

## CÁC HỢP CHẤT STILBENOID TỪ LOÀI DÂY GẮM (*Gnetum montanum* Markgr.) Ở VIỆT NAM

Nguyễn Thị Việt Thanh<sup>1\*</sup>, Vũ Quốc Huy<sup>2</sup>, Lê Yến Nhi<sup>1</sup>, Trần Thị Ánh Tuyết<sup>1</sup>, Trần Minh Anh<sup>1</sup>,  
Hoàng Trần Như<sup>1</sup>, Nguyễn Khánh Linh<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Kim Phượng<sup>1</sup>, Nguyễn Tiến Thắng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội  
<sup>2</sup>Ban Kinh tế Trung ương

\*Tác giả liên hệ: thanh.nguyenthiviet@hust.edu.vn

Ngày nhận bài: 03.11.2023

Ngày chấp nhận đăng: 12.06.2024

### TÓM TẮT

Dây gắm (hay vương tôn) với tên khoa học là *Gnetum montanum* Markgr. thuộc họ Dây gắm (Gnetaceae). Theo y học cổ truyền, loài này có tác dụng khu phong, trừ thấp, hoạt huyết, tiêu viêm và được sử dụng trong các bài thuốc chữa thấp khớp, đau nhức xương, điều trị gout. Ở Việt Nam đã có các chế phẩm cao từ cây gắm điều trị bệnh khớp và gout. Với mục tiêu phân lập các hợp chất từ loài dây gắm ở Việt Nam, chúng tôi đã sử dụng phương pháp chiết xuất với các dung môi có độ phân cực tăng dần và sử dụng các phương pháp sắc ký hiện đại như sắc ký lớp mỏng (TLC), sắc ký cột (CC), sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) điều chế. Kết quả cho thấy từ dịch chiết methanol của thân dây gắm, 4 hợp chất có khung stilbene: gnetifolin E (1), gnetifolin K (2), isorhapontin (3), *trans*-pinosylvin (4) đã được chiết xuất và phân lập. Cấu trúc của chúng được xác định bằng các phương pháp phổ hiện đại ESI-MS, 1D-NMR và 2D-NMR kết hợp so sánh với các dữ liệu phổ đã công bố.

Từ khóa: *Gnetum montanum* Markgr., phân lập, chiết xuất, NMR

### Stilbenoids extracted from *Gnetum montanum* Markgr. in Vietnam

### ABSTRACT

*Gnetum montanum* Markgr. belongs to the Gnetaceae family. According to traditional medicine, this species has the effect of preventing leprosy, eliminating rheumatism, activating blood, and eliminating inflammation, and has been used in remedies for rheumatism, bone pain, and gout treatment. In Vietnam, there are various commercial products to treat arthritis and gout. With the goal of isolating compounds from this species in Vietnam, we used extraction methods with increasing polar solvents and modern chromatography methods such as thin-layer chromatography (TLC), column chromatography (CC), high-performance liquid chromatography (HPLC). As a result, from the methanol extract of the *G. montanum* stem, four stilbenes gnetifolin E (1), gnetifolin K (2), isorhapontin (3), and *trans*-pinosylvin (4) were extracted and isolated. Their structures were determined by ESI-MS, 1D-NMR, and 2D-NMR combined with comparison with published spectral data.

Keywords: *Gnetum montanum* Markgr., stilbenoids, extraction and isolation, structure.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chi dây gắm (*Gnetum*) là một chi duy nhất trong họ Dây gắm (Gnetaceae) và bộ Dây gắm (Gnetales), chứa khoảng 30-35 loài thực vật hạt trần. Chúng thường là cây nhiệt đới, cây bụi và dây leo có thể được tìm thấy với số lượng lớn ở châu Phi, Nam Mỹ và Đông Nam Á. Ở Việt Nam, chi *Gnetum* có khoảng 6 loài (Nguyễn Tiến Bán, 2003). Các công trình nghiên cứu trước đây cho thấy thành phần của các loài

trong chi *Gnetum* đã được nghiên cứu, cho thấy rằng chúng rất giàu stilbenoid, oligo stilbenoid, alkaloid và flavonoid. Nhiều dẫn xuất stilbene, đại diện là resveratrol, rhapontigenin, isorhapontigenin đã được phân lập từ chi *Gnetum*. Các dẫn xuất stilbenoid phổ biến đã có mặt ở nhiều loài trong chi *Gnetum*. Cho đến nay, có rất nhiều hợp chất có khung stilbene khác nhau đã được phân lập, đó là khung gnetifolin A, gnetifolin C, gnetifolin D, gnetifolin E, gnetifolin F, gnetifolin P, revastrol,



