



Original Article

Chemical Compositions of the *n*-hexane Fraction of *Canna edulis* Ker Gawl Rhizomes

Nguyen Thi Van Anh^{1,*}, Nguyen Thi Minh Hang², Le Hong Luyen¹, Vu Thi Thom³

¹University of Science and Technology of Hanoi, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

²Institute of Marine Biochemistry, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

³VNU University of Medicine and Pharmacy, 144 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

Received 12 May 2021

Revised 13 July 2021; Accepted 17 August 2021

Abstract: In this study, six compounds isolated from the *n*-hexane fraction of *Canna edulis* Ker Gawl rhizomes for the first time include 24-methylenecycloartane-3 β -ol, sitoindoside I, citrullin, 16 β -hydro-19-*al-ent*-kauran-17-oic acid, daucosterol, and β -sitosterol. Spectroscopic methods as MS and NMR were used to elucidate their structures.

Keywords: *Canna edulis* Ker Gawl, β -sitosterol, daucosterol, sitoindoside I, citrullin, 24-methylenecycloartane-3 β -ol, 16 β -hydro-19-*al-ent*-kauran-17-oic acid.

* Corresponding author.

E-mail address: nguyen-thi-van.anh@usth.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1132/vnumps.4325>

Nghiên cứu thành phần hóa học phân đoạn *n*-hexan của rễ cây dong riềng *Canna edulis* Ker Gawl

Nguyễn Thị Vân Anh^{1,*}, Nguyễn Thị Minh Hằng², Lê Hồng Luyên¹, Vũ Thị Thơm³

¹Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Hoá sinh Biển, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Y Dược, Đại học Quốc gia Hà Nội, 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 12 tháng 5 năm 2021

Chỉnh sửa ngày 13 tháng 7 năm 2021; Chấp nhận đăng ngày 17 tháng 8 năm 2021

Tóm tắt: Từ phân đoạn *n*-hexan của rễ cây dong riềng (*Canna edulis* (*C. edulis*) Ker Gawl) thu hái ở tỉnh Thái Nguyên đã phân lập được sáu hợp chất 24-methylenecycloartan-3 β -ol (1), sitoindoside I (2), citrullin (3), acid 16 β -hydro-19-*al-ent*-kauran-17-*oic* (4), daucosterol (5) và β -sitosterol (6). Cấu trúc hoá học của các hợp chất đã được xác định bằng phương pháp phổ khối và phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Đây là lần đầu tiên sáu chất này được phân lập từ rễ cây dong riềng *C. edulis*.

Từ khoá: *C. edulis* Ker Gawl, β -sitosterol, daucosterol, sitoindoside I, citrullin, 24-methylenecycloartan-3 β -ol, acid 16 β -hydro-19-*al-ent*-kauran-17-*oic*.

1. Mở đầu

C. edulis Ker Gawl là loài cây dong riềng ăn được và được trồng nhiều ở các nước Nam Mỹ, Thái Lan, Đài Loan và Việt Nam. Rễ cây rất giàu tinh bột được dùng để sản xuất miến [1]. Ở Việt Nam, đây không chỉ là cây nông nghiệp cho sản lượng cao mà loài này còn được sử dụng trong y học cổ truyền để chữa nhiều bệnh khác nhau như bầm tím, đau, tiêu chảy, viêm gan và các bệnh tim mạch. Ngoài ra, loài dong riềng còn được dùng làm thuốc lợi tiểu, chữa viêm và sốt [1-2]. Tuy nhiên, trên thế giới cũng như ở Việt Nam, nghiên cứu về thành phần hoá học và hoạt tính sinh học của loài này còn hạn chế. Phần lớn các công bố hiện nay đều chủ yếu tập trung vào nghiên cứu các đặc điểm về gen, cải tạo giống

cây trồng để phát triển nông nghiệp [3]. Một số nhóm nghiên cứu trên thế giới đã bước đầu nghiên cứu phân lập các hoạt chất và đánh giá hoạt tính sinh học của *C. edulis*. Nhóm nghiên cứu của Zhang và cộng sự đã phân lập hoạt chất flavonoid và phenol từ rễ *C. edulis* và chứng minh tác dụng chống oxy hoá của những hoạt chất này [4]. Hoạt chất arabinoxylan cũng được Zhang và cộng sự phân lập từ rễ và chứng minh tác dụng ức chế enzym lipase và pepsin [5]. Nhóm nghiên cứu của Xie và cộng sự đã phân lập hoạt chất lignin từ rễ và chỉ ra khả năng ức chế enzym α -D-glucosidase của lignin [6]. Gần đây, nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã lần đầu tiên phân lập 7 hoạt chất có hoạt tính sinh học từ phân đoạn ethyl acetat của rễ cây *C. edulis* và

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyen-thi-van.anh@usth.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1132/vnumps.4325>

chứng minh tác dụng chống ngưng tập tiểu cầu, chống đông máu và chống oxy hoá của các phân đoạn dịch chiết và các hoạt chất phân lập được [7]. Bên cạnh đó, phân đoạn *n*-hexan chiết xuất từ rễ cây *C. edulis* cũng được nhóm nghiên cứu chứng minh là có tác dụng chống ngưng tập tiểu cầu [7]. Đây là loài cây tiềm năng để tìm kiếm các hoạt chất có hoạt tính sinh học ứng dụng trong phòng và điều trị bệnh tim mạch và các bệnh liên quan đến stress oxy hoá. Nghiên cứu này cung cấp thêm thông tin về thành phần hoá học của phân đoạn dịch chiết *n*-hexan từ rễ cây dong riềng *C. edulis*.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Rễ củ của cây dong riềng được thu hái vào tháng 10 năm 2019 tại tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam và được Tiến sĩ Lê Thị Thanh Hương, Trường Đại học Khoa học Thái Nguyên giám định tên khoa học là: *C. edulis*. Mẫu cây được lưu giữ tại Khoa Khoa học Sự sống, Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội (số hiệu tiêu bản: CE.R.TN02).

