

Cuong, Nguyen Hoai Nam, Phan Van Kiem, Young Ho Kim, Chau Van Minh (2015), Anti-inflammatory tirucallane saponins from *Paramignya scandens*, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 63(7), pp. 558-564. 7. Yang B. -Y., Xia Y. -G., Chen D., Kuang H. -X. (2010), Chemical constituents from the flower of *Datura metel*, *Chinese Journal of Natural Medicines*, 8(6), 429-432. 8. Songsiang U., Thongthoom T., Zeekpudsa P., Kukongviriyapan V., Boonyarat C., Wangboonskul J., Yenjaifrom C. (2012), Antioxidant activity and cytotoxicity against cholangiocarcinoma of carbazoles and coumarins from *Clausena harmandiana*, *Science Asia*, 38, 75-81. 9. Kumar V., Mohammed Niyaz N. M., Mahinda Wickramaratne D. B., Balasubramaniam S. (1991), Tirucallane derivatives from *Paramignya monophylla* fruits, *Phytochemistry*, 30(4), 1231-1233. 10. Kumar V., Mohamed Niyaz N. M., Mahinda Wickramaratne D. B. (1995), Coumarins from stem bark of *Paramignya monophylla*, *Phytochemistry*, 38(3), 805-806. 11. Wattanapiromsakul C., Waterman P. G. (2000), Flavanone, triterpene and chromene derivatives from the stems of *Paramignya griffithii*, *Phytochemistry*, 55(3), 269-273.

Tạp chí Dược liệu, tập 21, số 1+2/2016 (Trang 40 - 44)

THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA PHÂN ĐOẠN *n*-HEXAN VỎ HẠT Ý DĨ

Nguyễn Thị Thu¹, Đỗ Thị Hà^{1*}, Vũ Đức Lợi², Nghiêm Xuân Bách³

¹Viện Dược liệu; ²Khoa Y Dược, Đại học Quốc gia Hà Nội;

³Học Viện Quân y 103

*E-mail: hado.nimms@gmail.com

(Nhận bài ngày 06 tháng 11 năm 2015)

Tóm tắt

Năm hợp chất: triolein (1), β -sitosterol (2), daucosterol (3), β -sitosterol-3-O-6-oleoyl- β -D-glucopyranosid (4) và 1-monolinolein (5) đã được phân lập từ phân đoạn *n*-hexan của vỏ hạt ý dĩ. Cấu trúc của các hợp chất này được xác định dựa trên các đặc điểm lý hóa, dữ liệu phổ (NMR, MS) và so sánh với tài liệu đã công bố. Các hợp chất 4 và 5 lần đầu tiên phân lập từ cây này.

Từ khóa: Ý dĩ, Triolein, β -sitosterol-3-O-6-oleoyl- β -D-glucopyranosid, 1-monolinolein.

Summary

Chemical Compounds from *n*-hexane Fraction of Adlay (*Coix lachryma-jobi* L. var. *ma-yuen* Stapf.) Seed Hull

Five compounds were isolated from the *n*-hexane fraction of adlay seed hull, including triolein (1), β -sitosterol (2), daucosterol (3), β -sitosterol-3-O-6-oleoyl- β -D-glucopyranoside (4), and 1-monolinolein (5). Their structures were determined on the basis of their physicochemical properties and spectroscopic data analyses, such as NMR and MS in comparison with references. Compounds 4 and 5 were reported from *C. lachryma-jobi* for the first time.

Keywords: *Coix lachryma-jobi*, Triolein, β -sitosterol-3-O-6-oleoyl- β -D-glucopyranoside, 1-monolinolein.

1. Đặt vấn đề

Ý dĩ hay còn gọi là bobo, hạt cườm, cườm gạo, dĩ mẽ, co dưới, mạy păt..., có tên khoa học *Coix lachryma-jobi* L. var. *ma-yuen* Stapf., họ Lúa Poaceae [1]. Cây được trồng và mọc hoang ở nhiều nơi từ Bắc vào Nam; ngoài ra còn có ở Trung Quốc và các nước nhiệt đới châu Á. Thành phần hóa học của hạt ý dĩ bao gồm tinh bột 50 - 79%, protein 16 - 19%, dầu béo 2 - 7%, lipid (5,67 % glycolipid, 1,83% phospholid, sterol...), thiamin, acid amin, adenosin [2] và chất vô cơ. Dầu béo có coixenolid (0,25%), coixol. Lá và rễ chứa benzoxazon. Rễ có một số dẫn chất lignan và syringyl glycerol [1]. Ngoài tinh bột và dầu béo là thành phần chính, trong ý dĩ còn có các

hợp chất flavonoid và phenolic [3]. Các nghiên cứu trên thế giới đã cho thấy ý dĩ có tác dụng chống ung thư [4], chống viêm [5], chống dị ứng [3]... Y học cổ truyền sử dụng ý dĩ trong điều trị các bệnh ung thư, viêm, hen suyễn, ho, rối loạn dạ dày, tiêu chảy, tiểu đường.. [6].