### 2.3. Tách chiết và phân lập

Bột thân khô của *G. montanum* (12kg) được chiết bằng MeOH (3 × 15L) sử dụng máy siêu âm để thu được 600g dịch chiết. Dịch chiết MeOH được hoà trong nước và được chiết lần lượt bằng dichloromethane, ethyl acetate (EtOAc) để thu được các phân đoạn dịch chiết CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (GMD), EtOAc (GME) và nước (GMW). GMW được sắc ký trên cột Diaion HP-20, rửa giải bằng nước để loại bỏ đường, muối sau đó tăng nồng độ methanol trong nước (25, 50, 75 và 100%) thu được 4 phân đoạn lần lượt GMW1-GMW4.

Ba phân đoạn GMW1 đến GMW3 được gộp lại rồi phân tách trên cột silica gel, rửa giải bằng hệ dung môi CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH gradient với tỷ lệ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH 40/1 (v/v) đến 1/1 (v/v) thu được 4 phân đoạn tương ứng từ GM3A đến GM3D. Phân đoạn GM3C và GM3D được gộp lại và tiếp tục được phân tách trên cột sắc ký silica gel và sau đó rửa giải bằng CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH với hệ dung môi CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH gradient với tỷ lệ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH 40/1 (v/v) đến 1/1 (v/v) thu được ba phân đoạn GM6A đến GM6C. GM6A được phân tách trên sắc ký cột pha đảo, rửa giải bằng axeton/nước (1/4) thu được 3 phân đoạn GM9A, GM9B, GM9C. Phân đoạn GM9C được sắc ký trên Sephadex LH20 được rửa giải bằng dung môi MeOH/nước (1:1) để thu được 2 phân đoạn GM10C và GM10D. Từ phân đoạn GM10D, bằng việc sử dụng HPLC với hệ dung môi MeOH (40%) với thời gian lưu 32 phút thu được hợp chất 3 (173mg). Phân đoạn GM9B được sắc ký trên Sephadex LH20 được rửa giải bằng dung môi MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1) (v/v) thu được 2 phân đoạn GM11A và GM11B. Phân đoạn GM11B được chạy HPLC với hệ dung môi MeOH (40%) với thời gian lưu 28 phút thu được hợp chất 1 (58,2mg). Phân đoạn GM6C được phân tách trên sắc ký cột pha đảo, rửa giải bằng dung môi axeton/nước (1:4) thu được 2 phân đoạn phụ GM14B và GM14C. Phân đoạn GM14C được sắc ký trên Sephadex LH20 được rửa giải bằng dung môi MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1) để thu được 2 phân đoạn GM16C và GM16D. Hợp chất 2 (57,9mg) thu được từ quá trình chạy HPLC phân đoạn GM16D với hệ dung môi acetonitril 13%, thời gian lưu 43 phút.

Phân đoạn GMD được đưa lên cột sắc ký silica gel và rửa giải bằng hệ dung môi gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100/1 đến 15/1 (v/v) để thu được các phân đoạn tương ứng từ GM2A đến GM2D. Phân đoạn GM2B và GM2C được gộp lại và chạy sắc ký cột silicagel và rửa giải bằng dung môi gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100/1 đến 1/1(v/v) thu được 5 phân đoạn GM4A đến GM4E. Phân đoạn GM4A được sắc ký cột và rửa giải bằng n-hexan/axeton (2/1) thu được bốn phân đoạn phụ GM21A đến GM21G. Phân đoạn GM21A được phân tách trên cột silica gel pha đảo, rửa giải bằng dung môi MeOH/nước (1:1) để thu được 3 phân đoạn GM22B -GM22D. Phân đoạn GM22C được sắc ký trên cột HPLC, rửa giải bằng dung môi acetonitril 48% thu được hợp chất 4 với thời gian lưu 46 phút (17,6mg).

Gnetifolin E (1): Chất rắn màu vàng, HR-MS: *m/z* 419,1346 [M-H]<sup>-</sup>, 455,1118 [M+Cl]<sup>-</sup>, khối lượng được tính toán cho [C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>9</sub>]<sup>-</sup>: 419,1348, [C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>Cl]<sup>-</sup>: 455,1114.

