

DOI:10.22144/ctujos.2023.229

KHẢO SÁT THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA RỄ DỪA (*Cocos nucifera* L.)

Lê Thanh Phước* và Phan Văn Thắng

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): ltphuoc@ctu.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 26/07/2023

Sửa bài (Revised): 16/08/2023

Duyệt đăng (Accepted): 18/08/2023

Title: Investigate the chemical constituent of *Cocos nucifera* L.

Author(s): Le Thanh Phuoc* and Phan Van Thang

Affiliation(s): Can Tho University

TÓM TẮT

Rễ dừa (*Cocos nucifera* L.) thu hái ở quận Cái Răng, thành phố Cần Thơ, qua quá trình sắc ký cột đã cô lập và nhận danh 6 hợp chất: daucosterol, β -sitosterol, *p*-hydroxybenzoic acid, ethyl protocatechuate, diosgenin và *trans*-resveratrol từ cao ethyl acetate. Cấu trúc hóa học của các hợp chất được xác định dựa vào việc phân tích các dữ liệu phổ HR-ESI-MS, 1D- và 2D-NMR cũng như so sánh với các dữ liệu phổ từ các nghiên cứu đã công bố.

Từ khoá: *Cocos nucifera*, diosgenin, ethyl protocatechuate, *p*-hydroxybenzoic acid, rễ, *trans*-resveratrol

ABSTRACT

From the roots of *Cocos nucifera* L. collected in Cai Rang district, Can Tho city, through column chromatography, 6 compounds were isolated and identified: daucosterol, β -sitosterol, *p*-hydroxybenzoic acid, ethyl protocatechuate, diosgenin, and *trans*-resveratrol from the ethyl acetate extract. The chemical structures of the compounds were determined based on analysis of HR-ESI-MS, 1D- and 2D-NMR spectral data as well as comparison with published spectral data from previous studies.

Keywords: *Cocos nucifera*, diosgenin, ethyl protocatechuate, *p*-hydroxybenzoic acid, root, *trans*-resveratrol

1. GIỚI THIỆU

Việt Nam là quốc gia nằm trong khu vực nhiệt đới gió mùa được thiên nhiên ưu ái ban tặng cho dãy thực vật phong phú và đa dạng. Thực vật không chỉ là nguồn cung cấp dinh dưỡng cho con người mà còn được sử dụng trong lĩnh vực y học, dược học. Vì vậy, việc nghiên cứu phát triển dược phẩm mới từ những nguồn nguyên liệu thiên nhiên vẫn đang đóng góp mạnh mẽ vào các lĩnh vực điều trị bao gồm chống ung thư, chống nhiễm khuẩn, chống viêm và các bệnh về thần kinh.

Dừa (*Cocos nucifera* L.) là một loài thực vật thân gỗ, thuộc họ cau (*Arecaceae*), là loài duy nhất còn sống thuộc chi *Cocos*. Dừa có mặt khắp nơi tại các vùng nhiệt đới ven biển và là một biểu tượng văn

hóa nhiệt đới (Bích và ctv., 2006). Dừa cung cấp thực phẩm, nhiên liệu, mỹ phẩm, thuốc dân gian, vật liệu xây dựng, cùng nhiều công dụng khác. Theo kinh nghiệm dân gian và y học cổ truyền, nước dừa là nguồn dược liệu quan trọng để chữa nhiều bệnh như: sốt nóng, sôi, tiêu chảy, kiết lỵ, đau dạ dày; cùi dừa chữa đau vùng thượng vị hoặc ép dầu dừa chữa bóng, mụn nhọt; sọ dừa chữa chảy máu cam, chóng nôn; xơ dừa chữa gân xương đau nhức, viêm xoang; phần rễ dừa nổi trên mặt đất chữa chứng chảy máu, kinh nguyệt không đều, kiết lỵ, viêm gan (Bích và ctv., 2006; Hộ, 1999; Phước & Hà, 2011).

Đã có nhiều tài liệu nghiên cứu về thành phần hóa học từ các bộ phận của dừa đã được công bố, trong đó các nhóm hợp chất đã được phân lập gồm steroid, phenolic, flavonoid, tannin,... (Lima et al.,

2015; Padumadasa et al., 2016; Valadez-Carmona et al., 2016); tuy nhiên, có rất ít bài báo công bố về thành phần hóa học của rễ dừa (Lima et al., 2015; Uy et al., 2019). Do đó, nhằm góp phần cung cấp thêm những thông tin về thành phần hóa học của loài và nâng cao giá trị của cây dừa, việc tiến hành nghiên cứu đề tài “Khảo sát thành phần hóa học của rễ dừa (*Cocos nucifera* L.)” là rất cần thiết, phù hợp với những đòi hỏi của thực tiễn hiện nay (Phước & Hào, 2011).

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên vật liệu

Rễ dừa (*Cocos nucifera* L.) được thu hái vào tháng 9/2022, tại địa bàn quận Cái Răng, thành phố Cần Thơ, sau đó được rửa sạch, để ráo, làm khô trong bóng râm khoảng 18 ngày. Rễ dừa sau khi làm khô được xay thành bột mịn với độ ẩm trung bình là 8,5%, đây là nguyên liệu chính dùng trong nghiên cứu.

Mẫu được định danh khoa học là phần rễ dừa của *Cocos nucifera* L. bởi TS. Nguyễn Thị Kim Huệ, Bộ môn Sinh học, Khoa Khoa học Tự nhiên, Đại học Cần Thơ.