Trong nghiên cứu sàng lọc về tác dụng chống ung thư trên dòng tế bào MCF-7 đối với cao cồn và các cao phân đoạn như *n*-hexan, ethyl acetat và nước của vỏ hạt, nhân hạt và cám hạt ý dĩ thông qua thí nghiệm kích hoạt protein p53, liên quan đến chu trình tế bào, phân đoạn *n*-hexan của vỏ hạt ý dĩ thể hiện tác dụng tăng biểu hiện gen p53 tốt nhất (kết quả sàng lọc được công bố trong kết quả nghiên cứu dược lý). Do vậy, nghiên cứu

này được thực hiện với mục tiêu là phân lập và xác định cấu trúc của các hợp chất chính từ phân đoạn *n*-hexan vô hạt ý dĩ.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Mẫu nghiên cứu là vỏ hạt ý dĩ (adlay hull) được thu hái tại tỉnh Yên Bái vào tháng 12/2014 và được xác định bởi TS. Đỗ Thị Hà. Mẫu (HTV-211214) được lưu tại Khoa Hóa Thực vật, Viện Dược liệu.

2.2. Dung môi, hóa chất

Các dung môi dùng trong chiết xuất, phân lập như ethanol 96%, methanol (Me), *n*-hexan (Hx), dicloromethan (MC), ethyl acetat (EA), và *n*-buthanol (Bu) đều đạt tiêu chuẩn công nghiệp và được chưng cất lại trước khi dùng. Pha tĩnh dùng trong sắc ký cột là *silica gel* pha thường (0,040 - 0,063 mm, Merck) và YMC RP-18 (Fuji Silysia Chemical Ltd.). Bàn mỏng tráng sẵn DC-Alufolien 60 F₂₅₄ (Merck) (*silica gel*, 0,25 mm) và bàn mỏng pha đảo RP-18 F₂₅₄ (Merck, 0,25 mm). Phát hiện vết chất bằng đèn tử ngoại ở hai bước sóng 254 nm và 365 nm hoặc dùng dung dịch H₂SO₄ 10% trong EtOH 96% rồi hơi nóng.

2.3. Thiết bị, dụng cụ

Máy cất quay Rotavapor R-220, Rotavapor R-200 (BUCHI); tủ sấy Memmert, Binder-FD115; cân phân tích Precisa 262SMA-FR; đèn UV-Vilber Lourmat; cột thủy tinh; các dụng cụ cần thiết trong phòng thí nghiệm. Phổ APCI-MS được đo trên máy Varian Agilent 1100LC-MSD. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân được đo trên máy Bruker AM500 FT-NMR, chất nội chuẩn là tetramethyl silan.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp phân lập các hợp chất

Dược liệu được chiết hồi lưu bằng dung môi EtOH 96%. Phân đoạn bằng dung môi công nghiệp Hx và EA. Sử dụng sắc ký cột với chất nhồi cột là *silica gel* pha thường và pha đảo để phân lập các hợp chất. Theo dõi các phân đoạn chất bằng sắc ký lớp mỏng. Phát hiện vết chất bằng đèn tử ngoại hoặc dùng thuốc thử. Kiểm tra độ tinh khiết của các chất phân lập bằng sắc ký lớp mỏng.

2.4.2. Phương pháp xác định cấu trúc hóa học các hợp chất

Xác định cấu trúc các hợp chất phân lập được dựa trên các đặc tính lý hóa và các phương pháp phổ bao gồm: phổ khối lượng (APCI-MS), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và so sánh dữ liệu phổ thu được với các dữ liệu phổ đã công bố.

