

PHYTOCHEMICAL INVESTIGATION AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF “BITTER EGGPLANT” GROWN IN DAK LAK

Pham Thi Phuong*, Pham Thi Thuy Trang, Dang Tan Tien, Quach Ky Phong

Buon Ma Thuot Medical University

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 15/5/2024 Revised: 11/7/2024 Published: 12/7/2024	In Dak Lak, there is a bitter eggplant currently used as food. In Vietnam, there are presently very few studies on this eggplant species compounds and biological effects. The research aims to isolate several of compounds according to their antioxidant effects using the DPPH method. Based on the initial research results, five compounds were isolated from the ethyl acetate extract and their antioxidant activity was determined using the DPPH assay: propyl gallate ($IC_{50} = 13,57 \mu g/mL$), protocatechuic acid ($IC_{50} = 15 \mu g/mL$), caffeic acid ($IC_{50} = 17,63 \mu g/mL$), astragalin ($IC_{50} = 256,51 \mu g/mL$), 5-O-caffeoylquinic acid ($IC_{50} = 20,97 \mu g/mL$) ($IC_{50} = 13.57 \mu g/mL$). For the first time, the compounds of the Bitter Solanum plant (<i>Solanum incanum</i> L.) have been determined. The above research results have added more information, improving the valuable use and direction of further research on this species in Vietnam.
KEYWORDS	
<i>Solanum incanum</i> L. Bitter eggplant Chemical constituents DPPH Antioxidant activity	

NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ HOẠT TÍNH CHỐNG OXY HÓA CỦA CÂY CÀ ĐẮNG (*SOLANUM INCANUM* L.) ĐƯỢC TRỒNG TẠI ĐẮK LẮK

Phạm Thị Phương*, Phạm Thị Thùy Trang, Đặng Tấn Tiên, Quách Kỳ Phong

Trường Đại học Y Dược Buôn Ma Thuột

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 15/5/2024 Ngày hoàn thiện: 11/7/2024 Ngày đăng: 12/7/2024	Tại Đắk Lắk có loại Cà đắng, hiện đang được dùng làm thực phẩm. Ở Việt Nam hiện có rất ít công trình nghiên cứu về thành phần hóa học và tác dụng sinh học của loài cà này. Mục tiêu nghiên cứu là phân lập một số hợp chất theo hướng tác dụng chống oxy hóa bằng phương pháp DPPH. Dựa vào kết quả nghiên cứu ban đầu, năm hợp chất được phân lập từ dịch chiết ethyl axetat và hoạt tính chống oxy hóa được xác định bằng thử nghiệm trên mô hình DPPH là: propyl gallat ($IC_{50} = 13,57 \mu g/mL$), protocatechuic acid ($IC_{50} = 15 \mu g/mL$), caffeic acid ($IC_{50} = 17,63 \mu g/mL$), astragalin ($IC_{50} = 256,51 \mu g/mL$), 5-O-caffeoylquinic acid ($IC_{50} = 20,97 \mu g/mL$). Lần đầu tiên xác định được thành phần hóa học trong cây Cà đắng (<i>Solanum incanum</i> L.). Kết quả nghiên cứu trên đã bổ sung thêm thông tin, góp phần nâng cao giá trị sử dụng và định hướng cho các nghiên cứu tiếp theo trên loài này ở Việt Nam.
TỪ KHÓA	
<i>Solanum incanum</i> L. Cà đắng Thành phần hóa học DPPH Hoạt tính chống oxy hóa	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10392>* Corresponding author. Email: ptphuong@bmtuvietnam.com

1. Giới thiệu

Solanum là một chi lớn nhất thuộc họ Solanaceae với hơn 2.000 loài được phân bố hầu hết ở các vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới như Châu Mỹ, Châu Phi, Úc đặc biệt là ở Châu Mỹ và một phần của Châu Á (Trung Quốc, Ấn Độ và Nhật Bản) [1]. Sự đa dạng các loài được ghi nhận ở khu vực Nam và Trung Mỹ cũng như Úc, trong khi số lượng loài đặc hữu tập trung chủ yếu ở châu Phi [2]. Nhiều loài trong chi có giá trị sử dụng làm thuốc như Cà gai leo (*Solanum procumbens* L.) đã được nghiên cứu làm thuốc chống viêm và ức chế sự phát triển xơ gan, chống viêm gan, ngăn chặn sự phát triển xơ gan và chống oxy hóa của dạng chiết toàn phần và dạng hoạt chất chính alkaloid ở mô hình thực nghiệm sinh vật [3], hoạt tính ức chế enzyme α -glucosidase [4], các loài trong chi *Solanum* được sử dụng để điều trị các bệnh như đau nhức, dị ứng, nhiễm trùng, thiếu máu, hen, tiểu đường, trầm cảm, mất ngủ, ung thư [5], [6]. Cà hai lá (*S. diphyllum* L.) được sử dụng để phòng ngừa và điều trị các triệu chứng như viêm loét dạ dày, tá tràng theo kinh nghiệm nhân gian [7]. Toàn cây *S. nigrum* có tác dụng tốt trong việc tan máu bầm, tiêu đờm, thanh nhiệt cũng như giải độc và thường được sử dụng để điều trị vết loét nhiệt miệng, bệnh chàm da, nhiễm trùng đường tiết niệu, bệnh lý do vi khuẩn, tuyến tiền liệt và viêm phế quản mãn tính [8]. Cà trái vàng (*Solanum virginianum* L.), cà lá xẻ (*Solanum laciniatum* Ait.) là nguồn nguyên liệu để chiết xuất solasodin bán tổng hợp ra thuốc steroid [9], ngoài ra còn làm thực phẩm, làm cảnh...