2.2. Hóa chất và thiết bị

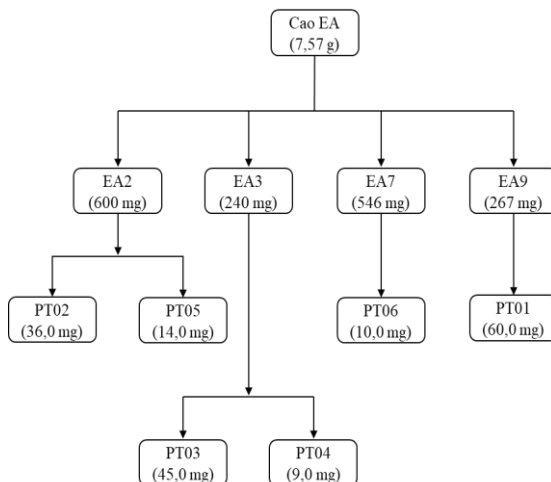
Hóa chất sử dụng cho nghiên cứu này gồm có: petroleum ether, dichloromethane, ethyl acetate, ethanol (Chemsol, Việt Nam); silica gel cỡ 60 (Merck, Đức) dùng cho sắc ký cột; TLC F₂₅₄ (Merck) sử dụng cho sắc ký lớp mỏng; phổ 1D-NMR và 2D-NMR được ghi lại bằng máy cộng hưởng từ nhân Bruker Avance 600 MHz, phổ HR-ESI-MS được ghi bởi thiết bị SCIEX X500 QTOF, các thiết bị phân tích phổ được thực hiện tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3. Thực nghiệm

Phần bột khô của rễ dừa (1,0 kg) được chiết xuất với ethanol 96° ở nhiệt độ phòng, sau mỗi 24 giờ được tách lấy phần lỏng đem cô quay dưới áp suất kém thu được cao EtOH thô (50 g). Phần cao thô được cho hòa tan trong một lượng nước cất nhất định, sau đó chiết lỏng-lỏng lần lượt với các dung môi petroleum ether (PE) và ethyl acetate (EA), cô quay các dịch chiết và thu được ba loại cao chiết: PE (4,5 g), EA (7,57 g) và H₂O (24,0 g).

Cao EA (7,57 g) được tiến hành sắc ký cột với hệ dung môi khởi đầu PE và tăng dần phân cực với EA và Me cho quá trình rửa giải. Kết quả sắc ký cột thu được mười bốn phân đoạn (EA1-14) và được trình bày trong Hình 1. Từ các phân đoạn EA2, EA3,

EA7, EA9, các hợp chất được lựa chọn để tiến hành sắc ký cột phân lập.



Hình 1. Tóm tắt quá trình phân lập các hợp chất từ rễ dừa

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân đoạn EA9 (267 mg) cho vết sắc ký tròn, rõ, sạch nên được chọn để khảo sát đầu tiên. Phân đoạn EA9 trải qua sắc ký cột pha thường với hệ dung môi khởi điểm là PE:EA 8:2, tăng dần phân cực với EA thu được hợp chất **PT01** (60,0 mg). Phân đoạn EA2 (600 mg) qua kết tinh lại với dung môi dichloromethane (DC) thu được hợp chất **PT02** (36,0 mg), phần dịch sau kết tinh tiếp tục được sắc ký cột với dung môi PE:EA thu được hợp chất **PT05** (14,0 mg). Phân đoạn EA3 (240 mg) qua sắc ký lớp mỏng cho nhiều vết hấp thụ UV bước sóng 254 nm, tiến hành sắc ký cột phân đoạn này với hệ dung môi PE:EA (100:0→0:100) thu được hai hợp chất lần lượt là **PT03** (45,0 mg) và **PT04** (9,0 mg). Phân đoạn EA7 (546 mg) có khối lượng lớn và kết quả sắc ký lớp mỏng cho vết hấp thụ UV 254 nm có vết rõ, tương đối sạch nên được chọn để sắc ký cột pha thường với hệ dung môi DC:Me (100:0→70:30) thu được hợp chất **PT06** (10,0 mg).

3.1. Nhận danh hợp chất PT01

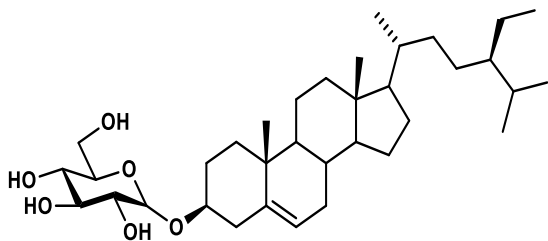
Hợp chất **PT01** kết tinh dạng bột màu trắng, tan trong hệ dung môi dichloromethane:methanol (1:1), sắc ký lớp mỏng cho vết có R_f = 0,38 khi giải ly trong hệ dung môi DC:Me (90:10).

Phổ ¹H-NMR (CDCl₃:MeOD, 600 MHz): 5,37 (1H, *d*, 5,4 Hz, H-6), 4,41 (1H, *d*, 7,8 Hz, H-1'), 3,58 (1H, *m*, H-3), 3,22-3,85 (6H, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'), 1,23 (3H, *s*, H-19), 1,01 (3H, *s*, H-21), 0,92 (3H, *s*, H-27), 0,85 (3H, *s*, H-26), 0,83 (3H, *s*, H-29) và 0,68 (3H, *s*, H-18).