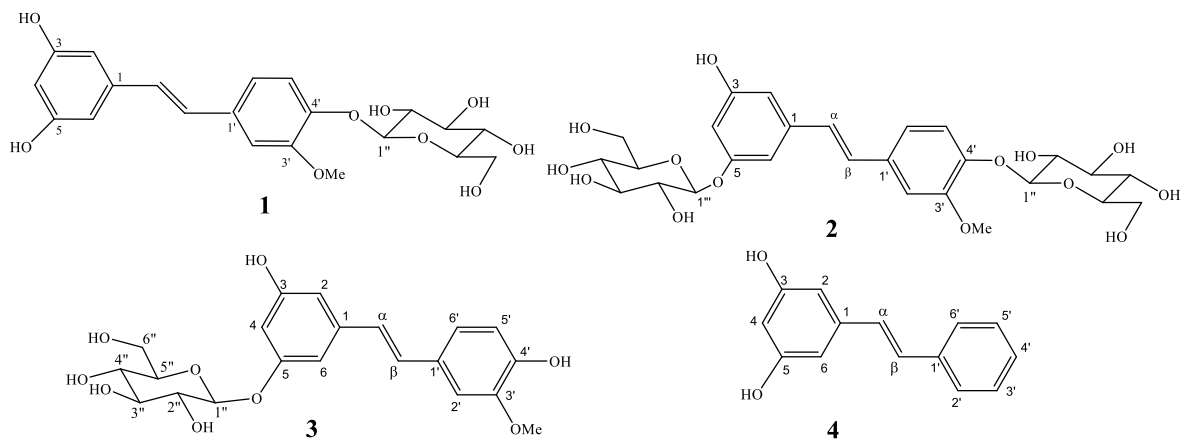
<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CD<sub>3</sub>OD) và <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) (Bảng 1).

Gnetifolin K (2): Chất rắn màu nâu, HR-MS: *m/z* 583,6800 [M+H]<sup>+</sup>, 605,1844 [M+Na]<sup>+</sup>, 600,2294 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, khối lượng được tính toán cho [C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>O<sub>14</sub>]<sup>+</sup>: 583,2021, [C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>14</sub>Na]<sup>+</sup>: 605,1841, [C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>14</sub>Na]<sup>+</sup>: 600,2287.

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CD<sub>3</sub>OD) và <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) (Bảng 1).

Isorhapontin (Isorhapontigenin 3-(β-D-Glucopyranoside)) (3): chất rắn màu vàng nhạt, HR-MS: *m/z* [M+Cl]<sup>-</sup> 455,1112, [M-H]<sup>-</sup> 419,5100, khối lượng được tính toán cho [C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>Cl]<sup>-</sup>: 455,1114, [C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>9</sub>]<sup>-</sup>: 419,1348.

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ<sub>H</sub> 7,13 (1H, d, *J* = 1,8Hz, H-2); 7,03 (1H, d, *J* = 16,2Hz, H-α); 6,99 (1H, dd, *J* = 8,3Hz, 1,8 H-6'); 6,89 (1H, d, *J* = 16,1Hz, H-β); 6,82 (1H, dd, *J* = 2,4 1,8Hz, H-6); 6,79 (1H, d, *J* = 8,3Hz, H-5'); 6,65 (1H, t, *J* = 1,8Hz, H-2); 6,48 (dd, *J* = 2,4 1,8Hz, H-4); 3,92 (s, 3'-OMe); 5-O-β-D-Glucose: 4,92 (d, *J* = 7,2Hz, H-1''); 3,95 (1H, d, *J* = 12,0 2,4Hz, 3,74 (dd, *J* = 12,0 2,4Hz, H-6''); 3,50 (1H, m, H-4''); 3,49 (1H, m, H-5''); 3,48 (1H, m, H-2''); 3,41 (1H, m, H-3'').



Hình 1. Các chất được phân lập từ loài dây gắm *Gnetum montanum* Markgr.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{C}}$  160,4 (C-5); 159,6 (C-3); 149,1 (C-3'); 147,7 (C-4'); 141,3 (C-1); 130,9 (C-1'); 130,2 (C- $\beta$ ); 126,9 (C- $\alpha$ ); 121,4 (C-6'); 116,3 (C-5'); 110,6 (C-2'); 108,4 (C-2); 107,1 (C-6); 104,2 (C-4); 56,5 (3'- $\text{OCH}_3$ ); 5- O-  $\beta$ -D-Glucose: 102,4 (C-1''); 8,2 (C-5''); 78,0 (C-3''); 75,0 (C-2''); 71,5 (C-4''); 62,6 (C-6'').