2.2. Dung môi, hoá chất và thiết bị

Dung môi, hoá chất dùng để chiết xuất và phân lập chất gồm methanol (MeOH), *n*-hexan, dichloromethan, ethyl acetat (EtOAc) và nước cất. Silica gel (Merck) cỡ hạt 40-63 μm và Sephadex LH-20 (Sigma-Aldrich) được sử dụng cho sắc ký cột. Bản mỏng tráng sẵn (TLC, Silica gel 60 F₂₅₄, Merck) được dùng cho sắc ký lớp mỏng. Chất được phát hiện bằng đèn tử ngoại bước sóng 254 nm và thuốc thử Cerisulfat.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) được đo trên máy Bruker Avance 500 MHz. Phổ khối lượng được đo trên máy sắc ký lỏng ghép nối khối phổ LC/MS Agilent 1260 sử dụng phương pháp ion hóa phun mù điện tử (ESI-MS) hoặc ion hóa hoá học ở áp suất khí quyển (APCI-MS).

Điểm nóng chảy được đo trên máy Model Thermo Scientific Mel Tem 3.0.

2.3. Chiết xuất và phân lập chất

Rễ củ của cây dong riềng *C. edulis* được thái nhỏ, phơi khô ở nhiệt độ phòng và xay thành bột mịn. Sau đó, bột rễ củ *C. edulis* (6,0 kg) được ngâm chiết ở nhiệt độ phòng bằng 15 L ethanol 96% trong 24 giờ. Quá trình ngâm chiết này được lặp lại 4 lần và dịch chiết được gom chung rồi cất loại dung môi xuống còn khoảng 1 L. Dùng 500 mL nước cất để pha loãng dịch chiết ethanol cô đặc rồi chiết phân bố lần lượt với 1 L *n*-hexan và 1 L ethyl acetat, với mỗi dung môi chiết 3 lần. Các dịch chiết được cất loại hoàn toàn dung môi để thu được các cặn chiết tương ứng: cặn chiết *n*-hexan (CE.R.H, 13,7 g) và cặn chiết ethyl acetat (CE.R.EA, 20,0 g).

Phân tách cặn chiết *n*-hexan (CE.R.H, 13,5 g) bằng sắc ký cột trên chất hấp phụ silica gel, rửa giải bằng phương pháp gradient hệ dung môi *n*-hexan/CH₂Cl₂ (0→100% CH₂Cl₂) thu được 15 phân đoạn, kí hiệu H1-H15. Phân đoạn H4 (0,83 g) được rửa bằng methanol thu được chất **6** (45,5 mg). Phân đoạn H14 (1,83 g) cũng được rửa bằng methanol thu được chất **5** (70,8 mg).

Phân đoạn H10 (2,79 g) tiếp tục được phân tách trên cột sắc ký silica gel với hệ dung môi *n*-hexan/EtOAc (2:8, v/v) thu được 3 phân đoạn H10.1-H10.3. Phân đoạn H10.2 (291 mg) được tinh chế trên cột silica gel với hệ dung môi CH₂Cl₂/MeOH (98:2, v/v) thu được chất **2** (10,0 mg).

Phân đoạn H13 (213 mg) tiếp tục được phân tách trên cột silica gel, rửa giải bằng hệ dung môi EtOAc/MeOH gradient (100:0, 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, v/v) thu được 5 phân đoạn H13.1-H13.5. Phân đoạn H13.1 (75 mg) được tinh chế bằng sắc ký lớp mỏng điều chế với hệ dung môi *n*-hexan/CH₂Cl₂ (7:3, v/v) thu được chất **1** (6,0 mg).

Phân đoạn H8 (0,59 g) tiếp tục được phân tách bằng cột silica gel với hệ dung môi *n*-hexan/CH₂Cl₂ (4:6, v/v) thu được 4 nhóm phân đoạn H8.1-H8.4. Phân đoạn H8.2 (60 mg) tiếp tục được tinh chế bằng sắc ký cột lọc gel trên Sephadex LH-20 với hệ dung môi CH₂Cl₂/MeOH (1:4, v/v) thu được chất **4** (11,0 mg).

Phân đoạn H15 (1,0 g) được phân tách trên cột sắc kí Sephadex LH-20 với hệ dung môi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1:4, v/v) thu được 4 phân đoạn H15.1-H15.4. Phân đoạn H15.2 (0,80 g) tiếp tục được tinh chế bằng cột silica gel với hệ dung môi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99:1, v/v) thu được chất **3** (15,0 mg).

Cấu trúc của các chất được xác định bằng sự kết hợp của các dữ liệu phổ NMR, MS với việc tham khảo tài liệu.