Khu vực Tây Nguyên được đánh giá là nơi có điều kiện thuận lợi cho các loài thực vật sinh trưởng và phát triển tốt, đặc biệt rất thích hợp với các loại cây thuốc. Tại đây có loại Cà có vị đắng được gọi “Cà đắng”, được người dân thu hái và sử dụng như món ăn, hiện là thực phẩm ưa chuộng phổ biến tại Đắk Lắk.

Theo như nghiên cứu ban đầu đã xác định được cây Cà đắng có tên khoa học là *Solanum incanum* L, độ tinh khiết, hoạt tính chống oxy hóa của các bộ phận trên cây và các cao phân đoạn [10]. Do đó, nghiên cứu này được thực hiện với mục tiêu chiết xuất, phân lập theo hướng tác dụng chống oxy hóa, xác định cấu trúc và IC₅₀ của một số hợp chất từ cây Cà đắng thu hái tại huyện Cư Kuin, tỉnh Đắk Lắk.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Toàn cây Cà đắng (*Solanum incanum* L.) tươi có đầy đủ rễ, thân, lá, hoa và quả được thu hái tại huyện Cư Kuin, tỉnh Đắk Lắk vào tháng 8 năm 2020. Mẫu được xử lý, bảo quản đáp ứng theo yêu cầu của từng nội dung nghiên cứu. Mẫu được định danh bằng phương pháp so sánh và đối chiếu đặc điểm hình thái với khóa phân loại chi và loài trong Thực vật chí [11].

Mẫu được sấy khô, bảo quản trong bao bì kín và lưu tại Bộ môn Dược liệu - Dược cổ truyền – Thực vật, Khoa Dược, trường Đại học Y Dược Buôn Ma Thuột.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chiết xuất và phân lập

Bột dược liệu sau khi được xay nhỏ đến kích thước thích hợp được chiết ngấm kiệt với cồn 90%. Thu hồi dung môi đến cao đặc và hòa loãng lại với nước cất, sau đó được tiến hành lắc phân bố với các dung môi có độ phân cực tăng dần: *n*-hexan, dichloromethan, ethyl acetat, *n*-butanol. Xác định hoạt tính chống oxy hóa của các cao phân đoạn với thuốc thử (TT) DPPH. Chọn phân đoạn có hoạt tính chống oxy hóa mạnh nhất để tiến hành phân lập các hợp chất tinh khiết. Sử dụng các sephadex LH-20, cột cổ điển để tách thành các phân đoạn đơn giản hơn. Thẩm dò dung môi để tinh khiết hóa các hợp chất. Kiểm tra độ tinh khiết trên sắc ký lớp mỏng (SKLM) và phổ ¹H-NMR.

2.2.2. Xác định cấu trúc các chất

Phổ NMR (¹H-NMR, ¹³C-NMR), biện giải kết quả và so sánh với tài liệu tham khảo. Thực hiện trên máy AVANCE 600 (Bruker) tại phòng NMR, Viện hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.3. Xác định IC_{50}

Vitamin C: Pha dung dịch đối chiếu vitamin C thành giai mẫu có nồng độ 0,39; 0,78; 1,56; 3,125 và 6,25 $\mu\text{g/mL}$ trong MeOH.

