (1) được đề nghị là 1,3,8-trihydroxy-6-metylantraquinon (emodin).<sup>[3]</sup>

Hợp chất (2) thu được dưới dạng chất bột màu vàng, phổ  $^1\text{H-NMR}$  của (2) cho thấy sự hiện diện của một nhóm metoxi [ $\delta_H$  3.91], hai proton olefin ghép *trans* với nhau [ $\delta_H$  6.46 (d,  $J=16.0$  Hz) và  $\delta_H$  7.58 (d,  $J=16.0$  Hz)], hai proton hương thơm ghép cặp ortho với nhau [ $\delta_H$  6.9 (d,  $J=8.0$  Hz) và  $\delta_H$  7.1 (d,  $J=8.0$  Hz)], một proton hương thơm mũi đơn  $\delta_H$  7.05 (1H, s).

Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  kết hợp phổ DEPT 90 và DEPT 135 của (2) cho thấy có sự hiện diện của một carbon carbonyl ( $\delta_C$  183.3), một carbon bão hòa mang oxigen ( $\delta_C$  56.0), năm carbon metin olefin  $\delta_C$  [109.9, 114.4, 121.9, 122.9, và 140.5], một carbon  $sp^2$  mang hidrogen ( $\delta_C$  127.8), hai carbon  $sp^2$  không mang hidrogen ( $\delta_C$  147.0 và 148.0). Từ các kết quả phổ nghiệm trên có thể dự đoán hợp chất (2) có chứa một vòng benzene 1,3,4 tam hoán, một nối đôi C=C có cấu hình *E* và một nhóm carboxyl.

Phổ HMBC thể hiện sự tương quan giữa proton olefin  $\delta_H$  6.47 với carbon carbonyl ( $\delta_C$  = 183.3), cho thấy nhóm carboxyl (-COOH) sẽ gắn trên carbon mang proton ( $\delta_H$  6.47) và proton này cũng cho tương quan với carbon hương thơm ( $\delta_C$  127.8). Ngoài ra proton olefin ( $\delta_H$  7.57) cho tương quan HMBC với carbon carbonyl và carbon hương thơm ( $\delta_C$  122.8). Điều này chứng tỏ hai carbon olefin cấu

hình *E* mang nhóm carboxyl gắn trên nhân hương thơm tại carbon ( $\delta_C$  127.8). Tiếp tục sử dụng các tương quan HMBC giữa proton ( $\delta_H$  7.57) với các carbon hương thơm ( $\delta_C$  122.8) và ( $\delta_C$  109.9); giữa proton của nhóm methyl ( $\delta_H$  3.92) với carbon ( $\delta_C$  146.9). Từ các dữ liệu trên cấu trúc hợp chất (2) được xác định là acid ferulic.<sup>[4]</sup>

Hợp chất 3 cô lập dưới dạng bột, màu vàng. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của hợp chất (3) cho thấy các tín hiệu cộng hưởng ứng với năm proton hương thơm [ $\delta_H$  6.19 (1H; d;  $J = 2.0$  Hz;  $H_6$ );  $\delta_H$  6.39 (1H; d;  $J = 2.0$  Hz;  $H_8$ );  $\delta_H$  7.74 (1H; d;  $J = 2.0$  Hz;  $H_2$ );  $\delta_H$  6.89 (1H; d;  $J = 8.5$  Hz;  $H_5$ ) và  $\delta_H$  7.63 (1H; dd;  $J = 8.5$  Hz và  $J = 2.0$  Hz;  $H_6'$ )]. Trong đó, proton ở  $\delta_H$  6.19 (d) ghép meta với proton  $\delta_H$  6.39 (d) với hằng số ghép  $J = 2.0$  Hz nên hợp chất (3) có chứa nhân thơm 1,2,3,5 trí hoán. Bên cạnh đó proton ở  $\delta_H$  7.63 (dd) ghép cặp orto với proton ở  $\delta_H$  6.89 (d) và ghép cặp meta với proton  $\delta_H$  7.74 (d) với hằng số ghép lần lượt là 8.5 Hz và 2.0 Hz, chứng tỏ (3) có chứa nhân thơm 1,3,4 trí hoán.

Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  kết hợp phổ DEPT 90 và DEPT 135 cho thấy hợp chất (3) có mười lăm carbon, trong đó có bảy carbon mang oxigen ở trường thấp ( $\delta_C$  165.5; 162.4; 158.2; 148.7; 148.0; 146.2; 137.1); năm carbon metin olefin (=CH-); và hai carbon olefin tứ cấp (=C<).

Với các dữ liệu trên nhận thấy hợp chất (3) có khung cơ bản là flavon. So sánh kết quả phổ  $^1\text{H}$  và  $^{13}\text{C-NMR}$  của (3) với số liệu phổ của quercetin có sự tương đồng nên hợp chất (3) chính là quercetin.

**Bảng 1.** So sánh phổ <sup>1</sup>H-NMR và <sup>13</sup>C-NMR của (3) với số liệu phổ quercetin<sup>[5]</sup> đo trong dung môi CD<sub>3</sub>OD

Vị trí	Loại C	(3) *		Quercetin **	
		δ <sub>H</sub> (ppm)	δ <sub>C</sub> (ppm)	δ <sub>H</sub> (ppm)	δ <sub>C</sub> (ppm)
2	=C(OR)-		148.0		147.9
3	=C(OH)-		137.1		137.2
4	>C=O		177.3		177.3
5	=C(OH)-		162.4		162.3
6	=CH-	6.19 (1H; d; J=2.0 Hz)	99.2	6.17 (1H; d; J=2.0 Hz)	99.3
7	=C(OH)-		165.5		165.7
8	=CH-	6.39 (1H; d; J=2.0 Hz)	94.4	6.37 (1H; d; J=2.0 Hz)	94.4
9	=C(OR)-		158.2		158.2
10	=C<		104.5		104.4
1'	=C<		124.1		124.1
2'	=CH-	7.74 (1H; d; J=2.0 Hz)	116.0	7.73 (1H; d; J=2.0 Hz)	116.0
3'	=C(OH)-		146.2		146.2
4'	=C(OH)-		148.7		148.7
5'	=CH-	6.89 (1H; d; J=2.0 Hz)	116.2	6.87 (1H; d; J=2.0 Hz)	116.2
6'	=CH-	7.63 (1H; dd; J= 8.5 Hz và J = 2.0 Hz )	121.6	7.62 (1H; dd; J= 8.5 Hz và J = 2.0 Hz )	121.6

\* Ghi trên máy cộng hưởng từ hạt nhân 500 MHz cho <sup>1</sup>H và 125 MHz cho <sup>13</sup>C.

\*\* Ghi trên máy cộng hưởng từ hạt nhân 300 MHz cho <sup>1</sup>H và 75 MHz cho <sup>13</sup>C.

Hợp chất (4) cô lập dưới dạng chất bột màu vàng. Phổ <sup>1</sup>H-NMR của (4) cho thấy sự hiện diện của tám proton hương phương [δ<sub>H</sub> 6.38 (1H, s, J = 2.0 Hz); δ<sub>H</sub> 6.80 (1H, s, J = 2.0 Hz); δ<sub>H</sub> 7.02 (1H, s); δ<sub>H</sub> 7.59 (3H, m); δ<sub>H</sub> 8.08 (2H, d, J = 7,0 Hz), trong đó proton ở δ<sub>H</sub> 6.38 (s) ghép cặp meta với proton ở δ<sub>H</sub> 6.80 (s) với hằng số ghép J = 2.0 Hz, nên hợp chất (4) có chứa nhân thơm 1,2,3,5 trí hoán. Bên cạnh đó, phổ <sup>1</sup>H của hợp chất (4) cho thấy một mũi đôi cường độ 2H ở δ<sub>H</sub> 8,08 tương ứng J = 7.0 Hz, và một mũi đa cường độ 3H ở δ<sub>H</sub> 7.59 chứng tỏ có chứa nhân benzen mang một nhóm thế. Thêm vào đó, tín hiệu δ<sub>H</sub> 3.86 (3H) cho thấy sự hiện diện của nhóm metoxi (-OCH<sub>3</sub>) và proton nhóm -OH kiềm nổi cộng hưởng tại δ<sub>H</sub> 12,79 (1H, s).