3. Kết quả nghiên cứu và bàn luận

3.1. Kết quả nghiên cứu

Hợp chất 1: 24-Methylenecycloartan-3 β -ol

Tinh thể không màu, nhiệt độ nóng chảy 180-181°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +48.8$ (*c* 0,26, CHCl_3).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 0,33 (1H, d, $J = 4,0$ Hz, H-19a), 0,55 (1H, d, $J = 4,0$ Hz, H-19b), 0,81 (3H, s, H-30), 0,90 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, H-21), 0,90 (3H, s, H-28), 0,97 (6H, s, H-18, H-29), 1,02 (3H, d, $J = 7,0$ Hz, H-26), 1,03 (3H, d, $J = 7,0$ Hz, H-27), 3,28 (1H, dd, $J = 4,5, 8,0$ Hz, H-3), 4,66 (1H, brs, H-31), 4,71 (1H, brs, H-31).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 31,9 (C-1), 30,4 (C-2), 78,8 (C-3), 40,4 (C-4), 47,1 (C-5), 21,1 (C-6), 28,1 (C-7), 47,9 (C-8), 20,0 (C-9), 26,1 (C-10), 26,0 (C-11), 35,5 (C-12), 45,3 (C-13), 48,8 (C-14), 32,9 (C-15), 26,5 (C-16), 52,2 (C-17), 18,0 (C-18), 29,8 (C-19), 36,1 (C-20), 18,3 (C-21), 35,0 (C-22), 31,3 (C-23), 156,9 (C-24), 33,8 (C-25), 21,8 (C-26), 21,9 (C-27), 19,3 (C-28), 13,9 (C-29), 25,4 (C-30), 105,9 (C-31).

ESI-MS m/z : 441 $[\text{M}+\text{H}]^+$

Hợp chất **1** được phân lập dưới dạng tinh thể hình kim không màu. Phổ ^1H NMR và ^{13}C NMR cho thấy sự có mặt của một nhóm methylen trong vòng cyclopropan [δ_{H} 0,33 (1H, d, $J = 4,0$ Hz, H-19a) và 0,55 (1H, d, $J = 4,0$ Hz, H-19b); δ_{C} 29,8], bốn nhóm methyl bậc ba [δ_{H} 0,81 (3H, s, H-30), 0,90 (3H, s, H-28), 0,97 (6H, s, H-18, H-29)], một nhóm methyl bậc hai [δ_{H} 0,90 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, H-21)] và một nhóm isopropyl [δ_{H} 1,03 (3H, d, $J = 7,0$ Hz, H-27), 1,02 (3H, d, J

= 7,0 Hz, H-26)], một nhóm methylen (=CH₂) [δ_{H} 4,71 (1H, brs, H-31), 4,66 (1H, brs, H-31), δ_{C} 105,9], một nhóm hydroxymethin [δ_{H} 3,28 (1H, dd, $J = 4,5, 8,0$ Hz, H-3)]. Phổ ^{13}C NMR và DEPT cho tín hiệu của 31 nguyên tử carbon tương ứng với 7 nhóm methyl, 12 nhóm methylen bão hòa và một nhóm methylen (δ_{C} 105,9), 6 nhóm methin trong đó có một nhóm methin liên kết với nhóm hydroxy (δ_{C} 78,8), 5 carbon bậc bốn bão hòa và một carbon bậc bốn không bão hòa (δ_{C} 156,9). Sự xuất hiện pic ion giả phân tử $[\text{M}+\text{H}]^+$ tại m/z 441 trên phổ khối ESI-MS cũng với các dữ liệu phổ trên cho phép xác định công thức phân tử của chất này là $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}$. Như vậy, **1** được nhận định là một hợp chất triterpen có chứa vòng cyclopropan. So sánh các tín hiệu phổ ^1H và ^{13}C NMR với các số liệu đã công bố [8] cho phép xác định hợp chất **1** có cấu trúc là 24-methylenecycloartan-3 β -ol. Cấu hình β của nhóm OH tại vị trí -C-3 cũng được xác định thông qua dạng phân tách của proton H-3 dưới dạng double doublet [δ_{H} 3,28 (1H, dd, $J = 4,5, 8,0$ Hz, H-3)] với một hằng số tương tác nhỏ ($J_{a,e} = 4,5$ Hz) và một hằng số tương tác lớn ($J_{a,a} = 8,0$ Hz) chứng tỏ proton H-3 có cấu hình α và nhóm hydroxy ở vị trí C-3 có cấu hình β . Hợp chất này đã được phân lập trước đây từ loài *Larix kaempferi* [8].

Hợp chất 2: Sitoindoside I

Chất rắn vô định hình, màu trắng. Nhiệt độ nóng chảy: 163-165 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} 18,9$ (*c* 0,1 CHCl_3).

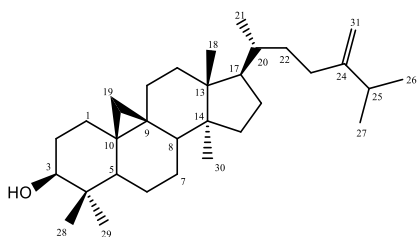
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 0,68 (3H, s, H-18), 0,92 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, H₃-21), 0,82 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, H₃-26), 0,84 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, H₃-27), 0,84 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, H-29), 1,00 (3H, s, H₃-19), 4,38 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1'), 3,35 (1H, dd, $J = 7,5; 8,5$ Hz, H-2'), 3,57 (1H, $J = 8,5; 9,5$ Hz, H-3'), 3,38 (1H, $J = 9,5; 8,5$ Hz, H-4'), 3,45 (1H, m, H-5'), 4,29 (1H, brd, $J = 12,0$ Hz, H-6'a), 4,42 (1H, dd, $J = 5,5, 12,0$ Hz, H-6'b), 2,34 (2H, t, $J = 7,5$ Hz, H-2''), 1,25-1,30 (28H, overlap, H-3'' → H-15''), 0,88 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, H-16'').