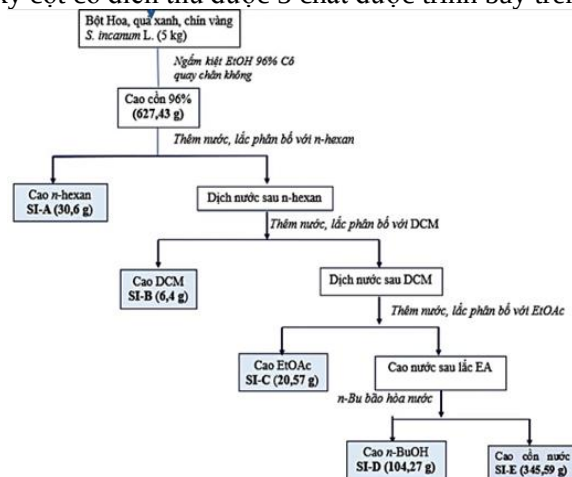
Mẫu thử: Pha một giai mẫu có ít nhất 5-7 nồng độ tùy vào bản chất của mẫu đo (400, 200, 100, 50, 10, 5, 2,5 $\mu\text{g/mL}$), trong đó phải bao hàm nồng độ cho HCTO 50%.

Các mẫu được chuẩn bị và tiến hành đo quang ở bước sóng 517 nm. Sau đó vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của HCTO (%) theo nồng độ chất khảo sát bằng phần mềm Excel. Từ đồ thị, nội suy ra giá trị nồng độ có HCTO 50% tức là IC_{50} , từ phương trình hồi quy tuyến tính có dạng $y = ax + b$ thế $y = 50$ vào để suy ra IC_{50} . Đánh giá kết quả và so sánh IC_{50} của các chất tinh khiết với IC_{50} của vitamin C.

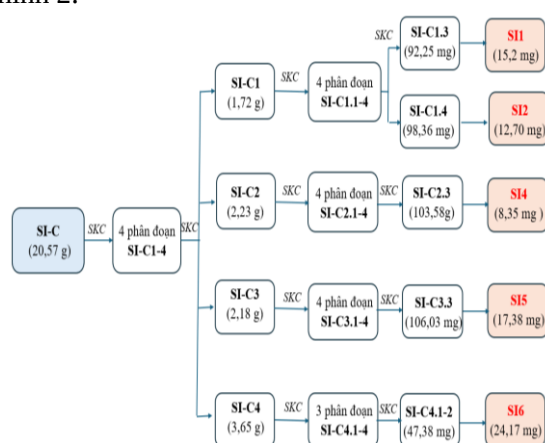
3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Chiết xuất và phân lập

Theo [10], nguyên liệu “Cà đắng” có tên khoa học là *Solanum incanum* L. và bộ phận quả xanh, quả chín vàng, hoa có hoạt tính chống oxy hóa mạnh nhất trên mô hình thử nghiệm DPPH. Đồng thời kết quả thử tác dụng sinh học của các cao phân đoạn SI-B; SI-C; SI-D; SI-E theo mô hình DPPH thì cao SI-C có tác dụng chống oxy hóa mạnh nhất, tiến hành phân lập cao SI-C bằng sắc ký cột cổ điển thu được 5 chất được trình bày trên hình 2.



Hình 1. Sơ đồ tóm tắt kết quả quá trình chiết xuất và phân bố lỏng-lỏng từ bột hoa, quả xanh, quả chín vàng của cây Cà đắng.



Hình 2. Sơ đồ tóm tắt tổng kết phân lập cao SI-C (cao ethyl acetat) từ bột hoa, quả xanh, quả chín vàng của cây Cà đắng.

3.2. Xác định cấu trúc các hợp chất

3.2.1. Xác định cấu trúc chất SI-1

SI-1 (15,2 mg), bột mịn màu trắng ngà, tan tốt trong ethyl acetat, methanol, không tan trong *n*-hexan, dichloromethan; tắt quang dưới UV 254 nm, phát quang màu tím sẫm dưới UV 365 nm, hiện màu xám nhạt với thuốc thử VS và xanh đen đậm với thuốc thử FeCl_3 2%. Phổ **LC-MS** cho mảnh m/z 234,7 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ tương ứng với khối lượng phân tử $M=212$, gợi ý công thức phân tử là $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ có tổng cộng 8 tín hiệu. Có 5 tín hiệu C với $\delta\text{C} > 100$ ppm thuộc vòng benzen. Trong đó 1 tín hiệu C sp^2 , 3 tín hiệu C bậc IV gắn với oxy thuộc vòng thơm, 2 tín hiệu có cường độ khá cao, dự đoán là cấu trúc đối xứng và 1 nhóm $-\text{COOR}$ đặc trưng ở δC 168,6 ppm. Phổ $^1\text{H-NMR}$ xuất hiện 5 tín hiệu, tín hiệu proton tại 7,08 s có số tích phân là 2H tương ứng gắn với vị trí C-2, C-6 đối xứng. Ngoài ra, còn có các tín hiệu của nhóm CH_3 và CH_2 . SI-1 có cấu trúc

đối xứng và so sánh với phổ $^{13}\text{C-NMR}$ và phổ $^1\text{H-NMR}$ của propyl gallate [12]. Kết luận **SI-1** là **propyl gallate**, dữ liệu phổ được trình bày ở bảng 1.