*Trans*-pinosylvin (4): chất rắn màu vàng nhạt, HR-MS:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  213,0910, khối lượng được tính cho  $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$ : 213,0910.

$^1\text{H-NMR}$  (600MHz, MeOD):  $\delta_{\text{H}}$  7,50 (2H, d,  $J = 8,4\text{Hz}$ , H-2', H-6'); 7,33 (2H, t,  $J = 7,8\text{Hz}$ , H-3', H-5'); 7,23 (1H, t,  $J = 7,2\text{Hz}$ , H-4'); 7,0 (1H, d,  $J = 16,2\text{Hz}$ , H- $\beta$ ); 6,98 (1H, d,  $J = 16,2\text{Hz}$ , H- $\alpha$ ); 6,54 (2H, d,  $J = 2,4\text{Hz}$ , H-2, H-6); 6,26 (1H, t,  $J = 1,8\text{Hz}$ , H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz, MeOD):  $\delta_{\text{C}}$  159,6 (C-3, C-5); 140,8 (C-1'); 138,7 (C-1); 129,8 (C- $\beta$ ); 129,6 (C-2', C-6'); 129,5 (C-4'); 128,5 (C- $\alpha$ ); 127,4 (C-3', C-5'); 106,2 (C-2, C-6); 103,2 (C-4)

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Gnetifolin E (1)

Hợp chất 1 thu được từ dịch nước có dạng tinh thể màu vàng. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của hợp chất 1 xuất hiện tín hiệu của 2 proton thơm tại  $\delta_{\text{H}}$  6,51 (d,  $J = 1,8\text{Hz}$ ) và  $\delta_{\text{H}}$  6,22 (t,  $J = 1,8\text{Hz}$ ) đặc trưng cho vòng benzen 3 nhóm thế và đối xứng ở vị trí 3,5; ba proton thơm tại  $\delta_{\text{H}}$  7,17 (d,  $J = 1,8\text{Hz}$ ),

$\delta_{\text{H}}$  7,14 (d,  $J = 7,8\text{Hz}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  7,06 (dd,  $J = 1,8\text{Hz}$ ,  $J = 7,8\text{Hz}$ ) đặc trưng cho vòng benzen thế 1,3 và 4; tín hiệu của hai proton olefin đặc trưng cho liên kết đôi có cấu hình E tại  $\delta_{\text{H}}$  6,90 (d,  $J = 16,2\text{Hz}$ ) và  $\delta_{\text{H}}$  7,00 (d,  $J = 16,2\text{Hz}$ ); một proton anome tại  $\delta_{\text{H}}$  4,93 (d,  $J = 7,2\text{Hz}$ ) đặc trưng cho một phân tử đường và proton methoxy 3,91 (s).

Dữ liệu phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  cho biết tín hiệu của 21 nguyên tử carbon gợi ý sự có mặt của hai vòng thơm, một liên kết đôi và một phân tử đường. Như vậy phổ proton  $^1\text{H-NMR}$  và  $^{13}\text{C-NMR}$  gợi ý đây là hợp chất có khung stilbene có liên kết với 1 phân tử đường.

Ngoài ra, tương tác trên phổ 2 chiều HMBC cho phép khẳng định vị trí của các nhóm trong phân tử, cụ thể, tương tác giữa H-5' ( $\delta_{\text{H}}$  7,14) và C-4' ( $\delta_{\text{C}}$  147,6), tương tác H-6' ( $\delta_{\text{H}}$  7,06) và C-4' ( $\delta_{\text{C}}$  147,6)/C-5' ( $\delta_{\text{C}}$  117,9)/C- $\beta$  ( $\delta_{\text{C}}$  129,1), tương tác H-2' ( $\delta_{\text{H}}$  7,17) và C- $\beta$  ( $\delta_{\text{C}}$  129,1), cho phép xác định vị trí C-5', C-6' ( $\delta_{\text{C}}$  120,9) và C-2' ( $\delta_{\text{C}}$  111,2). Tương tác HMBC giữa H- $\beta$  ( $\delta_{\text{H}}$  7,00) và C-6'/C-2', giữa H- $\alpha$  ( $\delta_{\text{H}}$  6,90) và C-2 ( $\delta_{\text{C}}$  106,0)/C-6 cho phép xác định vị trí và độ chuyển dịch hoá học của C- $\beta$ , C- $\alpha$ . Vị trí của các nhóm thế còn lại cũng được khẳng định dựa trên các tương tác HMBC như tương tác giữa MeO ( $\delta_{\text{H}}$  3,91) với C3' ( $\delta_{\text{C}}$  150,9) khẳng định vị trí của nhóm MeO ở vị trí C-3'. Tương tác giữa H-1'' ( $\delta_{\text{H}}$  4,93) và C-4' ( $\delta_{\text{C}}$  147,6) khẳng định phân tử đường được gắn vào vị trí C-4'. Dữ liệu phổ của hợp chất 1 và hợp chất gnetifolin E trong tài liệu tham khảo cho thấy hoàn toàn tương tự (Lê