2.5. Chiết xuất và phân lập các hợp chất

Vỏ hạt ý dĩ (5,85 kg) đã làm khô được chiết với EtOH 96% bằng phương pháp chiết hồi lưu, trong thời gian 3 h x 3 lần, ở nhiệt độ 70°C với tỷ lệ dược liệu/dung môi là 10:1. Gộp dịch chiết cất thu hồi dung môi dưới áp suất giảm thu được 681,12 g cao EtOH 96%. Lưu mẫu 12,34 g, phần còn lại tiến hành lắ phân đoạn với các dung môi có độ phân cực tăng dần: Hx, EA và Bu. Cất thu hồi dung môi dưới áp suất giảm thu được 280,00 g Hx, 11,67 g EA, 60,00 g Bu và 70,00 g cặn nước. Phân đoạn Hx (210,00 g) được đưa lên cột pha thường hệ dung môi rửa giải gradient Hx-EA (100:0, 70:1, ..., 1:10) thu được 9 phân đoạn ký hiệu là T1CL1A~T1CL1I. T1CL1A được phân lập trên cột sắc ký pha thường, hệ dung môi rửa giải gradient Hx-EA (100:0~10:1) thu được hợp chất 1 (CLH1, 3,00 g). Hợp chất 2 (CLH2, 100,0 mg) được tinh chế từ phân đoạn T1CL1C (6,70 g) và phân đoạn T1CL1B (20,0 g) sau khi kết tinh trong dung môi MC-Me (1:1) và acetone. Lọc, rửa tủa của phân đoạn T1CL1H (789,0 mg) và kết tinh lại trong hệ dung môi MC-Me (1:1) thu được hợp chất 3 (CLH3, 190,9 mg). Phân đoạn T1CL1F (13,6 g) được phân lập bằng sắc ký cột pha thường, rửa giải bằng dung môi MC, thu được 5 phân đoạn, ký hiệu T1CL1F1~T1CL1F5. Phân đoạn T1CL1F5 (1,5 g) được đưa lên cột sắc ký pha thường, hệ dung môi MC-Me (50:1 ~ 10:1), thu được phân đoạn T1CLF5.1 (629,3 mg). T1CLF5.1 được rửa nhiều lần bằng acetone thu được 88,8 mg chất rắn (hợp chất 4 CLH4). Hợp chất 5 (3,0 g) thu được sau khi tinh chế phân đoạn T1CL1F4 (13,6 g) bằng sắc ký cột pha thường với hệ dung môi gradient MC-Me (100:1 ~ 20:1) và sắc ký cột pha đảo, hệ dung môi acetone-nước (4:1).

3. Kết quả nghiên cứu và bàn luận

Hợp chất 1: Dạng dầu màu trắng; phổ APCI-MS: m/z 886,8 $[M+H]^+$ C₅₇H₁₀₄O₆ (M = 884,78). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H: 5,34 (6H, m, H-9', H-10', H-9'', H-10'', H-9''', H-10'''); 5,26 (1H, t,

H-2), 4,29 (2H, dd, $J = 4,0; 12,0$ Hz, H-1); 4,15 (2H, dd, $J = 6,0; 12,0$ Hz, H-3); 2,31 (6H, t, H-2', H-2'', H-2'''); 2,0 (12H, H-8', H-11', H-8'', H-11'', H-8''', H-11'''); 1,60 (6H, m, H-3', H-3'', H-3'''); 1,30 (60H, CH₂); 0,88 (9H, t, H-18', H-18'', H-18'''). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_C : 68,9 (C-2); 62,1 (C-1, C-3); 173,3 (C-1', C-1'''); 172,8 (C-1''); 130,0 (C-9', C-10', C-9'', C-10''); 129,7 (C-9'', C-10''); 22,7-34,2 (CH₂); 14,1 (C-18', C-18'', C-18''').