3.2.2. Xác định cấu trúc chất SI-2

SI-2 (12,07 mg) thu được tủa màu nâu, dễ tan trong MeOH, kém tan trong dichloromethan, n-hexan. Trên SKLM, SI-C1, tắt quang dưới UV 254 nm và UV 365 nm, cho vết màu đen với thuốc thử FeCl₃ 2%. Phổ **LC-MS** cho mảnh có m/z 153,7 [M-H]⁻ gợi ý công thức phân tử là C₇H₆O₄ (M=154, Ω = 5). Phổ $^1\text{H-NMR}$ xuất hiện tín hiệu của các proton của vòng thơm tại δH 7,45 (1H, dd, J = 2,4; 8 Hz), 7,46 (1H, d, J = 2,4 Hz) và 6,82 (1H, d, J = 7,8 Hz). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ xuất hiện 7 tín hiệu, trong đó có 1 tín hiệu đặc trưng cho acid carboxylic gắn với nhân thơm tại δC 170,2 (C7), 3 carbon methyl tại δC 117,4 (C-2), 115,8 (C-5) và 123,2 (C-6) và 3 carbon không liên kết với hydro tại δC 123,9 (C-1), 146,1 (C-3) và 151,5 (C-4). Từ phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất phân lập được so sánh với phổ của hợp chất 3,4-dihydroxybenzoic acid [13] thấy có sự tương đồng. Do đó, **SI-2** được xác định là **3,4-dihydroxybenzoic acid** hay **protocatechuic acid**, dữ liệu phổ được trình bày ở bảng 2.

3.2.3. Xác định cấu trúc chất SI-4

Chất rắn vô định hình màu vàng, phổ **LC-MS** cho mảnh có m/z 178,5 [M-H]⁻ gợi ý công thức C₉H₈O₄ (M=180, Ω = 6). Phổ $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOH-d₄, ppm) có 3 tín hiệu đặc trưng cho 3 proton thơm tương tác kiểu ABX với δH 7,06 (d, J=7,06 Hz), 6,95 (dd, J=8,4; 2,4), 6,80 (d, J=8,4). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ xuất hiện 9 tín hiệu carbon, trong đó có 1 tín hiệu của carbon carbonyl δC 171,0 (C-9), các giá trị từ δC 127,8; 116,5; 146,8; 149,5; 115,6; 115,1 là các giá trị carbon vòng benzen, carbon methyl tại δC 127,83 (C-1); 116,5 (C-2) và 115,1 (C-5) và 1 carbon không liên kết với hydro tại δC 122,8 (C-6), 2 carbon liên kết với nhóm OH tại δC 146,8 (C-3) và 149,5 (C-4), 2 carbon nhóm CH₂ tại vị trí δC 147,0 (C-7); 116,5 (C-8). Phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất phân lập được so sánh với phổ của hợp chất 3,4-Dihydroxycinnamic acid [14] thấy có sự tương đồng. Do đó, **SI-4** được xác định là **3,4-Dihydroxycinnamic acid** hay **caffeic acid**, dữ liệu phổ được trình bày ở bảng 3.

3.2.4. Xác định cấu trúc SI-5

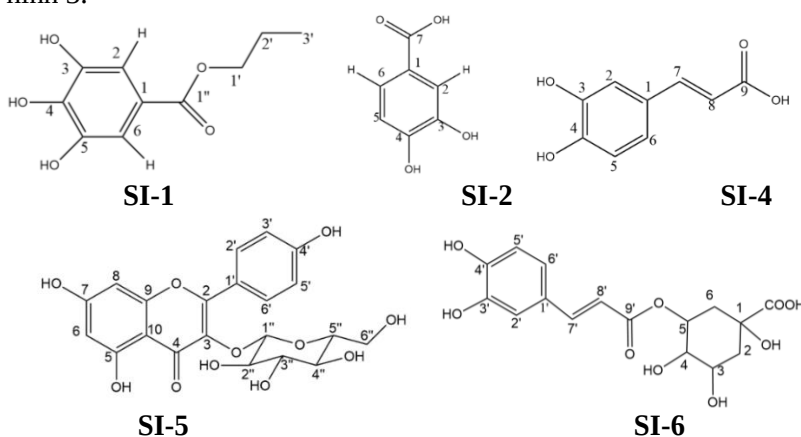
SI-5 (17,38 mg) thu được dưới dạng tinh thể hình kim, màu vàng; dễ tan trong EtOAc, MeOH, kém tan trong CH₂Cl₂, n-hexan. Trên SKLM, SI-5 tắt quang dưới UV 254 nm và UV 365 nm, cho vết màu vàng với thuốc thử VS. Phổ HR-MS của hợp chất SI-5 cho ion peak [M-H]⁻ ở m/z 446,9 tương ứng với công thức phân tử C₂₁H₂₀O₁₁ (M=448, Ω = 12).

Trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ xuất hiện 19 tín hiệu carbon, trong đó có 13 tín hiệu carbon cộng hưởng ở vùng trường thấp (δC 93-180) đặc trưng cho 1 flavonoid với 4 nhóm thế -OR và 6 tín hiệu carbon đặc trưng của 1 đường hexose. Trong vùng 60-80 ppm có sự cộng hưởng của 5 carbon (77,5 ppm; 76,4 ppm; 74,2 ppm; 69,9 ppm; 60,8 ppm), đồng thời có 1 tín hiệu δC 100,9 của carbon anomer nên đây có thể là O-glycosid. Cấu trúc flavonol được xác định bởi tín hiệu của carbon carbonyl δC 177,4 và tín hiệu C-3 (δC 133,1) với 1 nhóm thế -OR. Trong 3 nhóm thế -OR còn lại, 2 nhóm thế được gán cho C-5 và C-7 là 2 vị trí thường gặp của flavonoid, nhóm thế còn lại được gán cho C-4' thuộc vòng B. Ngoài ra trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$, còn cho 2 tín hiệu cao bất thường δC 115,1 và δC 130,8 đặc trưng cho cấu trúc vòng B đối xứng 1 nhóm thế ở vị trí C-4'. Hằng số ghép còn lại khoảng 1,7 Hz đặc trưng cho ghép meta thuộc về 2 proton của C-6 [δC 98,8, δH 6,21 (1H, d)] và C-8 [δC 93,7, δH 6,43 (1H, d)]. Như vậy phần aglycon được xác định là Kaempferol. Vị trí gắn của phần đường vào aglycon được xác định ở C-3 dựa vào tương tác quan sát được trong phổ **HMBC** giữa proton anomer [δC 100,9, δH 5,45 (1H; 6,3 Hz)] và carbon của aglycon (δC 133,1), thông qua so sánh với các giá trị tương ứng của các chất được đã công bố, phần đường được xác định là -β-D-glucose. Kết hợp phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$, **HSQC**, **HMBC**, **COSY** của hợp chất phân lập được so sánh với phổ của hợp chất astragalin theo [15] có nét tương đồng. Sự

trùng khớp về dữ liệu phổ **MS** và **NMR** của hợp chất **SI-5** và **astragalin**, xác nhận hợp chất **SI-5** phân lập được chính là **astragalin**, dữ liệu phổ được trình bày ở bảng 4.

3.2.5. Xác định cấu trúc chất SI-6

Dạng bột màu trắng hoặc hơi ngả màu vàng, tan được trong nước và dung môi hữu cơ ethanol, MeOH, DMSO, tắt quang dưới UV 254 nm, phát quang màu xanh dương dưới UV 365 nm, hiện màu cam nhạt với thuốc thử VS và xanh đen đậm với thuốc thử FeCl₃ 2%. Phổ **ESI-MS** cho mảnh có **m/z 377,0 [M-Na]⁺** gợi ý công thức phân tử là C₁₆H₁₈O₉ (M = 354, Ω = 8). Phổ **¹³C-NMR** (150 MHz, MeOH-d₄, ppm) có 16 tín hiệu carbon, một tín hiệu carbon ở δC 177 đặc trưng cho nhóm cacbonyl (-COOH), một tín hiệu carbon ở δC 168,67 đặc trưng cho nhóm este (-COO-), các tín hiệu carbon ở δC 149,55; 146,78; 127,82; 122,96; 116,49; 115,28; 115,22 là các tín hiệu carbon của vòng benzen. Tín hiệu carbon ở δC 147,07 là carbon C-10 gắn với vòng benzen, tín hiệu carbon ở δC 149,55 và 146,78 là 2 carbon kế cạnh nhau (C-13 và C-14) thuộc vòng benzen gắn với nhóm -OH phenol, tín hiệu δC 127,82 là C-11 thuộc carbon bậc 4 vòng benzen, tín hiệu carbon ở δC 122,96 và 115,28 là carbon trong nhóm =CH- thuộc vòng benzen ở vị trí C-16 và C-12, tín hiệu carbon ở δC 116,49 là carbon vị trí C-15, tín hiệu carbon ở δC 115,22 là carbon C-9. Các tín hiệu carbon từ 38,22 đến 76,14 là các tín hiệu carbon của vòng cyclohexan. Tín hiệu carbon ở δC 76,14 là carbon C-3 (C-OH), ở δC 73,50 là carbon vị trí C-1. Tín hiệu carbon ở δC 76,14 là carbon C-3 (C-OH), ở δC 73,50 là carbon vị trí C-1, tín hiệu carbon ở δC 71,97 là carbon thuộc C-5 (C-OH), tín hiệu carbon ở δC 71,30 là carbon vị trí C-2, tại giá trị δC 38,79 và 38,22 hiển thị 2 carbon ở vị trí C-6 và C-4. Phổ **¹H-NMR** (600 MHz, MeOH-d₄, ppm) có 3 tín hiệu đặc trưng cho 3 proton thơm tương tác kiểu ABX với δ_H 7,05 *d* (J=2,4 Hz), 6,96 (dd, J=8,4; 2,4 Hz), 6,78 (*d*, J=7,8 Hz). Tín hiệu proton doublet δ_H 6,26 *d* (1H, J=15,6 Hz) δ_H 7,56 *d* (1H, J=16,2 Hz) và được gán cho 2 carbon olefin ở δ_C 115,2 và 147,1. Các tín hiệu δ_H từ 2,08- 5,36 là các tín hiệu proton trên vòng cyclohexan. Kết hợp phổ **¹H-NMR** và **¹³C-NMR** của hợp chất phân lập được so sánh với phổ của **5-O-caffeoylquinic acid** [16] được trình bày trong bảng 5. Cấu trúc của các hợp chất được thể hiện trong hình 3.