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3:\text{MeOD}$, 150 MHz): 140,4 (C-5), 122,3 (C-6), 101,2 (C-1'), 79,4 (C-3), 75,9 (C-3'), 73,6 (C-5'), 70,1 (C-2'), 70,0 (C-4'), 61,8 (C-6'), 56,9 (C-17), 56,2 (C-14), 49,4 (C-9), 46,0 (C-24), 42,4 (C-13), 39,9 (C-12), 38,8 (C-4), 37,4 (C-10), 36,8 (C-1), 36,2 (C-20), 34,1 (C-22), 32,0 (C-2 và C-7), 29,7 (C-8), 28,3 (C-25), 26,2 (C-16), 24,4 (C-23), 23,2 (C-15), 21,2 (C-11 và C-28), 19,9 (C-19), 19,4 (C-27), 19,1 (C-26), 18,9 (C-21), 12,0 (C-29) và 11,9 (C-18).

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất cho thấy sự xuất hiện của tín hiệu proton oxymethine tại δ_{H} 3,58 (1H, *m*) và tín hiệu proton olefin tại δ_{H} 5,37 (1H, *d*, 5,4 Hz), đây hai là tín hiệu proton thường thấy tại vị trí H-3 và H-6 của một số sterol/terpene. Cùng với đó là sự xuất hiện của sáu tín hiệu proton nhóm methyl tại δ_{H} 1,23, 1,01, 0,92, 0,85, 0,83, 0,68 ppm và nhóm tín hiệu proton đặc trưng của nhóm đường glucose tại δ_{H} 4,41 (1H, *d*, 7,8 Hz), 3,22-3,85 (6H) với tín hiệu proton anomer 4,41 (H-1') với hằng số ghép cặp là 7,8 Hz cho thấy sự hiện diện của phân tử glucose có cấu dạng β trong khung cấu trúc.

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất cho thấy có 35 tín hiệu carbon, với hai tín hiệu carbon olefin tại δ_{C} 140,4 và 122,3 ppm, bảy tín hiệu carbon liên kết với nhóm rút điện tử tại δ_{C} 101,2, 79,4, 75,9, 73,6, 70,1, 70,0, 61,8 ppm và sáu tín hiệu carbon nhóm methyl tại δ_{C} 19,9, 19,4, 19,1, 18,9, 12,0 và 11,9 ppm, cùng với đó là một tín hiệu carbon nhóm methylene, methine và carbon bậc bốn khác.



Hình 2. Cấu trúc hợp chất PT01 hay daucosterol

Hợp chất **PT01** được nhận danh là daucosterol hay β -sitosterol-3-*O*- β -D-glucoside do có sự tương đồng về dữ liệu phổ trong các tài liệu đã công bố (Anh và ctv., 2018; Prince Joe, 2020; Sheng et al., 2014).

3.2. Nhận danh hợp chất PT02

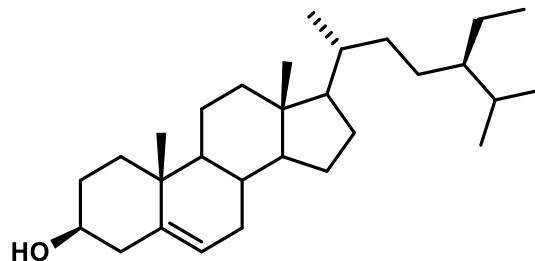
Hợp chất **PT02** kết tinh dạng hình kim, màu trắng, tan tốt trong dung môi dichloromethane. Sắc ký lớp mỏng cho vết $R_f = 0,40$ khi giải ly bản mỏng trong hệ dung môi DC:EA (90:10).

Phổ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): 5,35 (1H, *d*, 5,4 Hz, H-6), 3,51 (1H, *m*, H-3), 1,23 (3H, *s*, H-19), 1,01 (3H, *s*, H-21), 0,92 (3H, *s*, H-27), 0,85 (3H, *s*, H-26) và 0,68 (3H, *s*, H-18).

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): 140,8 (C-5), 121,7 (C-6), 71,8 (C-3), 56,8 (C-14), 56,1 (C-17), 50,2 (C-9), 45,9 (C-24), 42,3 (C-4 và C-13), 39,8 (C-12), 37,3 (C-1), 36,5 (C-10), 36,2 (C-20), 34,0 (C-22), 31,9 (C-7 và C-8), 31,7 (C-2), 29,2 (C-25), 28,3 (C-16), 26,1 (C-23), 24,3 (C-15), 23,1 (C-28), 21,1 (C-11), 19,9 (C-19), 19,8 (C-26), 19,4 (C-27), 18,8 (C-21), 12,0 (C-18) và 11,9 (C-29).

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của **PT02** cũng có sự xuất hiện của hai tín hiệu proton tại δ_{H} 5,35 (1H, *d*, 5,4 Hz) và 3,51 (1H, *m*) ứng với proton tại H-3 và H-6 của các sterol thường thấy, cùng với đó là sự xuất hiện của sáu tín hiệu proton nhóm methyl tại δ_{H} 1,23, 1,01, 0,92, 0,85 và 0,6 ppm, nhiều tín hiệu proton nhóm methine và methylene khác.

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của **PT02** cho thấy có sự xuất hiện của 29 tín hiệu carbon, gồm có hai tín hiệu carbon olefin tại δ_{C} 140,8, 121,7 ppm, một tín hiệu carbon nhóm oxymethine tại δ_{C} 71,8 ppm, sáu tín hiệu carbon nhóm methyl tại δ_{C} 19,9, 19,8, 19,4, 18,8, 12,0 và 11,9 ppm và một số tín hiệu carbon nhóm methylene, methine và carbon bậc bốn khác.