Phân tích sơ bộ phổ proton, carbon 13 và phổ DEPT, kết hợp với đặc điểm vật lý của 1, gợi ý đây là acid béo có 3 mạch không no và có số carbon bằng nhau. Cụ thể: trên phổ ¹H-NMR, xuất hiện các tín hiệu của proton olefinic tại 5,34 (6H, m, H-9', H-10', H-9'', H-10'', H-9''', H-10''') ppm; 1 proton methin của nhóm glycerol tại 5,26 (1H, t, H-2) ppm; 4 proton tại 4,15 (2H, dd, $J = 6,0; 12,0$ Hz, H-3) và 4,29 (2H, dd, $J = 4,0; 12,0$ Hz, H-1) ppm ở dạng doublet là proton nhóm glycerol; 6 proton methylen tại 2,31 (6H, t, H-2', H-2'', H-2''') ppm ở vị trí α so với nhóm carbonyl; 6 proton methylen tại 1,60 (6H, m, H-3', H-3'', H-3''') ppm ở vị trí β so với nhóm carbonyl; 12 proton methylen tại 2,00 ppm bên cạnh các proton olefinic; 60 proton methylen trong chuỗi của acid béo tại 1,30 ppm và 9 proton của nhóm methyl đầu mạch tại 0,88 (9H, t, H-18', H-18'', H-18''') ppm. Phổ ¹³C-NMR, xuất hiện tín hiệu của carbon carbonyl tại 173,3 (C-1', C-1''') và 172,8 ppm (C-1''); carbon olefinic được thể hiện qua các tín hiệu tại 130,0 ppm (C-9', C-10', C-9'', C-10'') và 129,7 ppm (C-9'', C-10''), 1 carbon methin tại 68,9 ppm (C-2); 2 carbon của nhóm glycerol tại 62,1 ppm (C-1, C-3); 3 carbon methyl tại 14,1 ppm (C-18', C-18'', C-18''') và các carbon methylen nằm trong vùng trường từ 22,7 đến 34,2 ppm. Phổ DEPT xuất hiện tín hiệu của 3 carbon bậc 4, 3 carbon methyl, 7 carbon methin, và khoảng 44 carbon methylen. Phổ APCI-MS xuất hiện pic ion giả phân tử tại m/z : 885,8 [M+H]⁺ tương ứng công thức phân tử C₅₇H₁₀₄O₆ (M = 884,78). Từ những dữ kiện trên kết hợp so sánh với các thông tin về hợp chất triolein và các dẫn chất trong tài liệu [7], [8], có thể khẳng định 1 là triolein.

Hợp chất 2: Dạng tinh thể hình kim không

màu; nhiệt độ nóng chảy là 133-135°C; tan trong cloroform, không tan trong methanol; không hấp thụ UV 254 và 365 nm. Trên sắc ký lớp mỏng, sau khi nhúng trong dung dịch H₂SO₄ 10% /EtOH 96% và hơi nóng trên bếp điện thấy hợp chất này có màu hồng tươi rồi xanh tím dần. Dựa vào các đặc trưng hóa lý kết hợp chấm sắc ký đối chứng, 2 được xác định là β -sitosterol.

Hợp chất 3: Dạng bột vô định hình màu trắng; nhiệt độ nóng chảy là 290-294°C; hiện màu từ tím hồng sang xanh tím với dung dịch H₂SO₄ 10% trong EtOH 96% sau khi đốt. Chấm sắc ký đối chứng có thể xác định 3 là daucosterol.

Hợp chất 4: Dạng dầu; phổ APCI-MS (dương) m/z : 842,3 [M+H]⁺; ESI-MS (âm) m/z : 161,0 [M-C₁₈H₃₃O-C₂₉H₄₉O-H]⁻, m/z : 413,3 [M-C₁₈H₃₃O-C₆H₁₀O₅]⁻; m/z : 139,2 [M-C₄₃H₇₃O₇]⁻. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H : 5,36 (2H, m, -CH=CH-); 5,34 (1H, m, H-6); 4,44 (1H, dd, $J = 5,5; 12,0$ Hz, H-6'a); 4,38 (1H, d, $J = 7,0$ Hz, H-1'); 4,25 (1H, dd, $J = 2,0; 12,0$ Hz, H-6'b); 3,56 (1H, m, H-5'); 3,54 (1H, dd, $J = 8,0; 8,5$ Hz, H-5'); 3,46 (1H, m, H-3'); 3,44 (1H, m, H-4'); 3,38 (1H, dd, $J = 9,0; 11,5$ Hz, H-2'); 3,55 (1H, dd, $J = 6,0; 11,5$ Hz, H-3); 2,35 (2H, m, H-2''); 1,28 (30H, m, (CH₂)₁₅); 1,09 (3H, s, H-19); 0,98 (6H, d, $J = 6,0$ Hz, Me-18'', Me-28); 0,95 (3H, d, $J = 6,8$ Hz, Me-21); 0,89 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, Me-29); 0,88 (3H, d, $J = 7,0$ Hz, Me-26); 0,68 (3H, s, Me-18). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_C : 37,3 (C-1); 31,5 (C-2); 73,5 (C-3); 42,4 (C-4); 140,3 (C-5); 121,1 (C-6); 31,8 (C-7); 31,9 (C-8); 50,2 (C-9); 36,7 (C-10); 21,0 (C-11); 39,8 (C-12); 42,4 (C-13); 56,8 (C-14); 24,3 (C-15); 28,3 (C-16); 56,1 (C-17); 11,8 (C-18); 19,3 (C-19); 36,1 (C-20); 18,8 (C-21); 34,2 (C-22); 25,2 (C-23); 45,8 (C-24); 29,1 (C-25); 19,4 (C-26); 19,0 (C-27); 23,1 (C-28); 11,0 (C-29); Glc: 100,2 (C-1'); 73,9 (C-2''); 76,0 (C-3''); 70,2 (C-4''); 79,6 (C-5''); 63,3 (C-6''); 174,6 (C-1''); 33,9 (C-2''); 25,7 (C-3''); 31,8 (C-8''); 130,2 (C-9''); 130,0 (C-10''); 31,7 (C-11''); 29,2-29,7 (-CH₂-; C-4'', 5'', 6'', 7'', 12'', 13'', 14'', 15'', 16''); 22,7 (C-17''); 14,1 (C-18'').