Hình 3. Cấu trúc hóa học của các hợp chất SI-1; SI-2, SI-4, SI-5, SI-6

Bảng 1. Bảng so sánh phổ NMR của hợp chất SI-1 và propyl gallat

C	CH _n	SI-1 (MeOD- <i>d</i> ₄ , 150/600 MHz)		propyl gallat (DMSO- <i>d</i> ₆ , 125/500 MHz)	
		δ _C ppm	δ _H ppm, mult., (J, Hz)	δ _C ppm	δ _H ppm, mult., (J, Hz)
1	C	121,8	-	119,6	-
2	CH	110,0	7,08 <i>s</i>	108,5	6,96 <i>s</i>
3	C	146,5	-	145,5	-
4	C	139,7	-	138,3	-
5	C	146,5	-	145,5	-
6	CH	110,0	7,08 <i>s</i>	108,5	6,96 <i>s</i>
1''	-COO-	168,6	-	165,9	-
1'	CH ₂	67,3	4,19 <i>t</i>	65,4	4,11
2'	CH ₂	23,2	1,76 <i>m</i>	21,7	1,67
3'	CH ₃	10,8	1,02 <i>t</i>	10,4	0,95

Bảng 2. Bảng so sánh phổ NMR của hợp chất SI-2 và protocatechuic acid

SI-2 (MeOD, 150/600 MHz)		acid protocatechic (MeOD, 150/600 MHz)	
δC	δH m (nH; J, Hz)	δC	δH m (nH; J, Hz)
1 123,9	-	124,0	-
2 117,7	7,46 d (2,4)	117,8	7,43 d (2)
3 146,1	-	146,2	-
4 151,5	-	151,2	-
5 115,8	6,82 d (7,8)	115,9	6,8 d (8)
6 123,2	7,45 dd (8; 2,4)	121,3	7,41 dd (8;2)
7 170,2	-	170,3 (C=O)	-

Bảng 3. Bảng so sánh phổ NMR của hợp chất SI-4 và caffeic acid

SI-4 (MeOD, 150/600 MHz)		acid caffeic (CD ₃ OD, 125/500 MHz)	
δC	δH m (nH; J, Hz)	δC	δH m (nH; J, Hz)
1 127,8	-	128,3	-
2 115,1	7,06 1H, d (2,4)	115,7	7,07 1H d (2,0)
3 146,8	-	147,2	-
4 149,5	-	149,8	-
5 115,6	6,80 1H, d (8,4)	117,0	6,81 1H d (8,2)
6 122,8	6,95, 1H, dd (8,4;2,4)	123,4	6,95 1H, dd (8,2; 2,0)
7 147,0	7,55 d (15,6)	147,6	7,55 d (15,9)
8 116,5	6,24 d (15,6)	116,0	6,24 d (15,9)
9 171,0	-	171,6	-

Bảng 4. Bảng so sánh phổ NMR của hợp chất SI5 và astragalín

C	SI-5 (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz)		Astragalín (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz)	
	δC (ppm)	δH (ppm, mult (J/Hz))	δC (ppm)	δH (ppm, mult (J/Hz))
2	156,2		156,1	
3	133,1		133,1	
4	177,4		177,1	
5	161,2		161,0	
6	98,8	6,21 d (1,7) 1H	98,7	6,18 d (2,0) 1H
7	164,4		163,7	
8	93,7	6,43 d (1,7) 1H	93,8	6,42 d (2,0) 1H
9	156,4		156,2	
10	103,9		103,5	
1'	120,9		121,0	
2'/6'	130,8	8,03 d (7,4) 1H	130,8	8,02 d (8,7) 1H
3'/5'	115,1	6,88 d (7,4) 1H	115,2	6,87 d (8,7) 1H
4'	160,0		159,8	
1''	100,9	5,45 d (6,3) 1H	100,2	5,42 d (7,5) 1H
2''	74,2		74,1	
3''	76,4		76,4	
4''	69,9		69,9	
5''	77,5		77,0	
6''	60,8		61,0	