Hình 3. Cấu trúc hợp chất PT02 hay β -sitosterol

Hợp chất **PT02** có dữ liệu phổ tương tự như **PT01**, tuy nhiên điểm khác biệt chính là các tín hiệu đặc trưng của nhóm đường glucose nên có thể xác định **PT02** chính là β -sitosterol. Dữ liệu phổ của **PT02** cũng đã được đối chiếu với tài liệu công bố trước đó để xác định độ chính xác của cấu trúc (Anh và ctv., 2018; Sheng et al., 2014).

3.3. Nhận danh hợp chất PT03

Hợp chất **PT03** kết tinh dạng bột màu vàng nhạt, tan tốt trong dung môi ethyl acetate, acetone, methanol. Sắc ký lớp mỏng cho vết hấp thụ UV bước sóng 254 có $R_f = 0,44$ khi giải ly trong hệ dung môi DC:EA (30:70).

Phổ HR-ESI-MS cho mũi tín hiệu tại m/z 137,0234 $[M-H]^-$ (tính toán cho $C_7H_5O_3^-$, 137,0244), tại m/z 93,0338 $[M-COOH]^-$ (tính toán cho $C_6H_5O^-$, 93,0345) ứng với khối lượng phân tử $M = 138,0317$ (phù hợp với công thức phân tử: $C_7H_6O_3$).

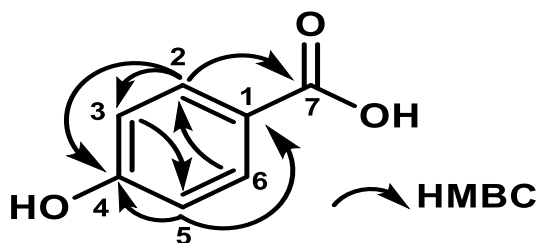
Phổ 1H -NMR (Acetone- d_6 , 600 MHz): 7,91 (2H, *dd*, 1,8; 6,6 Hz, H-2 và H-6) và 6,92 (2H, *dd*, 1,8; 6,6 Hz, H-3 và H-5).

Phổ ^{13}C -NMR (Acetone- d_6 , 150 MHz): 167,7 (C-7), 162,6 (C-4), 132,7 (C-2 và C-6), 122,6 (C-1) và 116,0 (C-3 và C-5).

Vùng từ trường thấp của phổ 1H -NMR xuất hiện hai tín hiệu proton olefin tại δ_H 7,91 và 6,92 ppm với tích phân là 2H và hai tín hiệu này vừa ghép cặp vị trí *para*, vừa ghép cặp vị trí *ortho* do có cùng cặp hằng số ghép cặp là 1,8 và 6,6 Hz nên có thể xác định đây là cặp proton aromatic thuộc vòng thơm và hợp chất **PT03** là một dẫn xuất của vòng thơm với hai nhóm chức có vị trí *para* với nhau.

Năm tín hiệu carbon của hợp chất **PT03** có một carbon carboxylic acid tại δ_C 167,7 ppm và bốn tín hiệu carbon vòng thơm tại δ_C 162,6, 132,7, 122,6 và 116,0 ppm.

Phổ HMBC cho thấy sự tương quan HMBC của tín hiệu proton có vị trí kề cận nhóm rút điện tử carboxylic acid tại δ_H 7,91 (H-2 và H-6) với tín hiệu các carbon tại δ_C 116,0 (C-3 và C-5), 132,7 (C-6 và C-2), 162,6 (C-4) và 167,7 (C-7). Còn có tương quan HMBC của tín hiệu proton có vị trí kề cận nhóm đẩy điện tử hydroxyl vòng thơm tại δ_H 6,98 (H-3 và H-5) với tín hiệu các carbon tại δ_C 116,9 (C-5 và C-3), 122,6 (C-1), 162,6 (C-4).



Hình 4. Các tương quan HMBC $^1H \rightarrow ^{13}C$ của hợp chất **PT03**

Hợp chất **PT03** qua các phân tích từ phổ có thể định danh là *p*-hydroxybenzoic acid và dữ liệu phổ của **PT03** đã được đối chiếu với tài liệu công bố trước đó để kiểm tra độ chính xác của các phân tích (He et al., 2009; Cho et al., 1998).

3.4. Nhận danh hợp chất **PT04**

Hợp chất **PT04** kết tinh dạng bột màu trắng, tan tốt trong dung môi ethyl acetate, acetone, methanol. Sắc ký lớp mỏng cho vết hấp thụ UV bước sóng 254 nm, có $R_f = 0,38$ khi giải ly trong hệ dung môi DC:Me (95:5).

Phổ HR-ESI-MS cho mũi tín hiệu tại m/z 181,0498 $[M-H]^-$ (tính toán cho $C_9H_9O_4^-$, 181,0506) ứng với khối lượng phân tử $M = 182,0579$ (phù hợp với công thức phân tử: $C_9H_{10}O_4$).

Phổ 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): 7,64 (1H, *s*, H-2), 7,57 (1H, *d*, 8,4 Hz, H-6), 6,91 (1H, *d*, 8,4 Hz, H-5), 6,18 (2H, *brs*, 3-OH và 4-OH), 4,34 (2H, *q*, 7,2 Hz, H-8) và 1,37 (3H, *t*, 7,2 Hz, H-9).