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 37,3 (C-1), 29,7 (C-2), 79,6 (C-3), 38,9 (C-4), 140,3 (C-5), 122,1 (C-6), 31,9 (C-7, C-8), 50,2 (C-9), 36,7

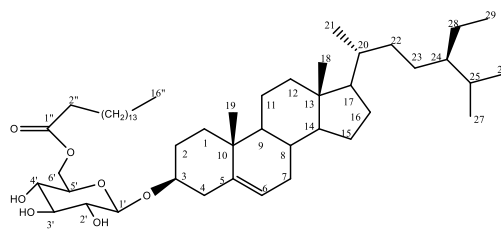
(C-10), 21,1 (C-11), 39,8 (C-12), 42,3 (C-13), 56,8 (C-14), 24,3 (C-15), 28,2 (C-16), 56,1 (C-17), 11,8 (C-18), 19,3 (C-19), 36,1 (C-20), 18,8 (C-21), 33,9 (C-22), 26,1 (C-23), 45,8 (C-24), 29,2 (C-25), 19,0 (C-26), 19,8 (C-27), 23,1 (C-28), 11,9 (C-29), 101,2 (C-1'), 73,6 (C-

2'), 76,0 (C-3'), 70,2 (C-4'), 73,8 (C-5'), 63,4 (C-6'), 174,6 (C-1''), 34,2 (C-2''), 24,9 (C-3''), 29,3 (C-4''), 29,5 (C-5''), 29,6 (C-6''), 29,7 (C-7''→C-12''), 31,9 (C-14''), 22,7 (C-15''), 14,1 (C-16'').

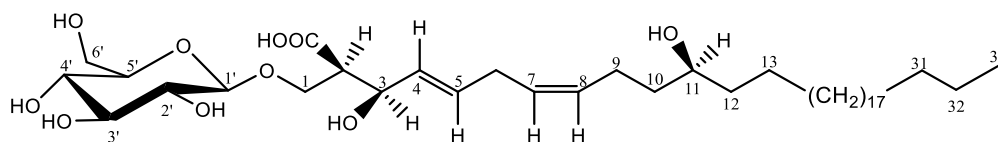
APCI-MS: m/z 814 [M]⁺



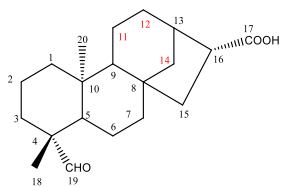
1. 24-Methylenecycloartan-3β-ol



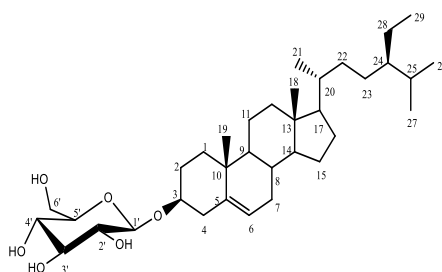
2. Sitoindoside I



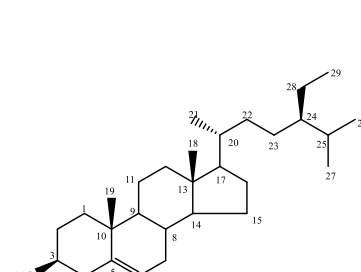
3. Citrullulose



4. Acid 16β-hydro-19-al-entkauran-17-oic.



5. Daucosterol



6. β-Sitosterol

Hình 1. Cấu trúc hoá học của các hợp chất 1 – 6.

Hợp chất 2 được phân lập dưới dạng chất rắn màu trắng. Phổ ¹H NMR, ¹³C NMR xuất hiện tín hiệu của 7 nhóm methyl, trong đó có 2 nhóm methyl bậc ba [δ_H 0,68 (3H, s), 1,00 (3H, s)], 3 nhóm methyl bậc 2 [δ_H 0,92 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, H₃-21), 0,82 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, H₃-26), 0,84 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, H₃-27)] và 2 nhóm methyl bậc một (δ_H 0,84 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, H-29), 0,88 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, H-16''). Sự có mặt của một

phân tử đường glucose được xác định qua các tín hiệu của proton anome (δ_H 4,38 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1'), δ_C 101,2] và 6 proton trong vùng δ_H 3,35-4,42. Hằng số tương tác lớn của proton anome ($J = 7,5$ Hz) cho biết liên kết glucosid trong phân tử có định hướng β. phổ cũng có tín hiệu của một nhóm sp²-methin [δ_H 5,35 (1H, m, H-6), δ_C 122,1]. Phổ ¹³C và phổ DEPT cho tín hiệu cộng hưởng của 7 nhóm methyl, 7 nhóm