Phổ <sup>13</sup>C-NMR kết hợp phổ DEPT 90 và DEPT 135 cho thấy hợp chất (4) có mười sáu carbon, trong đó có bốn carbon mang oxigen ở trường thấp [δ<sub>C</sub> 165.3, 163.4, 161.2, 157.3]; một carbon bão hòa δ<sub>C</sub> 56.1, tám carbon metin olefin δ<sub>C</sub> (92.8, 98.1, 105.3, 126.4, 129.1, 129.2, 132.1, 126.4), hai carbon olefin tứ cấp (=C<) và một carbon carbonyl tiếp cách.

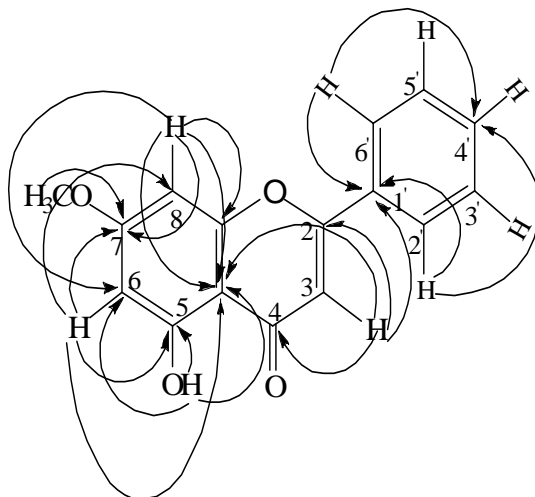
Từ các kết quả phổ nghiệm trên có thể dự đoán (4) là một flavon mang hai nhóm thế ở vị trí C-5 và C-7.

Phổ HMBC cho thấy proton metin δ<sub>H</sub> 7.02 (s, H-3) tương quan với carbon carbonyl (δ<sub>C</sub> 182.0), hai carbon olefin tại δ<sub>C</sub> 163.4 và 132.1 xác định các carbon này lần lượt là C-4, C-2 và C-1'. Tương quan HMBC của proton của -OH kiềm nổi với các carbon olefin tại δ<sub>C</sub> 104.9,

161.2 và 98.1 xác định các carbon này lần lượt là C-10, C-5 và C-6. Tương tự, vị trí các carbon còn lại của hợp chất (4) được xác định bởi các tương quan HMBC biểu diễn trên hình 3. Nhóm metoxi được xác định gắn tại vị trí C-7

dựa vào tương quan giữa proton metoxi với C-7 trên phổ HMBC.

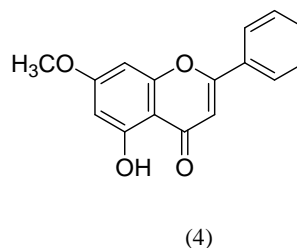
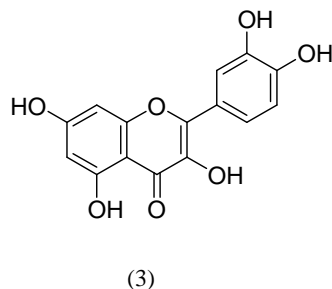
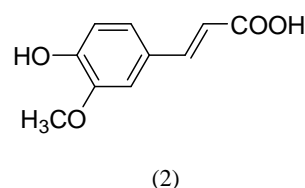
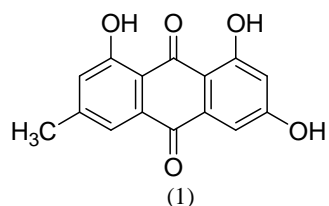
Từ các lập luận trên cấu trúc của (4) được đề nghị là tectochryzin.