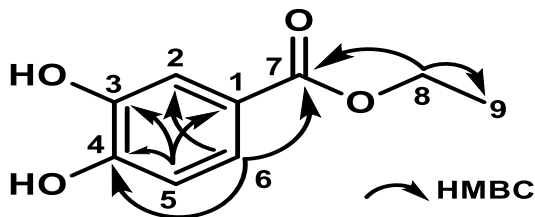
Phổ ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): 166,8 (C-7), 148,7 (C-4), 143,1 (C-3), 123,8 (C-1), 122,9 (C-6), 116,6 (C-5), 114,8 (C-2), 61,0 (C-8) và 14,3 (C-9).

Phổ 1H -NMR có ba tín hiệu proton aromatic thuộc vòng thơm, với hai tín hiệu tại δ_H 7,57 và 6,91 ppm ghép cặp vị trí *ortho* và một tín hiệu proton chẻ mũi đơn tại δ_H 7,64 ppm. Còn có một tín hiệu proton methylene tại δ_H 4,34 (1H, *q*, 7,2 Hz) và một tín hiệu proton methyl tại δ_H 1,37 (3H, *t*, 7,2 Hz), từ dạng chẻ mũi và hằng số ghép cặp là 7,2 Hz có thể xác định đây là mạch ethoxy liên kết trực tiếp với nhóm ester của hợp chất.

Phổ ^{13}C -NMR cho thấy sự xuất hiện các tín hiệu carbon tương ứng với các phân tích ở phổ 1H -NMR như sáu tín hiệu carbon vòng thơm, với hai tín hiệu carbon liên kết trực tiếp với nhóm rút điện tử như hydroxyl tại δ_C 148,7, 143,1 ppm và một tín hiệu liên kết với nhóm ester tại δ_C 123,8 ppm, một tín hiệu carbon của mạch ethoxy tại δ_C 61,0 ($-OCH_2-$) và 14,3 ($-CH_3$).

Do hiệu ứng rút điện tử của nhóm ester gây ra giảm chắn mạnh đối với các proton và carbon vị trí *ortho* của nhóm liên kết, nên hai proton tại δ_H 7,64 và 7,57 ppm cho tương quan HSQC với hai carbon tại δ_C 114,8 và 123,8 ppm, ứng với vị trí C-2 cùng C-6 trên vòng thơm. Nhóm hydroxyl vòng thơm cho hiệu ứng đẩy điện tử gây ra tăng chắn mạnh đối với các proton và carbon vị trí *ortho* của nhóm liên kết, nên proton tại δ_H 6,91 ppm sẽ tương quan HSQC với carbon tại 122,9 ppm, tương ứng với vị trí C-5 trên vòng thơm. Proton tại δ_H 7,57 (H-6) tương quan HMBC với các carbon tại δ_C 116,6 (C-2), 148,7 (C-4), 166,8 (C-7) và proton tại δ_H 6,91 (H-5) tương quan HMBC với các carbon tại δ_C 122,9 (C-1), 143,1 (C-3), 148,7 (C-4) để làm rõ cấu trúc của hợp

chất. Tương quan HMBC của proton oxymethylene tại δ_H 4,34 ppm với carbon tại δ_C 166,8 (C-7) và carbon tại δ_C 14,3 ppm giúp khẳng định lại lần nữa về kết luận nhóm ethoxy liên kết với nhóm ester trong cấu trúc. Từ đó, carbon tại δ_C 61,0 ứng với C-8 và carbon tại δ_C 14,3 được xác định ứng với C-9.



Hình 5. Các tương quan HMBC $^1H \rightarrow ^{13}C$ của hợp chất PT04

Dữ liệu phổ của PT04 đã được đối chiếu với tài liệu công bố trước đó (Huang et al., 2003) và nhận danh chính là ethyl 3,4-dihydroxybenzoate hay còn có tên thường gọi là ethyl protocatechuate.

3.5. Nhận danh hợp chất PT05

Hợp chất PT05 kết tinh dạng bột màu trắng, tan tốt trong dung môi dichloromethane, methanol. Sắc ký lớp mỏng cho vết $R_f = 0,47$ khi giải ly bản mỏng trong hệ dung môi DC:EA (90:10).

Phổ HR-ESI-MS cho mũi tín hiệu tại m/z 415,3162 $[M+H]^+$ (tính toán cho $C_{27}H_{43}O_3^+$, 415,3206) ứng với khối lượng phân tử $M = 414,3134$ (phù hợp với công thức phân tử: $C_{27}H_{42}O_3$).

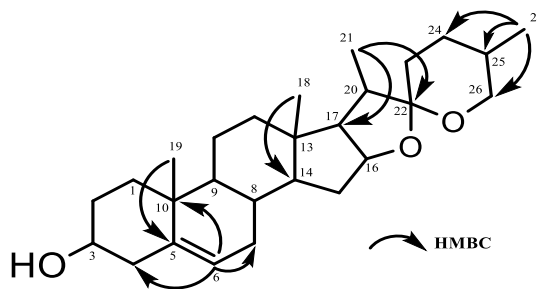
Phổ 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): 5,35 (1H, *t*, 3,0 Hz, H-6), 4,40 (1H, *q*, 7,2 Hz, H-16), 3,52 (1H, *m*, H-3), 3,46 (1H, *ddd*, 1,8; 4,2; 10,8 Hz, H-26a), 3,37 (1H, *t*, 10,8 Hz, H-26b), 1,03 (3H, *s*, H-19), 0,97 (3H, *d*, 6,6 Hz, H-21), 0,79 (3H, *s*, H-18) và 0,78 (3H, *d*, 6,6 Hz, H-27).