Bảng 5. Bảng so sánh phổ NMR của hợp chất SI-6 và 5-O-caffeoyl quinic acid

SI-6 (MeOD- <i>d</i> ₆ , 125/600 MHz)			5-O-caffeoylquinic acid (DMSO- <i>d</i> ₆ , 75/300 MHz)		
δC ppm	δH ppm	ppm mult. (J/Hz) nH	δC ppm	δH ppm	ppm mult. (J/Hz) nH
CH-3	71,3	4,17(1H; brd; 3,0)	69,9	5,36 (1H; brd; 2,9)	
CH-4	73,5	3,73(1H; dd; 3,0; 8,4)	72,1	3,65 (1H; dd; 2,8; 8,5)	
CH-5	72,0	5,34 (1H, ddd, 3,6; 8,4; 8,4)	70,5	4,14(1H; ddd; 3,6; 8,5; 8,5)	
CH-6	38,2	2,03-2,55(2H; m)	37,5	1,93-2,22 (2H, m)	
C-1	76,1	-	74,7	-	
CH-2	38,8	2,03-2,25 (2H,m)	36,8	1,93-2,22 (2H, m)	
COOH	177,0	-	175,6	-	
C-9'	168,7	-	167,3	-	
CH-8'	115,2	6,26 d (15,6)	113,8	6,30 (1H; d; 15,9)	
C-7'	147,1	7,56 d (16,2)	145,7	7,58 (1H; d; 15,9)	
C-1'	127,8	-	126,4	-	
C-2'	115,3	7,05 d (2,4)	113,8	7,04 (1H; d; 1,4)	
C-3'	149,6	-	145,3	-	
C-4'	146,8	-	148,1	-	
C-5'	116,5	6,78 d (7,8)	115,1	6,78 (1H; d; 15,9)	
C-6'	123,0	6,96 dd (8,4; 2,4)	121,6	6,94 (1H; dd (1,4; 8,0)	

3.3. Xác định IC_{50} của chất tinh khiết theo mô hình DPPH

Chứng dương là ascorbic acid (vitamin C). Đánh giá kết quả theo mục 2.2.4.

Khả năng chống oxy hóa của propyl gallat, protocatechuic acid, caffeic acid, astragalin, 5-O-caffeoylquinic acid được đánh giá thông qua giá trị IC_{50} được trình bày trong bảng 6.

Bảng 6. Phương trình phi tuyến tính và IC_{50} của các hợp chất phân lập được theo phương pháp DPPH

STT	Thành phần	Phương trình	IC_{50} (µg/ml)
1	vitamin C	$y = 0,5491x^2 + 8,6619x + 0,808$ $R^2 = 0,9993$	4,43
2	SI-1	$y = -0,1012x^2 + 4,5827x + 6,4546$ $R^2 = 0,9888$	13,57
3	SI-2	$y = -0,0492x^2 + 3,0465x + 16,115$ $R^2 = 0,996$	15,00
4	SI-4	$y = -0,021x^2 + 2,1729x + 18,627$ $R^2 = 0,9937$	17,63
5	SI-5	$y = -0,0002x^2 + 0,2105x + 8,2096$ $R^2 = 0,993$	256,51
6	SI-6	$y = -0,0275x^2 + 2,5879x + 9,2136$ $R^2 = 0,9439$	20,97

Dựa trên kết quả đo HCO của các chất tinh khiết phân lập và biểu đồ so sánh IC_{50} với chất đối chiếu vitamin C thì cả 5 chất phân lập được đều có tính oxy hóa lần lượt theo thứ tự SI-1 > SI-2 > SI-4 > SI-6 > SI-5, trong đó đáng chú ý là SI-1; SI-2 hoạt tính chống oxy hóa kém hơn khoảng 3 lần so với vitamin C (tính theo µg/ml); SI-4 hoạt tính chống oxy hóa kém hơn khoảng 4 và SI-6 hoạt tính chống oxy hóa kém hơn khoảng 5 lần so với vitamin C. SI-5 thể hiện hoạt tính IC_{50} rất yếu.