methin, 6 carbon của phân tử đường glucose [δ_C 101,2, 73,6, 76,0, 70,1, 73,9, 63,2], một nhóm oxymethin khác (δ_C 79,6), 2 carbon bậc bốn bão hòa (δ_C 36,7, 42,3), 16 nhóm methylen và một số nhóm methylen khác, một liên kết đôi (δ_C 140,3, 122,1), và một nhóm carbonyl dạng ester (δ_C 174,6). Các dữ liệu phổ trên đưa đến nhận định, đây là một hợp chất sterol glucosid có liên kết este của một acid no béo mạch dài. Vị trí của liên kết ester của acid với phân tử glucose được xác định tại vị trí C-6 của glucose dựa trên độ dịch chuyển lớn của tín hiệu C-6 này (δ_C 63,26). Phổ khối APCI-MS cho thấy pic ion phân tử $[M]^+$ tại m/z 814, kết hợp dữ liệu này với các dữ liệu phổ trên cho phép xác định công thức phân tử của chất là $C_{51}H_{90}O_7$. So sánh dữ liệu phổ của **2** với các số liệu đã công bố của các chất trong lớp chất nhận định [10], cấu trúc của **2** được xác định là β -sitosteryl-3 β -glucopyranosid-6'-*O*-palmitat hay còn gọi là sitoindoside I hay longiside B. Hợp chất này thể hiện hoạt tính gây độc tế bào đối với dòng tế bào MCF7 và Bowes với IC_{50} lần lượt là 113 μ M và 152 μ M [9].

Hợp chất 3: Citrulluside

Chất bột màu trắng, nóng chảy ở 176-177 °C, $[\alpha]^{25}_D +8^\circ$ (*c* 0,2, MeOH).

1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_H : 0,92 (1H, t, $J = 7,0$ Hz, H-33), 1,31 (38H, m, H-14→H-32), 1,43 (2H, m, H-13), 1,56 (1H, m, H-12b), 1,72 (1H, m, H-12a), 1,98 (2H, m, H-9), 2,15 (2H, m, H-10), 2,06 (2H, m, H-6), 3,30 (1H, m, H-4'), 3,21 (1H, dd, $J = 8,0; 9,0$ Hz, H-2'), 3,31 (1H, m, H-3'), 3,38 (1H, m, H-5'), 3,68 (1H, dd, $J = 5,0; 11,5$ Hz, H-6'b), 3,74 (1H, dd, $J = 4,0; 10,5$ Hz, H-1b), 3,88 (1H, br,d, $J = 11,5$ Hz, H-6'a), 4,00 (1H, m, H-2), 4,02 (1H, m, H-11), 4,11 (1H, dd, $J = 5,5; 10,5$ Hz, H-1a), 4,14 (1H, m, H-3), 4,29 (1H, d, $J = 7,5$ Hz H-1'), 5,50 (1H, dd, $J = 7,5; 15,5$ Hz, H-4), 5,39 (1H, t, $J = 7,5$ Hz, H-7), 5,38 (1H, t, $J = 7,5$ Hz, H-8), 5,76 (1H, ddd, $J = 7,5; 9,5; 15,5$ Hz, H-5).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_C : 69,7 (C-1), 54,6 (C-2), 72,8 (C-3), 134,4 (C-5), 131,3 (C-4), 33,6 (C-6), 131,3 (C-7), 129,9 (C-8), 28,2 (C-9), 27,8 (C-10), 73,0 (C-11), 35,8 (C-12), 26,2 (C-13), 30,4-30,8 (17C, C-14 → C-30),

33,0 (C-31), 23,7 (C-32), 14,4 (C-33), 104,7 (C-1'), 74,9 (C-2'), 77,91 (C-3'), 71,5 (C-4'), 77,97 (C-5'), 62,6 (C-6'), 177,2 (-COOH).

APCI-MS: m/z 715 $[M]^+$

Hợp chất **3** được phân lập dưới dạng chất bột màu trắng, nóng chảy ở 176-177°C, $[\alpha]^{25}_D +8^\circ$ (*c* 0,2, MeOH). Phổ 1H NMR của **3** xuất hiện tín hiệu cộng hưởng rất mạnh ở δ_H 1,31 (42H, brs) của các nhóm methylen chứng tỏ **3** có nguồn gốc từ tiền chất là một acid béo mạch dài. Trên phổ 1H NMR còn xuất hiện tín hiệu của một proton anom tại δ_H 4,29 (d, $J = 7,5$ Hz, H-1') gợi ý cho sự có mặt của một phân tử đường β -D-glucopyranose trong phân tử. Trên phổ ^{13}C NMR, carbon anome xuất hiện tại δ_C 104,7. Proton anome tại δ_H 4,29 có hằng số tương tác $J = 7,5$ Hz đã chỉ ra sự có mặt của liên kết β -D-glucosidic. Phân tích chi tiết phổ 1H NMR đã cho thấy sự có mặt của khung acid béo gốc. Trên phổ HMBC, tương tác giữa C-1 (δ_C 69,7) của phần aglycon và H-1' của β -glucose (δ_H 4,29) và giữa C-1' (δ_C 104,7) với H-1a (δ_H 4,11) và H-1b (δ_H 3,75) cho phép xác định liên kết glucosidic giữa C-1 và C-1'. Vị trí của nhóm hydroxymethin C-11 được xác định dựa trên tương tác giữa C-11 (δ_C 73,0) với H-10 (δ_H 2,15) và H-12a (δ_H 1,56). Vị trí của oxymethin C-3 (δ_C 72,8) được xác định qua tương tác giữa H-3 (δ_H 4,14) với C-4 (δ_C 131,3), C-5 (δ_C 134,3) và C-1 (δ_C 69,7). Vị trí của nhóm carboxyl tại C-2 được xác định thông qua tương tác giữa carbon của nhóm -COOH (δ_C 177,2) với H-2 (δ_H 4,00). Tương tác H-6 (δ_H 2,06) và C-5 (δ_C 134,3) và C-7 (δ_C 131,3) cho phép xác định liên kết giữa C-5 và C-6. Tương tác giữa C-8 (δ_C 129,9) và H-9 (δ_H 1,98) và H-10a (δ_H 1,69) xác định vị trí của liên kết đôi tại C-7/C-8. Hằng số tương tác nhỏ của H-7 và H-8 ($J_{7,8} = 7,5$ Hz) cho biết cấu hình Z của liên kết đôi này. Tương tác giữa H-3 (δ_H 4,14) và C-4 (δ_C 131,3) và C-5 (δ_C 134,4) cho phép xác định liên kết đôi tại vị trí C-4/C-5. Hằng số tương tác lớn giữa hai proton H-4 và H-5 ($J_{4,5} = 15,5$ Hz) cho biết cấu hình E của liên kết đôi này. Các dữ liệu phổ trên cùng với sự xuất hiện của pic ion phân tử trên phổ khối APCI-MS tại m/z 715 $[M]^+$ cho phép xác định công thức phân tử của **3** là $C_{40}H_{74}O_{10}$.