Phổ ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): 140,8 (C-5), 121,4 (C-6), 109,3 (C-22), 80,8 (C-16), 71,8 (C-3), 66,9 (C-26), 62,2 (C-17), 56,6 (C-14), 50,1 (C-9), 42,3 (C-4), 41,6 (C-20), 40,3 (C-13), 39,8 (C-12), 37,3 (C-1), 36,7 (C-10), 32,1 (C-7 và C-15), 31,9 (C-2), 31,5 (C-8), 31,4 (C-23), 30,3 (C-25), 28,8 (C-24), 20,9 (C-11), 19,4 (C-19), 17,1 (C-27), 16,3 (C-18), 14,5 (C-21).

Phổ 1H -NMR của hợp chất cũng có sự xuất hiện của hai proton tại δ_H 5,35 và 3,52 ppm tương tự như PT01 và PT02. Tuy nhiên, PT05 còn có sự xuất hiện của ba tín hiệu proton liên kết với nhóm rút điện tử tại δ_H 4,40, 3,46, 3,37 ppm và chỉ có bốn proton methyl tại δ_H 1,03, 0,97, 0,79, 0,78 ppm.

Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất cho thấy chỉ có 27 tín hiệu carbon trong cấu trúc của PT05. Trong đó, có hai tín hiệu carbon olefin tại δ_C 140,8, 121,4 ppm, năm tín hiệu carbon liên kết với nhóm rút điện tử tại δ_C 109,3, 80,8, 71,8, 66,9, 62,2 ppm, bốn tín hiệu carbon methyl 19,4, 17,1, 16,3, 14,5 và một số tín hiệu carbon nhóm methylene, methine và carbon bậc bốn khác.

Phổ HMBC của PT05 cho thấy các tương quan giúp làm rõ cấu trúc của hợp chất như proton tại δ_H 5,35 (H-6) tương quan với các carbon tại δ_C 42,3 (C-4), 32,1 (C-7) và 36,7 (C-10). Proton tại δ_H 4,40 (H-16) tương quan với carbon tại δ_C 40,3 (C-13). Proton tại δ_H 0,79 (H-18) tương quan với các carbon tại δ_C 39,8 (C-12), 40,3 (C-13), 56,6 (C-14) và 62,2 (C-17). Proton tại δ_H 1,03 (H-19) tương quan với các carbon tại δ_C 37,3 (C-1), 50,1 (C-9), 36,7 (C-10) và 140,8 (C-5). Proton tại δ_H 0,97 (H-21) tương quan với các carbon tại δ_C 62,2 (C-17), 41,6 (C-20) và 109,3 (C-22). Proton tại δ_H 3,46 và 3,37 (H-26a và H-26b) tương quan với các carbon tại δ_C 28,8 (C-24), 30,3 (C-25) và 17,1 (C-27). Proton tại δ_H 0,78 (H-27) tương quan với các carbon tại δ_C 28,8 (C-24), 30,3 (C-25) và 62,2 (C-26). Tóm tắt các tương quan HMBC giúp làm rõ cấu trúc của hợp chất được trình bày ở Hình 6.



Hình 6. Các tương quan HMBC $^1H \rightarrow ^{13}C$ của hợp chất PT05

Từ các phân tích của phổ 1D-NMR và các tương quan của phổ HMBC của PT05 cho thấy hợp chất có cấu trúc tương tự như diosgenin nên kiểm tra dữ liệu phổ với tài liệu đã công bố trước đó và nhận thấy sự trùng khớp về số liệu phổ nên có thể nhận danh PT05 chính là diosgenin (Puri et al., 1993).

3.6. Nhận danh hợp chất PT06

Hợp chất PT06 kết tinh dạng bột màu trắng, tan tốt trong dung môi methanol. Sắc ký lớp mỏng cho vết $R_f = 0,49$ khi giải ly trong hệ dung môi PE:EA (40:60).

Phổ ESI-MS cho mũi tín hiệu tại m/z 229,0840 $[M+H]^+$ (tính toán cho $C_{14}H_{13}O_3^+$, 229,0859) và tại

m/z 227,0714 $[M-H]^-$ (tính toán cho $C_{14}H_{11}O_3^-$; 227,0713) ứng với khối lượng phân tử $M = 228,0786$ (phù hợp với công thức phân tử: $C_{14}H_{12}O_3$).

Phổ 1H -NMR (MeOD, 600 MHz): 7,36 (2H, *dd*, 1,8; 8,4 Hz, H-2' và H-6'), 6,96 (1H, *d*, 16,2 Hz, H- β), 6,83 (1H, *d*, 16,2 Hz, H- α), 6,79 (2H, *dd*, 1,8; 8,4 Hz, H-3' và H-5'), 6,47 (2H, *d*, 2,4 Hz, H-2 và H-6) và 6,19 (1H, *t*, 2,4 Hz, H-4).