Phân tích phổ 1D-NMR cho thấy 4 có khung sterol nối với 1 phân tử đường và một mạch béo dài. Phổ ¹H-NMR cho thấy 4 có 3 proton olefinic

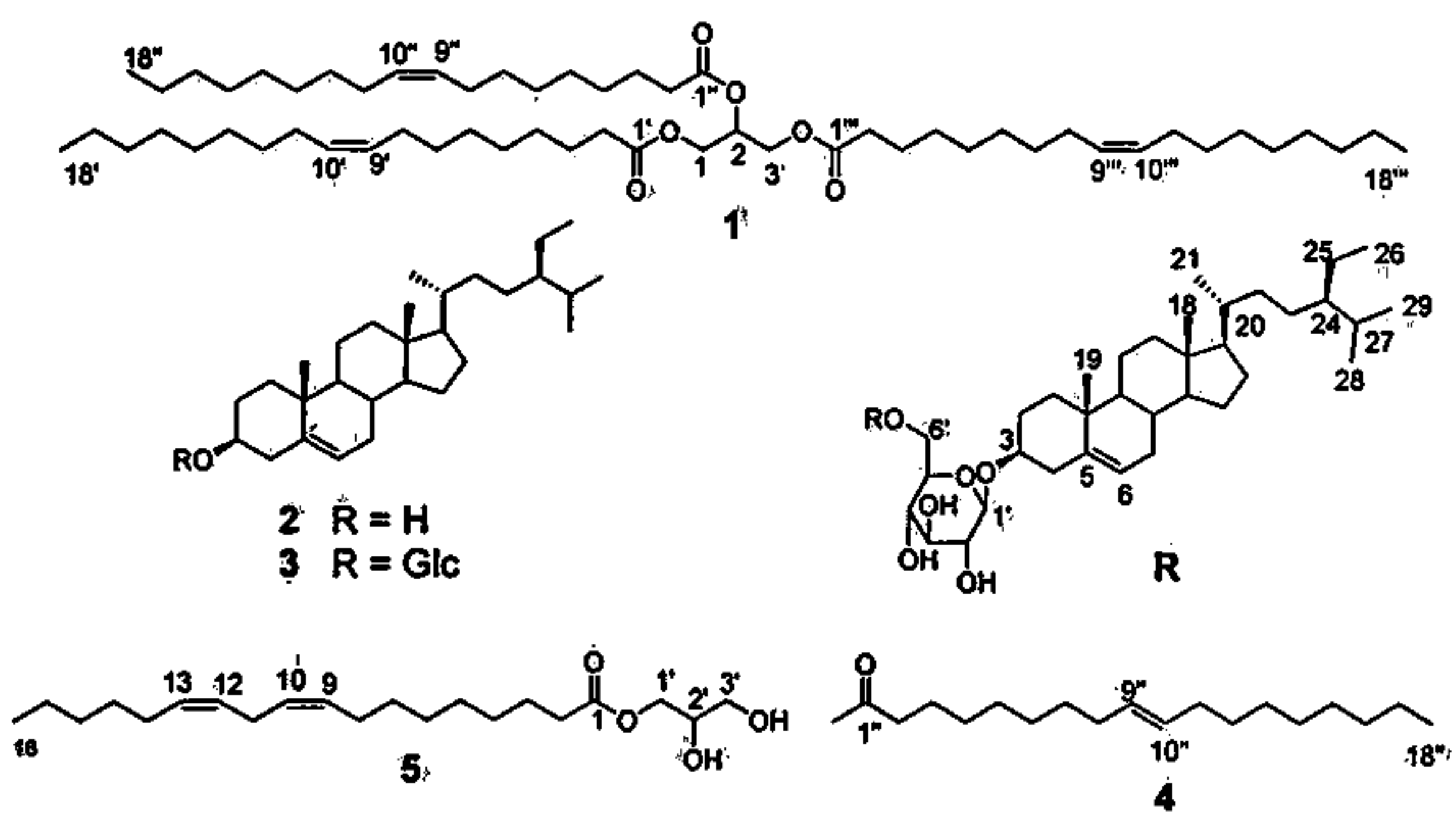
PC, tan
 ol, không
 lý học
 H₂SO₄
 điện tích
 do tìm của
 chất sắc
 terol.
 định hình
 90-294°C
 với dung
 u khi để
 các định
 phổ AO
 7-MS (m
 m/z: 413
 [M-C₆H₁₀O₅]
 : 5,36 (2H, d,
 4,4 (1H, d,
 J = 7,0 Hz, H-9')
 Hz, H-9')
 : 0,0, 1,31
 1, m, H-1)
 1,55 (1H, d,
 m, H-2)
 1-19; 4,11
 1,95 (2H, d,
 7,0 Hz, H-11')
 1,68 (2H, d,
 δ_C: 37,3
) : 140,3
 8); 50,2
 : 12, 14,
 3 (C-10')
 : 36,1 (C-19)
 : 23, 41
) (C-27)
 : 1'; 73
 : 5'; 63
 (C-3')
 7); 31,1
 7'; 12'
 18').
 4 có b
 ở mạch
 tron olef