Trên cơ sở phân tích các dữ liệu phổ như trên và so sánh số liệu phổ của **3** với các số liệu tương ứng đã công bố trong tài liệu tham khảo [10] cho phép xác định cấu trúc của **3** là (4*E*,7*Z*)-2-carboxy-1-*O*- β -D-glucopyranosyl-3,11-dihydroxytritriaconta-4,7-diene được gọi tên là citrulloside.

Hợp chất 4: acid 16 β -hydro-19-*al-ent*-kauran-17-*oic*

Chất bột màu trắng, nhiệt độ nóng chảy: 178-180°C, $[\alpha]_D^{25} -21^\circ$ (*c* 0,03, CHCl₃).

¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ_H : 2,66 (1H, dd *J* = 6,0; 9,0 Hz, H-16), 2,54 (1H, brs, H-13), 2,12 (2H, m, H-3), 0,85 (3H, s, H-20), 0,99 (3H, s, H-18).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ_C : 40,9 (C-1), 18,5 (C-2), 34,2 (C-3), 48,4 (C-4), 56,6 (C-5), 20,4 (C-6), 39,8 (C-7), 44,9 (C-8), 54,5 (C-9), 39,3 (C-10), 18,3 (C-11), 30,9 (C-12), 41,2 (C-13), 38,2 (C-14), 44,4 (C-15), 45,2 (C-16), 182,4 (C-17), 24,3 (C-18), 205,8 (C-19), 16,2 (C-20).

Hợp chất **4** được phân lập dưới dạng bột màu trắng. Phổ ¹³C NMR và DEPT xuất hiện tín hiệu của 20 carbon. Ngoại trừ 2 carbon của nhóm carbonyl (δ_C 182,4) và aldehyd (δ_C 205,8) thì bộ khung phân tử của **4** có 20 carbon phù hợp với một hợp chất diterpenoid khung *ent*-kauran [12,13]. Phổ ¹H NMR có tín hiệu cộng hưởng của 2 nhóm methyl bậc ba ở δ_H 0,85 và 0,99 và một nhóm aldehyd ở δ_H 9,73. Các tín hiệu này đặc trưng cho nhóm methyl ở C-18 có định hướng *equatorial* và nhóm methyl ở C-20 có định hướng *axial* của một hợp chất diterpen khung *ent*-kauran có nhóm andehyd ở C-19. Hai mươi carbon của khung bao gồm hai nhóm methyl ở δ_C 16,25 (C-20) và 24,30 (C-18), 9 nhóm methylen trong khoảng δ_C 18,4-44,5; bốn nhóm methin ở δ_C 56,6 (C-5), 54,5 (C-9), 41,2 (C-13) và 45,21 (C-16); ba carbon bậc bốn ở δ_C 48,4 (C-4), 44,9 (C-8) và 39,3 (C-10); một nhóm carboxyl ở δ_C 182,4 và một nhóm andehyd ở δ_C 205,8. So sánh số liệu phổ ¹³C NMR của **4** với các số liệu tương ứng của các chất diterpen khung *ent*-kauran có nhóm andehyd ở C-19 và nhóm carboxyl ở C-17 [11,12] cho phép xác định

cấu trúc của **4** là acid 16 β -hydro-19-*al-ent*-kauran-17-*oic*. Cấu hình β của H-16 cũng được khẳng định qua sự vắng mặt của tương tác giữa H-16 (δ_H 2,66) và H-13 (δ_H 2,54) trên phổ NOESY.

Hợp chất 5: Daucosterol

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H : 0,64 (3H, s, H-18), 0,95 (3H, s, H-19), 0,90 (3H, d, *J* = 6,5 Hz, H-21), 0,81 (3H, d, *J* = 7,0 Hz, H-26), 0,80 (3H, d, *J* = 7,0 Hz, H-27), 0,83 (3H, t, *J* = 7,5 Hz, H-29).