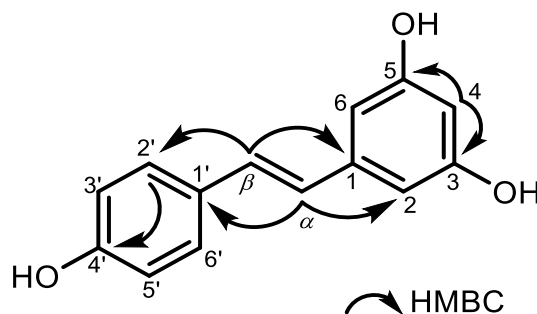
Phổ ^{13}C -NMR (MeOD, 150 MHz): 159,4 (C-3 và C-5), 158,5 (C-4'), 141,3 (C-1), 130,5 (C-1'), 129,4 (C- β); 128,8 (C-2' và C-6'), 127,0 (C- α), 116,5 (C-3' và C-5'), 105,8 (C-2 và C-6) và 102,7 (C-4).

Phổ 1H -NMR của **PT06** chỉ có 6 tín hiệu proton phân bố ở vùng từ trường thấp nên có thể xác định hợp chất chỉ có các proton olefin. Các tín hiệu proton này chia thành 3 nhóm ghép cặp, ứng với cấu trúc gồm hai vòng thơm và một nối đôi ngoại vòng cấu dạng *trans*, gồm có: cặp proton thơm tại δ_H 7,36 và 6,79 cùng cho tích phân là 2H, đây là cặp proton thuộc vòng thơm hai nhóm thế ghép cặp vị trí *para* và *ortho* với hằng số ghép cặp lần lượt là 1,8 và 8,4 Hz; cặp proton thơm tại δ_H 6,47 và 6,19 ppm có tích phân lần lượt là 2H và 1H, đây là cặp proton vòng thơm ba nhóm thế mang tính chất đối xứng trục với các proton ghép cặp vị trí *meta* có hằng số ghép cặp là 2,4 Hz; cuối cùng là cặp proton olefin ngoại vòng ghép cặp cấu trạng *trans* với hằng số ghép cặp là 16,2 Hz.

Phổ ^{13}C -NMR cho thấy các tín hiệu tương ứng với các phân tích ở phổ 1H -NMR với sự xuất hiện của 10 tín hiệu carbon olefin gồm sáu tín hiệu carbon mang proton tại δ_C 129,4, 128,8, 127,0, 116,5, 105,8 và 102,7 ppm cùng 4 tín hiệu carbon không mang proton tại δ_C 159,4, 158,5, 141,3 và 130,5 ppm.

Phổ HSQC cho thấy rõ tương quan giữa proton với carbon liên kết trực tiếp và phổ HMBC cho thấy các tương quan giữa proton và các carbon kế cận như: nhóm hydroxyl vòng thơm cho hiệu ứng đẩy điện tử gây ra tăng chắn mạnh đối với các proton và carbon vị trí *ortho* của nhóm liên kết, nên proton tại δ_H 6,79, 6,47, 6,19 sẽ tương quan HSQC với carbon tại δ_C 116,5, 105,8, 102,7 ppm, tương ứng với vị trí C-3' và C-5', C-2 và C-6, C-4 trên các vòng thơm. Proton tại H-4 tương quan HMBC với hai carbon tại δ_C 159,8 ppm, ứng với vị trí C-3 và C-5 trong cùng

vòng thơm. Do hiệu ứng rút điện tử của nhóm liên kết đôi ngoại vòng gây ra giảm chắn mạnh đối với các proton và carbon vị trí *ortho* của nhóm liên kết, nên proton tại δ_H 7,36 ppm cho tương quan HSQC với carbon tại δ_C 128,8 ppm, ứng với vị trí C-2' cùng C-6' trên vòng thơm. Proton này cũng cho tương quan HMBC với carbon tại δ_C 158,5 ppm, tương ứng với vị trí C-4' trong cùng vòng thơm. Tương quan HMBC của hai proton nối đôi ngoại vòng cho thấy, proton tại δ_H 6,96 (H- β quan với các carbon tại δ_C 128,8 (ứng với C-2' cùng C-6'), 130,5 (ứng với C-1'), 141,3 (ứng với C-1) và proton tại δ_H 6,83 (H- α) tương quan với các carbon tại δ_C 105,8 (ứng với C-2 và C-6), 130,5 (ứng với C-1'), 141,3 (ứng với C-1).



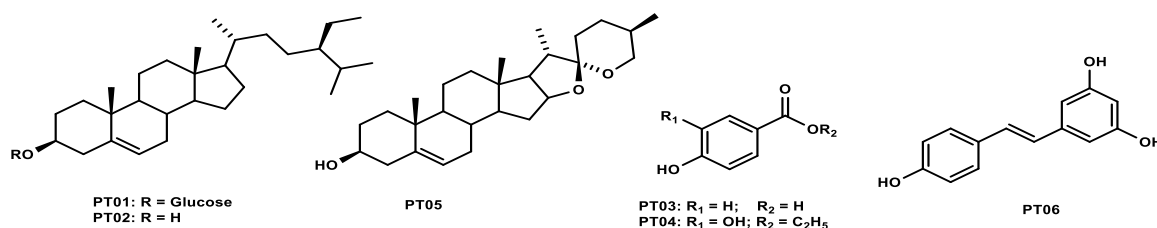
Hình 7. Các tương quan HMBC $^1H \rightarrow ^{13}C$ của hợp chất PT06

Dữ liệu phổ của **PT06** đã được đối chiếu với tài liệu công bố trước đó (Lee, 2009) và nhận danh hợp chất là *trans-resveratrol*.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu về thành phần hóa học từ cao chiết ethyl acetate của rễ dừa (*Cocos nucifera* L.) được thu hái tại địa bàn quận Cái Răng, thành phố Cần Thơ, đã phân lập được sáu hợp chất gồm ba sterol: daucosterol, β -sitosterol, diosgenin và ba polyphenol: *p*-hydroxybenzoic acid, ethyl protocatechuate, *trans-resveratrol*. Một số thông tin về thành phần hóa học trong loài được cung cấp giúp làm rõ vai trò cũng như các tác dụng trong điều trị bệnh của các bài thuốc cổ truyền.