tại δ_H: 5,36 (2H, m, -CH = CH-), và 5,34 (1H, m, H-6); 7 nhóm methyl tại 1,09 (3H, s, H-19); 0,98 (3H, d, J = 6,0 Hz, Me-18''', Me-28); 0,95 (3H, d, J = 6,8 Hz, Me-21); 0,89 (3H, t, J = 7,0 Hz, Me-29); 0,88 (3H, d, J = 7,0 Hz, Me-26); 0,68 (3H, s, Me-18) ppm; 1 proton của phân tử đường tại δ_H: 4,38 (1H, d, J = 7,0 Hz, H-1') với hằng số J = 7,0 Hz đặc trưng cho phân tử đường glucose. Phổ carbon-13 cho thấy 4 có 1 carbon carbonyl tại 174,6 (C-1'') ppm; 4 carbon olefinic ở 140,3 (C-5); 121,1 (C-6); 130,2 (C-9'') và 130,0 (C-10''); 7 carbon methyl [δ_C: 11,8 (C-18); 19,3 (C-19); 18,8 (C-21); 19,4 (C-26); 23,1 (C-28); 11,0 (C-29) và 14,1 (C-18'')] và các tín hiệu của phân tử đường tại 100,2 (C-1'); 73,9 (C-2'); 76,0 (C-3'); 70,2 (C-4'); 79,6 (C-5'); 63,3 (C-6'). Phổ ESI (âm) xuất hiện pic ion tại m/z: 161,0 [M-C₁₈H₃₃O-C₂₉H₄₉O-H]⁻ cho thấy 4 có 1 phân tử đường C₆H₁₀O₅ (M = 162,05), m/z: 413,3 [M-C₁₈H₃₃O - C₆H₁₀O₅]⁻ tương ứng với phân tử sitosteryl (M = 413,40); m/z: 139,2 [M-C₄₃H₇₃O₇]⁻ ứng với phân tử oleyl bị phân cắt tại vị trí C-9'' (C₁₀H₁₉). So sánh những dữ liệu thu được với tài liệu [9, 10] có thể khẳng định 4 là β-sitosterol-3-O-6-oleoyl-β-D-glucopyranosid.