Hình 1. Tương quan HMBC của hợp chất (4)

Bảng 2. So sánh phổ  $^1\text{H-NMR}$  và  $^{13}\text{C-NMR}$  của (4) đo trong dung môi DMSO với số liệu phổ tectochryzin<sup>[7]</sup> đo trong dung môi  $\text{CDCl}_3$

Vị trí	Loại C	(4)		TECTOCHRYZIN <sup>[7]</sup>	
		$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)
2	=C(OR)		163.4		163.3
3	=CH	7.02 (1H, s)	105.3	6.66	105.2
4	=C=O		182.0		181.5
5	=C(OR)		161.2		157.2
6	=CH	6.39 (1H, s, J=2.0Hz)	98.1	6.38	97.8
7	=COCH <sub>3</sub>		165.3		165.2
8	=CH	6.81 (1H, s, J=2.0Hz)	92.8	6.54	92.6
9	=C(OR)		157.3		157.2
10	=C<		104.9		105.2
1'	=C<		132.1		130.6
2'	=CH-	8.08 (2H, d, J=7.0Hz)	126.4	7.84-8.01	126.3
3'	=CH-	7.59 (3H, m)	129.1	7.44-7.66	129.0
4'	=CH-	7.59 (3H, m)	132.1	7.44-7.66	130.6
5'	=CH-	7.59(3H, m)	129.2	7.44-7.66	129.0
6'	=CH-	8.08 (2H, d, J=7.0Hz)	126.4	7.84-8.01	126.3
5-OH		12.79 (s)		12.69	
7-OCH <sub>3</sub>		3.86 (3H, s)	56.1	3.9	55.7



**CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE SEED OF *CASSIA OCCIDENTALIS* L.  
(CAESALPINIACEAE).**

**Nguyen Trung Nhan, Pham Thi Phuong Mai, Nguyen Thi Thanh Mai**  
University of Science

**ABSTRACT:** From the chloroform extract of the seed of *Cassia occidentalis* L., which was collected in Dong Nai province, four compounds were isolated: emodin (1), ferulic acid (2), quercetin (3) and tectochryzin (4). Their chemical structures were elucidated by using spectroscopic methods and comparison with published data.

**Key words:** *Cassia occidentalis* L., Caesalpinaceae

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1]. Đỗ Tất Lợi, Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, **1995**.
- [2]. J.C Chukwujekwu, P.H Coombes, D.A. Mulholland, J. Van Staden, Emodin – an antibacterial

- anthraquinone from the roots of *Cassia occidentalis* L., *South African Journal of Botany*, 72,295-297, **2006**.
- [3]. R. G. Ayo, J. O. Amupitan, Yimin Zhao Cytotoxicity and antimicrobial studies of 1,6,8-trihydroxy-3-methylantraquinone (emodin) isolated from the leaves of *Cassia nigricans* Vahl., *African Journal of*

- Biotechnology*, 6 (11), pp. 1276-1279, **2007**.
- [4]. Nguyen Thi Hong Van. Stilbene, ferulic acid and its derivatives from the roots of *Angelica sinensis*, *Tạp chí hóa học*, Vol. 4, 508-511, **2004**.
- [5]. C.Tub, Flavonol Glycosides from *Asperula arvensis* L, *Turk J. Chem.* 29, 163-169, **2005**.
- [6]. Tsutomu Hatano, Seiki Mizuta, Hideyuki Ito, Takashi Yoshida, C-Glycosidic Flavonoids from *Cassia occidentalis*, *Phytochemistry*, 52, 1379-1383, **1999**.
- [7]. Vitchu Lojanapiwatna, Kasem promusawansiri, Booncherd Suwannatip, Pichaet Wiriyaichitra, The Flavonoids of *Uvaria rufas*, *J.Sci. Soc. Thailand*, 7 , 83-86, **1981**.
- [8]. L. Tona, N.P. Ngimbi, M. Tsakala, K. Mesia, K. Cimanga, S. Apers, T. De Bruyne, L. Pieters, J. Totté, A.J. Vlietinck, Antimalarial activity of 20 crude extracts from nine African medicinal plants used in Kinshasa, Congo, *Journal of Ethnopharmacology*, 68, 193 – 203, **1999**.
- [9]. S.S. Shaukat , I.A. Siddiqui, Comparative population ecology of *Senna occidentalis* (L.) Link, a monsoon desert annual, in two different habitats, *Journal of Arid Environments*, 68, 223–236, **2007**.