Thị Hồng Nhung & cs., 2022). Thêm vào đó phổ HR-MS xuất hiện pic ion phân tử HR-MS:  $m/z$  419,1348  $[M-H]^-$ , 455,1114  $[M+Cl]^-$  tương ứng với CTPT  $C_{21}H_{24}O_9$ . Như vậy, cấu trúc của hợp chất 1 được khẳng định là gnetifolin E.

### 3.2. Gnetifolin K (2)

Hợp chất 2 có dạng chất rắn dạng bột màu nâu. Phổ  $^1H$ -NMR của hợp chất 2 xuất hiện tín hiệu của 3 proton thơm có tương tác meta tại  $\delta_H$  6,50 (1H, dd,  $J = 2,4$  1,8Hz), và 6,67 (1H, br s) và 6,84 (br s), ba proton thơm thuộc hệ ABX tại  $\delta_H$  7,18 (1H, br s), 7,14 (1H, d,  $J = 8,4$ Hz) và 7,07 (1H, d,  $J = 8,4$  Hz), hai proton olefin của liên kết đôi có cấu hình E tại  $\delta_H$  6,96 (1H, d,  $J = 16,2$ Hz) và 7,05 (1H, d,  $J = 16,2$ Hz), hai proton anome tại  $\delta_H$  4,93 (1H, d,  $J = 7,2$ Hz) của 2 đơn vị đường và một nhóm methoxy tại  $\delta_H$  3,90 (3H, s). Phổ  $^{13}C$ -NMR và HSQC của 3 cho biết tín hiệu của 27 nguyên tử carbon bao gồm 6 carbon không liên kết trực tiếp với hydro, 18 methine, 2 methylene và 1 carbon methoxy. Phân tích số liệu phổ NMR cho thấy hợp chất này tương tự với 1, nhưng có thêm 1 đơn vị đường. Vị trí của phân tử đường này và các vị trí của các nhóm trong phân tử được khẳng định dựa trên tương tác trên phổ HMBC. Cụ thể tương tác của H-1''' ( $\delta_H$  4,93,  $J = 7,2$ Hz) với C-5 ( $\delta_C$  160,4) cho phép khẳng định phân tử đường này gắn với C-5. Vị trí của các nhóm thế còn lại cũng được khẳng định dựa trên các tương tác HMBC hoàn toàn tương tự như hợp chất 1. Ví dụ tương tác MeO ( $\delta_H$  4,93) và C-3' ( $\delta_C$  150,9) khẳng định vị trí của nhóm MeO. Tương tác giữa H-1'' ( $\delta_H$  4,93) và C-4' ( $\delta_C$  147,6) khẳng định phân tử đường được gắn vào vị trí C-4' (147,7). Dữ liệu phổ của hợp chất 2 và hợp chất gnetifolin K trong tài liệu tham khảo cho thấy hoàn toàn tương tự (Wang & cs., 2008). Thêm vào đó phổ HR-MS xuất hiện pic ion giả phân tử tại  $m/z$  583,2021 $[M+H]^+$ , 605,1841  $[M+Na]^+$  tương ứng với hợp chất có cấu trúc phân tử  $C_{27}H_{34}O_{14}$ . Như vậy từ dữ liệu phổ trên kết hợp với sự so sánh dữ liệu phổ của hợp chất gnetifolin K cho phép xác định hợp chất 2 là gnetifolin K.