Hợp chất 5: Dạng gồm; phổ APCI-MS (dương) m/z: 355,2 [M+H]⁺ và ESI-MS (dương) m/z: 377,1 [M+Na]⁺. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H: 5,34 (4H, m, H-9', H-10', H-12', H-13'); 4,08-4,11 (2H, dd, J = 6,0; 11,0 Hz, H-1, H-1b); 3,87

(1H, m, H-2); 3,63 (1H, dd, J = 4,5; 11,5 Hz, H-3a); 3,55 (2H, dd, J = 6,0; 11,5 Hz, H-3b); 2,77 (2H, dd, J = 6,5; 7,0 Hz, H-11'); 2,34 (2H, t, J = 7,5 Hz, H-2'); 2,00 (4H, H-8', H-14'); 1,62 (2H, m, H-3'); 1,31 (20H, 10CH₂); 0,89 (3H, t, H-18'). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ_C: 65,3 (C-1); 70,1 (C-2); 63,4 (C-3); 174,7 (C-1''); 34,3 (C-2'); 25,0 (C-3'); 27,3 (C-8'; 14'); 130,4 (C-9'); 129,9 (C-10'); 25,8 (C-11'); 128,2 (C-12'); 130,2 (C-13'); 29,2-29,8 (7'CH₂); 14,1 (C-18').

Phổ 1D-NMR cho thấy 5 là 1 dẫn chất của glycerol có mạch béo dài. Ba tín hiệu tại δ_C: 65,3 (C-1), 70,1 (C-2) và 63,4 (C-3) trên phổ ¹³C-NMR đặc trưng cho phân tử glycerol. Ngoài ra, trên phổ ¹H-NMR cũng cho thấy các tín hiệu của phân tử glycerol tại 4,08-4,11 (2H, dd, J = 6,0; 11,0 Hz, H-1, H-1b); 3,87 (1H, m, H-2); 3,63 (1H, dd, J = 4,5; 11,5 Hz, H-3a) và 3,55 (2H, dd, J = 6,0; 11,5 Hz, H-3b) ppm. Các tín hiệu proton tại 5,34 (4H, m, H-9', H-10', H-12', H-13') và các tín hiệu carbon tại 130,4 (C-9'); 129,9 (C-10'); 128,2 (C-12') và 130,2 (C-13') cho thấy 5 có 2 liên kết đôi trong phân tử. Ngoài ra, 5 còn 1 nhóm keton tại 174,7 (C-1'') ppm, 1 carbon methyl đầu mạch tại 14,1 (C-18') ppm. Phổ APCI-MS (dương) xuất hiện pic tại m/z: 355,2 [M+H]⁺ và ESI-MS (dương) m/z: 377,1 [M+Na]⁺ tương ứng với công thức phân tử C₂₁H₃₈O₄ (M = 354,28). Từ các dữ kiện thu được kết hợp so sánh với tài liệu [11] có thể kết luận hợp chất 5 là 1-monolinolein.



Hình 1. Cấu trúc của các hợp chất 1-5

Từ phân đoạn *n*-hexan vô hạt ý dĩ đã phân lập được 5 hợp chất trong đó 2 hợp chất β -sitosterol-3-*O*-6-oleoyl- β -D-glucopyranosid và 1-monolinolein lần đầu tiên được phân lập từ ý dĩ và hợp chất triolein được chứng minh là có tác dụng chống ung thư trên các dòng tế bào A549, HCT116, MDA-MB-231 và SW1990 [12]. Ngoài ra, triolein còn có hoạt tính ức chế sự tăng sinh của tế bào ung thư phổi [13].

4. Kết luận

Hai chất béo và 3 sterol đã được phân lập và xác định cấu trúc từ phân đoạn *n*-hexan của vô

hạt ý dĩ; trong đó các hợp chất β -sitosterol-3-*O*-6-oleoyl- β -D-glucopyranosid và 1-monolinolein lần đầu tiên được phân lập từ ý dĩ.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả chân thành cảm ơn sự tài trợ kinh phí từ Chương trình Khoa học và Công nghệ trọng điểm cấp nhà nước giai đoạn 2013-2018: Khoa học và công nghệ phục vụ phát triển bền vững vùng Tây Bắc, mã số KHCN-TB.05C/13-18. Ngoài ra, nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Trung tâm NMR thuộc Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ chúng tôi đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các hợp chất tinh khiết.