4. Kết luận

Dựa vào kết quả nghiên cứu, phân đoạn ethyl acetat (SI-C) có hoạt tính chống oxy hóa mạnh nhất ở nồng độ 62,5 µg/ml, từ phân đoạn này thì năm hợp chất đã được xác định cấu trúc với giá trị IC_{50} trên mô hình DPPH lần lượt là: **propyl gallat ($IC_{50} = 15,00$ µg/ml) > protocatechuic acid ($IC_{50} = 13,57$ µg/ml) > caffeic acid ($IC_{50} = 17,63$ µg/ml) > 5-O-caffeoyl quinic acid ($IC_{50} = 20,97$ µg/ml) > astragalin ($IC_{50} = 256,51$ µg/ml)** so với vitamin C ($IC_{50} = 4,43$ µg/ml). Lần đầu tiên cây Cà đắng được phân lập các hợp chất và xác định được IC_{50} trên mô hình DPPH. Kết quả nghiên cứu trên đã bổ sung thêm thông tin, góp phần nâng cao giá trị sử dụng và là tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo thực hiện trên loài này ở Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] J. S. Kaunda and Y. J. Zhang, "The genus solanum: an ethnopharmacological, phytochemical and biological properties review," *Natural products and bioprospecting*, vol. 9, no. 2, pp. 77-137, 2019.
- [2] T. Kumar, A. J. Bishwas, and P. K. Khare, "*Solanum diphyllum* L. (Solanaceae) A new record for Madhya Pradesh, India," *International Journal of Botany Studies*, vol. 6, no. 5, pp. 757-758, 2021.
- [3] T. B. T. Nguyen, "Research on *Solanum procumbens* L., (Solanaceae) as an anti-inflammatory drug and liver cirrhosis inhibitor," Doctoral thesis in Pharmacy, National Institute of Medicinal Materials, 2002.
- [4] N. T. Nguyen, "Chemical constituents and their α -glucosidase inhibitory activity of *Solanum procumbens* L.," *Science and Technology Development Journal - Natural Sciences*, vol. 5, no. 3, pp. 1326-1333, 2021.
- [5] H. B. Do, *Medicinal plants and medicinal animals in Vietnam*. Publishing House Science and Technics, Ha Noi, vol. 1, 2006.
- [6] V. C. Vo, *General botanical dictionary*. Publishing House Science and Technics, Ha Noi, vol. 2, 2004.
- [7] V. A. Nguyen, *Danang medicinal plants*. Da Nang Publishing House, 2020, p. 69.
- [8] S. H. Gao, Z. Z. Su, L. J. Yang, and Z. Y. Li, "Chemical Components From Stems of *Solanum nigrum* L. by LC-MS and NMR," *Chin. Tradit. Herb. Drugs*, vol. 52, no. 5, pp. 1263-1273, 2021.

-
- [9] J. Manosroi, A. Manosroi, and P. Sripalakit, "Extraction of Solasodine from Dry Fruits and Leaves of *Solanum laciniatum* Ait. and the Synthesis of 16-Dehydropregnenolone Acetate from Solasodine by Phase-Transfer Catalysis," *Gardner Acta Hort* 679, vol. 5, pp. 105- 111, 2004.
- [10] P. T. Pham, T. M. H. Lieu, V. H. T. Le, and T. N. Huynh, "Survey "bitter eggplant" (*Solanum incanum* L.) harvested in dak lak province with the antioxidant effects," *Vietnam Medical Journal*, vol. 1B, pp. 308-313, 2023.
- [11] S. Hul and P. Dy Phon, *Flore du Cambodge, DU Laos et Vietnam, Solanaceae. s.l.* Museum National d'Histoire Naturelle, vol. 35, pp. 33-39, 2014.
- [12] H. V. Nguyen, M. N. Le, H. B. Nguyen *et al.*, *Propyl Gallate*. Molbank, MDPI, Apr. 2021, pp. 1-9.
- [13] M. Mistriyani, S. Riyanto, A. Windarsih, A. Rohman *et al.*, "Antioxidant Activities and Identification of an Active Compound from Rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) Peel," *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 21, no. 2, pp. 1-9, 2020.
- [14] C. H. Jeong, H. R. Jeong, G. N. Choi *et al.*, "Neuroprotective and antioxydant effects of caffeic acid isolated from *Erigeron annuus* leaf," *Chinese Medicine*, vol. 6, no. 25, pp. 1-9, 2011.
- [15] L. Q. Ngo, T. D. Le, D. K. Vu *et al.*, "Three flavonoid compounds from leaves of *Cassia grandis* L.f.," *Can Tho University Journal of Science*, vol. 29, no. 1, pp. 111-116, 2013.
- [16] C. Wan, S. Li, L. Liu, C. Chen *et al.*, "Caffeoylquinic Acids from the Aerial Parts of *Chrysanthemum coronarium* L.," *Plants*, vol. 6, no. 1, pp. 1-7, 2017.