### 3.3. Isorhapontin (3)

Hợp chất 3 thu được dưới dạng chất rắn màu vàng nhạt. Số liệu phổ  $^1H$ -NMR và phổ  $^{13}C$ -NMR của hợp chất 3 và của hợp chất 2 tương tự nhau, trong đó hợp chất 3 ít hơn hợp chất 2 một phân tử đường. Cụ thể: phân tử hợp chất 3 cũng xuất hiện tín hiệu của 3 proton thơm có tương tác meta tại  $\delta_H$  6,48 (1H, dd,  $J = 2,4$  1,8Hz), 6,50 (1H, t  $J = 1,8$ ) và 6,82 (1H, dd 2,4 1,8), ba proton thơm thuộc hệ ABX tại  $\delta_H$  7,13 (1H, d, 1,8Hz), 6,79 (1H, d,  $J = 8,4$ Hz) và 6,99 (1H, dd,  $J = 8,4$  1,8Hz), hai proton olefin của liên kết đôi có cấu hình E tại  $\delta_H$  7,03 (1H, d,  $J = 16,2$ Hz) và 6,89 (1H, d,  $J = 16,2$ Hz), 1 proton anome tại  $\delta_H$  4,92 (1H, d,  $J = 7,2$ Hz) của 1 đơn vị đường và một nhóm methoxy tại  $\delta_H$  3,90 (3H, s). Phổ  $^{13}C$ -NMR và của 3 cho biết tín hiệu của 21 nguyên tử carbon gợi ý sự có mặt của hai vòng thơm, một liên kết đôi và một phân tử đường. Tương tự như hợp chất 2, Phổ HSQC và HMBC đã khẳng định vị trí của phân tử đường và vị trí các nhóm chức trong phân tử. Thêm vào đó phổ HR-MS xuất hiện pic ion giả phân tử tại  $m/z$  583,2021 $[M+H]^+$ , 605,1841  $[M+Na]^+$  tương ứng với hợp chất có cấu trúc phân tử  $C_{27}H_{34}O_{14}$ . Như vậy, từ dữ liệu phổ trên kết hợp với sự so sánh dữ liệu phổ của hợp chất isorhapontin trong tài liệu tham khảo (Wang & cs., 2008) cho phép xác định hợp chất 3 là isorhapontin.

### 3.4. Trans-pinosylvin (4)

Hợp chất 4 thu được dưới dạng chất rắn màu vàng nhạt. Số liệu phổ  $^1H$ -NMR và phổ  $^{13}C$ -NMR của hợp chất 4 cho thấy hợp chất 4 có cấu trúc tương tự như hợp chất 3, nhưng ít hơn 1 phân tử đường. Trên phổ  $^1H$ -NMR phân tử hợp chất 4 cũng xuất hiện tín hiệu của 3 proton thơm có tương tác meta đối xứng tại 6,54 (2H, d,  $J = 2,4$ Hz), 6,26 (1H, t,  $J = 1,8$ Hz), 5 proton thơm trong đó có 2 cặp proton ở vị trí đối xứng tại  $\delta_H$  7,50 (2H, d,  $J = 8,4$ Hz); 7,33 (2H, t,  $J = 7,8$ Hz); 7,23 (1H, t,  $J = 7,2$ Hz), hai proton olefin của liên kết đôi có cấu hình E tại 7,00 (1H, d,  $J = 16,2$ Hz, H- $\beta$ ); 6,98 (1H, d,  $J = 16,2$ Hz, H- $\alpha$ ). Phổ  $^{13}C$ -NMR và của 4 cho biết tín hiệu của 14 nguyên tử carbon gợi ý sự có mặt của hai vòng thơm, một liên kết đôi. Dữ liệu

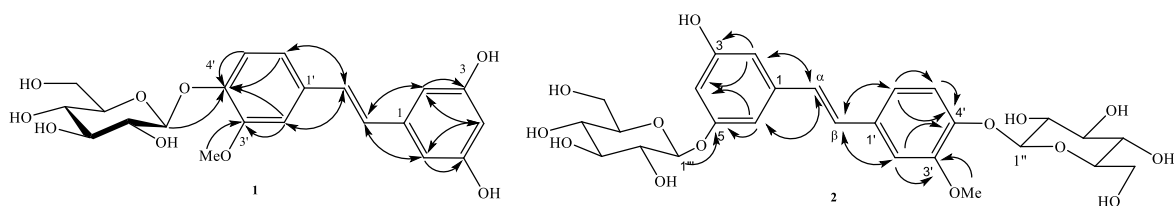
phổ  $^1\text{H-NMR}$  và phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  của hợp chất 4 và hợp chất *trans*-pinosylvin cho thấy hoàn toàn tương đồng (Jan & cs., 2010). Ngoài ra phổ HR-MS xuất hiện pic ion giả phân tử tại HR-MS:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  213,0910, tương ứng với hợp chất có

cấu trúc phân tử  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2$ . Như vậy, từ dữ liệu phổ trên kết hợp với sự so sánh dữ liệu phổ của hợp chất *trans*-pinosylvin trong tài liệu tham khảo cho phép xác định hợp chất 4 là *trans*-pinosylvin.