Tài liệu tham khảo

1. Viện Dược liệu (2006), *Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam, Tập II*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 1155-1157.
2. Otsuka H., Takeuchi M., Inoshiri S., Sato T., Yamasaki K. (1989), Phenolic compounds from *Coix lachryma-jobi* var. *ma-yuen*, *Phytochemistry*, 28(3), 883-886.
3. Chen H. J., Shih C. K., Hsu H. Y., Chiang W. (2010), Mast cell-dependent allergic responses are inhibited by ethanolic extract of adlay (*Coix lachryma-jobi* L. var. *ma-yuen* Stapf.) testa", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(4), 2596-2601.
4. Lee M. Y., Lin H. Y., Cheng F., Chiang W. C., Kuo Y. H. (2008), Isolation and characterization of new lactam compounds that inhibit lung and colon cancer cells from adlay (*Coix lachryma-jobi* L. var. *ma-yuen* Stapf) bran, *Food and Chemical Toxicology*, 46(6), 1933-1939.
5. Seo W. G., Pae H. O., Chai K. Y., Yun Y. G., Kwon T. H., Chung H. T. (2000), Inhibitory effects of methanol extract of seeds of Job's Tears (*Coix lachryma-jobi* L. var. *ma-yuen*) on nitric oxide and superoxide production in RAW 264.7 macrophages, *Immunopharmacology and Immunotoxicology*, 22(3), pp.545-554.
6. Sin M. K., Kim C. M., Ahn D.-K., Lee K. S. (1997), *Dictionary of Chinese Materia Medica (in Korean)*; Jungdam publishing, Seoul, p.3426.
7. Maritza F. Díaz, José A. Gavín, Jailson B. De Andrade (2008), Structural characterization by Nuclear Magnetic Resonance of ozonized triolein, *Grasas y Aceites*, 59(3), 274-281.
8. Vlahov G. (1999), Application of NMR to the study of olive oils, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 35, 341-357.
9. Ghosal S., Saini K. S. (1984), Sитоindosides I and II, two new antiulcerogenic sterylacylglucosides from *Musa paradisiaca*, *Journal of Chemical Research. Synopses*, 110.
10. Hashimoto T., Tori M., Asakawa Y. (1991), Piscicidal sterol acylglucosides from *Edgeworthia chrysantha*, *Phytochemistry*, 30(9), 2927-2931.
11. Thanomsab B., Watcharachaipong T., Chotelersak K., Arunrattiyakorn P., Nitoda T., Kanzaki H. (2004), Monoacylglycerols: glycolipid biosurfactants produced by a thermotolerant yeast, *Candida ishiwadae*, *Journal of Applied Microbiology*, 96(3), 588-592.
12. Jia M., Ming Q. L., Zhang Q. Y., Chen Y., Cheng N., Wu W. W., Han T., Qin L. P. (2014), *Gibberella moniliformis* AH13 with antitumor activity, an endophytic fungus strain producing triolein isolated from adlay (*Coix lachryma-jobi*: poaceae), *Current Microbiology*, 69(3), 381-387.
13. Guardiola-Serrano F., Beteta-Gobel R., Rodriguez-Lorca R., Ibarguren M., Lopez D. J., Teres S., Alvarez R., Alonso-Sande M., Busquets X., Escriba P. V. (2015), The novel anticancer drug hydroxytriolein inhibits lung cancer cell proliferation via a protein kinase calpha- and extracellular signal-regulated kinase 1/2-dependent mechanism, *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 354(2), 213-224.

Tap chí Dược liệu, tập 21, số 1+2/2016 (Trang 44 - 49)

ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG DƯỢC LIỆU HỒNG HOA TRỒNG TẠI PHÚ THỌ VÀ HÀ NỘI

Đinh Văn Lộc¹, Trần Anh Phương², Nguyễn Thị Hà Ly³, Phương Thiện Thương^{3,*}

¹Công ty TNHH Thương mại Dược phẩm Đông Á;

²Công ty cổ phần Khoa học công nghệ Đông Á;

³Viện Dược liệu

*Email: phuongthienthuong@yahoo.com

(Nhận bài ngày 11 tháng 10 năm 2015)

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành đánh giá chất lượng một số mẫu dược liệu hồng hoa trồng tại các tỉnh Phú Thọ và Hà Nội dựa theo tiêu chuẩn Dược điển Việt Nam IV 2009 (ĐDVN IV) và Dược điển Trung Quốc 2010 (ĐDTQ). Hàm lượng các chất hydroxysafflor yellow A (HSFA) and kaempferol trong các mẫu hồng hoa được xác định bằng phương pháp