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ_C : 36,8 (C-1), 31,4 (C-2), 76,7 (C-3), 38,3 (C-4), 140,4 (C-5), 121,1 (C-6), 31,4 (C-7), 31,3 (C-8), 49,6 (C-9), 36,2 (C-10), 20,5 (C-11), 39,1 (C-12), 41,8 (C-13), 56,1 (C-14), 23,8 (C-15), 27,7 (C-16), 55,4 (C-17), 11,6 (C-18), 18,9 (C-19), 35,4 (C-20), 18,6 (C-21), 33,3 (C-22), 25,4 (C-23), 45,1 (C-24), 28,7 (C-25), 19,0 (C-26), 19,6 (C-27), 22,6 (C-28), 11,7 (C-29), 100,8 (C-1'), 73,4 (C-2'), 76,9 (C-3'), 70,1 (C-4'), 76,7 (C-5'), 61,1 (C-6').

Hợp chất **5** được phân lập dưới dạng chất rắn màu trắng, nhiệt độ nóng chảy 283 - 286 °C.

Hợp chất **5** được xác định là daucosterol dựa trên so sánh sắc kí đồ lớp mỏng với chất chuẩn và so sánh số liệu phổ ¹H NMR và ¹³C NMR với tài liệu tham khảo [13].

Hợp chất 6: β -Sitosterol

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H : 0,68 (3H, s, H-18), 0,81 (3H, d, *J* = 7,0 Hz, H-27), 0,83 (3H, d, *J* = 7,0 Hz, H-26), 0,85 (3H, t, *J* = 7,5 Hz, H-29), 0,92 (3H, d, *J* = 6,5 Hz, H-21), 1,00 (3H, s, H-19), 3,52 (1H, m, H-3), 5,34 (1H, m, H-6).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ_C : 37,2 (C-1), 31,6 (C-2), 71,8 (C-3), 42,3 (C-4), 140,7 (C-5), 121,7 (C-6), 31,9 (C-7), 31,9 (C-8), 50,1 (C-9), 36,5 (C-10), 21,1 (C-11), 39,8 (C-12), 42,3 (C-13), 56,7 (C-14), 24,3 (C-15), 28,2 (C-16), 56,0 (C-17), 11,8 (C-18), 19,4 (C-19), 36,1 (C-20), 18,7 (C-21), 33,9 (C-22), 26,1 (C-23), 45,8 (C-24), 29,1 (C-25), 19,8 (C-26), 19,0 (C-27), 23,1 (C-28), 11,9 (C-29).

Chất **6** được phân lập dưới dạng chất rắn dạng phiến, màu trắng. Nhiệt độ nóng chảy là

135-136°C. Hợp chất **6** được xác định là β -sitosterol dựa trên so sánh sắc kí đồ lớp mỏng với chất chuẩn và so sánh số liệu phổ ^1H NMR và ^{13}C NMR với các số liệu đã công bố trong tài liệu tham khảo [14].

3.2. Bàn luận

Đây là nghiên cứu đầu tiên phân lập sáu hợp chất bao gồm β -sitosterol, daucosterol, sitoindoside I, 24-methylenecycloartan- 3β -ol, acid 16 β -hydro-19-al-ent-kauran-17-oic và citrullósido từ rễ của cây dong riềng *C. edulis*. β -Sitosterol là một chất chuyển hoá tự nhiên tìm thấy nhiều trong thực vật, động vật như nấm và có cấu trúc hoá học tương tự cholesterol. Chất này sở hữu rất nhiều hoạt tính sinh học quý như chống viêm, gây apoptosis, chống ung thư, giảm cholesterol máu, điều hoà miễn dịch, chống oxy hoá, bảo vệ thần kinh, chống bệnh tiểu đường, kháng khuẩn và bảo vệ tim mạch [15]. Daucosterol là một sterol được tìm thấy trong thực vật và cũng có cấu trúc tương tự cholesterol động vật. Các nghiên cứu đã chứng minh hợp chất này có hoạt tính điều hoà miễn dịch, chống viêm và chống ung thư [16]. Sitoindoside I là một hợp chất saponin steroid đã được phân lập từ cây bồ cu vễ *Breynia fruticosa* và quả trám trắng *Canarium album* [17]. Hợp chất này đã được chứng minh là có hoạt tính chống viêm ruột và kháng viêm [17]. 24-Methylenecycloartan- 3β -ol là một hợp chất steroid có khung cycloartanol được phân lập trước đây từ cây thông Nhật Bản *Larix kaempferi* [8]. Hợp chất acid 16 β -hydro-19-al-ent-kauran-17-oic đã được phân lập trước đây từ cây na biển *Annona glabra* [11]. Hợp chất citrullósido là một acid béo glucosid đã được phân lập trước đây từ cây dưa đắng *Citrullus colocynthis* Schrad [10]. Như vậy, có thể thấy rằng rễ củ cây *C. edulis* chứa một số hợp chất tiềm năng trong nghiên cứu và phát triển thuốc.

4. Kết luận

Đây là nghiên cứu đầu tiên phân lập 6 hợp chất 24-methylenecycloartan- 3β -ol, sitoindosid

I, citrullósido, acid 16 β -hydro-19-al-ent-kauran-17-oic, daucosterol và β -sitosterol từ rễ củ cây dong riềng *C. edulis*. Cấu trúc hoá học của 6 hợp chất được xác định bằng các phương pháp phổ nghiệm và so sánh với các tài liệu tham khảo.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (Nafosted), Bộ Khoa học và Công nghệ, mã số 106.02-2018.334.