**Bảng 1. Dữ liệu NMR của hợp chất 1, 2 và hợp chất tham khảo**

No		Chất 1		No		Chất 2	
C	$\# \delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{a,b}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{a,c}}$ (J, Hz)		$\omega_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{a,b}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{a,c}}$ (J, Hz)
				1	147,7	141,0	-
Aglycone				2	108,7	107,3	6,84 (brs)
1	140,9	140,9	-	3	159,9	159,5	-
2, 6	106,0	106,0	6,51 (d, 1,8)	4	104,6	104,5	6,50 (dd, 2,4 1,8)
3, 5	159,5	159,6	-	5	160,4	160,4	-
4	103,0	103,0	6,22 (t, 1,8)	6	107,2	108,6	6,67 (brs)
$\alpha$	128,9	128,9	6,90 (d, 16,2)	$\alpha$	128,6	128,5	6,96 (d, 16,2)
$\beta$	129,1	129,1	7,00 (d, 16,2)	$\beta$	129,6	129,7	7,05 (d, 16,2)
1'	134,0	134,0	-	1'	133,9	133,9	-
2'	111,2	111,2	7,17 (d, 1,8)	2'	121,1	111,4	7,18 (brs)
3'	150,6	150,9	-	3'	150,9	150,9	-
4'	147,6	147,6	-	4'	147,7	147,7	-
5'	117,9	117,9	7,14 (d, 7,8)	5'	117,9	117,9	7,14 (d, 8,4)
6'	120,9	120,9	7,06 (dd, 1,8, 7,8)	6'	111,4	121,1	7,07 (d, 8,4)
3'-OMe	56,4	56,7	3,91 (s)	O-CH <sub>3</sub>	56,8	56,8	3,92(s)
4'-O- $\beta$ -D-Glucose							
1''	102,6	102,6	4,93 (d, 7,2)		102,4	102,6	4,93 (d, 7,2)
2''	74,9	74,9	3,53 (m)		74,9	74,9	3,50 (m)
3''	78,1	78,1	3,44 (m)		77,8	77,8	3,50 (m)
4''	71,3	71,3	3,43 (m)		71,4	71,3	3,35 (m)
5''	77,8	77,8	3,50 (m)		78,0	78,0	3,42 (m)
6''	62,5	62,5	3,95 (d, 12 2,4) 3,73 (m)		62,6	62,5	3,90 (d, 12,0 2,4) 3,71 (m)
5- O- $\beta$ -D-Glucose							
1'''					102,3	102,3	4,93 (d, 7,2)
2'''					74,8	74,9	3,53 (m)
3'''					77,9	78,1	3,53 (m)
4'''					71,3	71,4	3,38 (m)
5'''					78,1	78,2	3,43 (m)
6'''					62,5	62,5	3,95 (d, 12,0 2,4) 3,73 (m)

Ghi chú: <sup>a</sup>đo trong  $\text{CD}_3\text{OD}$ , <sup>b</sup>150MHz, <sup>c</sup>600MHz,  $\# \delta_{\text{C}}$  của Gnetifolin E (Lê Thị Hồng Nhung & cs., 2022) đo trong  $\text{CD}_3\text{OD}$ ; <sup>a</sup>đo trong  $\text{CD}_3\text{OD}$ , <sup>b</sup>150MHz, <sup>c</sup>600MHz,  $\omega_{\text{C}}$  của Gnetifolin K (Li-Qin W. & cs., 2008) đo trong  $\text{CD}_3\text{OD}$ .



Hình 2. Các tương tác chính trên phổ HMBC của hợp chất 1 và 2

Các hợp chất được phân lập từ loài dây gắm *G. montanum* của Việt Nam trùng khớp với các kết quả nghiên cứu của loài này tại nước ngoài (Wang & cs., 2008). Điều đó khẳng định lớp chất stilbene là lớp chất chính có mặt trong loài.