Ngoài ra, nghiên cứu cũng ghi nhận được bốn hợp chất lần đầu phân lập trên loài là *p*-hydroxybenzoic acid, ethyl protocatechuate, diosgenin và *trans-resveratrol*.



Hình 8. Các hợp chất đã phân lập được từ rễ dừa trong nghiên cứu

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Anh, Đ. T. T., Hiền, N. T., Phuong, H. T., Anh, N. T., Anh, N. Q., Anh, D. H., Việt, P. H., & Tuyên, N. V. (2018). Nghiên cứu phân lập thành phần hóa học của cây Lá gan *Pellionia latifolia* (Blume) Boerl. (Urticaceae) thu hái ở Yên Bái. *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, 34(4), 1-3.
- Bích, Đ. H., Chung, Đ. Q., Chung, B. X., Dong, N. T., Đàm, Đ. T., Hiền, P. V., Lộ, V. N., Mai, P. D., Mãn, P. K., Nhu, Đ. T., Tập, N., & Toàn, T. (2006). *Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam, tập 1*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- Cho, J. Y., Moon, J. H., Seong, K. Y., & Park, K. H. (1998). Antimicrobial activity of 4-hydroxybenzoic acid and *trans* 4-hydroxycinnamic acid isolated and identified from rice hull. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 62(11), 2273-2276. <https://doi:10.1271/bbb.62.2273>
- He, D., Gu, D., Huang, Y., Ayupbek, A., Yang, Y., Aisa, H. A., & Ito, Y. (2009). Separation and Purification of Phenolic Acids and Myricetin from *Black Currant* by High-Speed Countercurrent Chromatography. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 32(20), 3077-3088. <https://doi:10.1080/10826070903320756>
- Hồ, P. H. (1999). *Cây cỏ Việt Nam - Quyển III*. Nhà xuất bản Trẻ.
- Huang, S. C., Yen, G. C., Chang, L. W., Yen, W. J., & Duh, P. D. (2003). Identification of an Antioxidant, Ethyl Protocatechuate, in Peanut Seed Testa. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(8), 2380-2383. <https://doi:10.1021/jf0210019>
- Lee, Y. Y., Kwon, S. H., Kim, H. J., Park, H. J., Yang, E. J., Kim, S. K., Yoon, Y. H., Kim, C. G., Park, J. W., & Song, K. S. (2009). Isolation of oleanane triterpenes and *trans*-resveratrol from the root of peanut (*Arachis hypogaea*). *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 52(1), 40-44. <https://doi:10.3839/jksabc.2009.007>
- Lima, E. B. C., Sousa, C. N. S., Meneses, L. N., Ximenes, N. C., Santos Junior, M. A., Vasconcelos, G. S., Lima, N. B. C., Patrocínio, M. C. A., Macedo, D., & Vasconcelos, S. M. M. (2015). *Cocos nucifera* (L.) (Arecaceae): A phytochemical and pharmacological review. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 48(11), 953-964. <https://doi:10.1590/1414-431x20154773>
- Padumadasa, C., Dharmadana, D., Abeysekera, A., & Thammitiyagodage, M. (2016). In vitro antioxidant, anti-inflammatory and anticancer activities of ethyl acetate soluble proanthocyanidins of the inflorescence of *Cocos nucifera* L. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 16(1). <https://doi:10.1186/s12906-016-1335-2>
- Phước, L. T., & Hào, B. N. A. (2011). Góp phần khảo sát thành phần hóa học của rễ Cau (*Areca catechu* L.). *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, 19b, 80-84.
- Prince Joe, N. N. A. (2020). Isolation, Identification and Characterization of Daucosterol from Root of *Mangifera Indica*. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, 29(5), 22773-22776. <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2020.29.004857>
- Puri, R., Wong, T. C., & Puri, R. K. (1993). Solasodine and diosgenin: ¹H and ¹³C assignments by two-dimensional NMR spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 31(3), 278-282. <https://doi:10.1002/mrc.1260310313>
- Sheng, Z., Dai, H., Pan, S., Wang, H., Hu, Y., & Ma, W. (2014). Isolation and Characterization of an α -Glucosidase Inhibitor from *Musa spp.* (Baxijiao) Flowers. *Molecules*, 19(7), 10563-10573.
- Uy, I. A., Dapar, M. L. G., Aranas, A. T., Mindo, R. A. R., Cabrido, C. K., Manting, M. M. E., Torres, M. A. J., & Demayo, C. G. (2019). Qualitative assessment of the antimicrobial, antioxidant, phytochemical properties of the ethanolic extracts of the roots of *Cocos nucifera* L. *Pharmacophore*, 10(2), 63-75. <https://doi.org/10.3390/molecules190710563>
- Valadez-Carmona, L., Cortez-García, R. M., Plazola-Jacinto, C. P., Necochea-Mondragon, H., & Ortiz-Moreno, A. (2016). Effect of microwave drying and oven drying on the water activity, color, phenolic compounds content and antioxidant activity of coconut husk (*Cocos nucifera* L.). *Journal of Food Science and Technology*, 53(9), 3495-3501. <https://doi:10.1007/s13197-016-2324-7>