Tài liệu tham khảo

- [1] T. H. Vu, Q. U. Le, Edible *Canna* (*Canna edulis* Ker), a Potential Crop for Vietnam Food Industry, *Int. J. Bot.*, Vol. 4, No. 4, 2019, pp. 58-59.
- [2] A. S. A. Snafi, Bioactive Components and Pharmacological Effects of *Canna indica* - an Overview, *Int. J. Pharmacol. Toxicol.*, Vol. 5, No. 2, 2015, pp. 71-75.
- [3] N. Tanakar, The Utilization of Edible *Canna* Plants in Southeastern Asia and Southern China, *Econ. Bot.*, Vol. 58, No. 1, 2004, pp. 112-114.
- [4] J. Zhang, W. Z. Wu, Q. Mi, Q. Phenolic Compounds from *Canna edulis* Ker Residue and Their Antioxidant Activity, *LWT - Food Sci. Technol.*, Vol. 44, No. 10, 2011, pp. 2091-2096.
- [5] J. Zhang, W. Z. Wu, Soluble Dietary Fiber from *Canna edulis* Ker By-product and Its Physicochemical Properties, *Carbohydr. Polym.*, No. 92, No. 1, 2013, pp. 289-296.
- [6] F. Xie, S. Gong, W. Zhan, J. Wu, Z. Wang, Potential of Lignin from *Canna edulis* Ker Residue in the Inhibition of α -d-glucosidase: Kinetics and Interaction Mechanism Merging with Docking Simulation, *Int. J. Biol. Macromol.*, Vol. 95, No. 2017, pp. 592-602.
- [7] T. M. H. Nguyen, H. L. Le, T. T. Ha, B. H. Bui, N. T. Le, V. H. Nguyen, T. V. A. Nguyen, Inhibitory Effect on Human Platelet Aggregation and Coagulation and Antioxidant Activity of *Canna edulis* Ker Gawl Rhizomes and Its Secondary Metabolites, *J. Ethnopharmacol.*, Vol. 263, 2020, pp.113-136.
- [8] J. D. P. Teresa, J. G. Urones, J. S. Marcos, P. Basabe, M. J. S. Cuarado, R. F. Moro, Triterpenes from *Euphorbia broteri*, *Phytochem.*, Vol. 26, 1987, pp. 1767-1776.

- [9] A. T. Nguyen, H. Malonne, P. Duez, R. V. Fastre, M. Vanhaelen, J. Fontaine, Cytotoxic Constituents from *Plumbago zeylanica*, *Fitoterapia*, Vol. 75, No. 5, 2004, pp. 500-504.
- [10] F. J. Momeni, S. F. Kimbu, B. L. Sondengam, M. T. H. Khan, M. I. Choudhary, A. U. Rahman, Potent Inhibitors of Tyrosinase Activity from *Citrullus colocynthis* Schrad. (Cucurbitaceae), *Acta Pharmaceutica Scientia*, Vol. 52, 2010, pp. 328-334.
- [11] Y. C. Wu, Y. C. Hung, F. R. Chang, M. Cosentino, H. K. Wang, K. H. Lee, Identification of ent-16 β ,17-dihydroxykauran-19-oic Acid as an Anti-HIV Principle and Isolation of the New Diterpenoids Annosquamosins A and B from *Ammonia squamosa*. *J. Nat. Prod.*, Vol. 59, No. 6, 1996, pp. 635-637.
- [12] F. R. Chang, P. Y. Yang, J. Y. Lin, K. H. Lee, Y. C. Wu, Bioactive Kaurane Diterpenoids from *Ammonia glabra*, *J Nat Prod*, Vol. 61, No. 4, 1998, pp. 437-439.
- [13] F. M., Moghaddam, M. Farimani, M. Amin, Chemical Constituents of Dichloromethane Extract of Cultivated *Satureja khuzistanica*. *Evid Based Complement Alternat Med.*, Vol. 4, No. 1, 2007, pp. 95-98.
- [14] Z. Sheng, Z. Dai, S. Pan, H. Wang, Y. Hu, W. Ma, Isolation and Characterization of an α -glucosidase Inhibitor from *Musa spp.* (Baxijiao) Flowers, *Molecules*, Vol. 19, No. 7, 2014, pp. 10563-10573.
- [15] E. Gupta, β -sitosterol: Predominant Phytosterol of Therapeutic Potential, *Innova Food Tech*, Vol. 32, 2020, pp. 465-477.
- [16] J. Zeng, X. Liu, X. Li, Y. Zheng, B. Liu, Y. Xiao, Daucosterol Inhibits the Proliferation, Migration and Invasion of Hepatocellular Carcinoma Cells via Wnt/ β -catenin Signaling, *Molecules*, Vol. 22, No. 2017, pp. 862.
- [17] K. H. Kuo, Y. T. Yeh, S. Y. Pan, S. C. Hsieh, Identification and Structural Elucidation of Anti-Inflammatory Compounds from Chinese Olive (*Canarium Album* L.) Fruit Extracts. *Foods*, Vol. 8, No. 10, 2019, pp. 441.