#### 4. KẾT LUẬN

Như vậy, từ thân loài dây gắm, bằng các phương pháp chiết xuất, phân lập hiện đại, 4 hợp chất genitifolin E (1), genitifolin K (2), isorhapontin (3) và *trans*-pinosylvin (4) đã được tinh chế và xác định cấu trúc. Kết quả này tạo cơ sở cho các nghiên cứu ứng dụng tiếp theo nhằm sử dụng các cao chiết và hợp chất từ loài này trong dược liệu.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.01-2020.23

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Chun-Suo Y., Mao L., Xin L. & Ying-Hong W. (2005). Stilbene derivatives from *Gnetum cleistostachyum*. Journal of Asian Natural Products Research. 7(2): 131-137.
- Đỗ Tất Lợi (2004). Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam. Nhà xuất bản Y học. tr. 662.
- Ibrahim I., Toshiyuki T., Zulfiqar A., Munekazu I., Miyuki F., Ken-ichi N., Yoshiaki S., Jin M., Dedy D., Nobuyasu M. & Makoto U. (2003). Six Flavonostilbenes from *Gnetum afiricanum* and *Gnetum gnemon*. Heterocycles. 60: 159-166.
- Kaisheng H., Rong-Li L., Yinghong W. & Lin M. (2001). Three New Stilbene Trimers from the Lianas of *Gnetum hainanense*. Planta medica. 67: 61-64.
- Ka-Wing C., Mingfu W., Feng C. & Chi-Tang H. (2008). Oligostilbenes from *Gnetum* Species and Anticarcinogenic and Antiinflammatory Activities of Oligostilbenes. ACS Symposium Series. 987: 36-58.
- Li-Qin W., You-Xing Z., Jiang M., Ai-Qun J. & Jun Zhou (2008). Stilbene derivatives from *Gnetum montanum* Markgr. f. megalocarpum Markgr. Helvetica Chimica Acta. 91: 159-164.
- Lin M., Li J. B., Li S. Z., Yu D. Q. & Liang X. T. (1992). A dimeric stilbene from *Gnetum parvifolium*. Phytochemistry. 31: 633-638.
- Lê Hữu Thọ, Phạm Công Trình, Nguyễn Xuân Hải, Đỗ Văn Nhật Trường & Nguyễn Thị Thanh Mai (2019). Các hợp chất alkaloid từ lá Bép, *Gnetum gnemon* L. Vietnam Journal of Chemistry. 57(4e3,4): 95-99.
- Lê Thị Hồng Nhung, Nguyễn Thế Hữu, Nguyễn Thị Hoàng Anh & Ngô Anh Bằng (2022). Phân lập và xác định cấu trúc một số hợp chất stilbenoid từ loài dây gắm cộng (*Gnetum latifolium*). Tạp chí Khoa học công nghệ, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội. 58(2): 118-121.
- Nguyễn Tiến Bản (2003). Danh lục các loài thực vật Việt Nam. Nhà xuất bản Nông nghiệp. Quyển II, tr. 284.
- Nguyễn Bá Anh, Triệu Huy Diệt, Hoàng Việt Dũng, Nguyễn Xuân Nhiệm (2014). Phân lập và xác định cấu trúc 2 hợp chất stilbenoid từ loài dây gắm (*Gnetum latifolium* Blume, họ Gnetaceae). Tạp chí Dược học. 459(54): 44-48.
- Saisin S, Tip-pyang S & Phuwapraisirisan P (2009). A new antioxidant flavonoid from the Lianas of *Gnetum macrostachyum*. Nat Prod Res. 23(16): 1472-7.
- Sakagami Y., Sawabe A., Komemushi S., All Z., Tanaka T., Iliya I. & Iinuma M. (2007). Antibacterial activity of stilbene oligomers against vancomycin-resistant Enterococci (VRE) and methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) and their synergism with antibiotics. Biocontrol Sci. 12(1):7-14.
- Šmidrkal, Jan; Harmatha, Juraj; Buděšínský, Miloš; Voká, Karel; Zídek, Zdeněk; Kmoníková, Eva; Merkl, Roman & Filip, Vladimír (2010). Modified approach for preparing (E)-stilbenes related to resveratrol, and evaluation of their potential immunobiological effects. Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 75(2): 175-186.