

## BƯỚC ĐẦU NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC CÂY RAU SAM (*PORTULACA OLERACEA* L.)

Nguyễn Văn Thất<sup>1</sup>, Phùng Văn Trung<sup>2</sup> và Nguyễn Ngọc Hạnh<sup>2</sup>

### ABSTRACT

*β*-Sitosterol (POE-1), *β*-sitosterol-3-O-*β*-D-glucopyranoside (POA-2) and (2'S,2R,3S,4R,8E)-2-(2'-hydroxy-pentacosanoylamino)-3,4-dihydroxy octadec-8-en-1-O-*β*-D-glucopyranoside (POA-5) were isolated from petroleum ether and ethyl acetate extracts from *Portulaca oleracea* L. in Soc Trang province.

Their structures were elucidated by modern spectroscopy methods as IR, NMR, MS...

**Keywords:** Rau Sam, *Portulaca oleracea* L., *β*-sitosterol, *β*-sitosterol-3-O-*β*-D-glucopyranoside and (2'S,2R,3S,4R,8E) - 2 - (2'-hydroxy-pentacosanoylamino) - 3,4-dihydroxy octadec - 8-en-1-O-*β*-D- glucopyranoside

**Title:** Preliminary study on the chemical composition of *Portulaca oleracea* L.

### TÓM TẮT

Từ cao petroleum ether, cao ethyl acetate của cây rau Sam (*Portulaca oleracea* L.) thu hái tại tỉnh Sóc Trăng, chúng tôi đã phân lập được các chất: *β*-Sitosterol, *β*-sitosterol-3-O-*β*-D-glucopyranoside và (2'S,2R,3S,4R,8E)-2-(2'-hydroxypentacosanoylamino)-3,4-dihydroxy octadec-8-en-1-O-*β*-D-glucopyranoside. Cấu trúc hoá học của ba chất này được nhận danh bằng các phương pháp phổ hiện đại như hồng ngoại, cộng hưởng từ hạt nhân, phổ khối lượng...

**Từ khóa:** Rau Sam, *Portulaca oleracea* L., *β*-sitosterol, *β*-sitosterol-3-O-*β*-D-glucopyranoside và (2'S,2R,3S,4R,8E)-2-(2'-hydroxy-pentacosanoylamino)-3,4-dihydroxy octadec-8-en-1-O-*β*-D-glucopyranoside

### 1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Rau Sam có tên khoa học *Portulaca oleracea* L., họ rau Sam (Portulacaceae); còn có tên khác: Mã xỉ hiện, mã xỉ thái, phỉ bìa, slôm ca (Tây), green purslane, golden purslane, portulaca grandiflora...

Rau Sam mọc phổ biến khắp nơi trên thế giới, người Hà Lan dùng làm dưa chua, người Pháp rất thích rau Sam và chế biến thành các món ăn đặc biệt, hoặc ở Mỹ có món rau Sam trộn dầu dấm... Ở Châu Á, rau Sam phân bố nhiều ở Ấn Độ, Trung Quốc, Nhật Bản... Ở Việt Nam, rau Sam là loại thảo mộc rất thông dụng, mọc hoang ở những nơi ẩm ướt.

Theo y học dân gian, rau Sam được dùng làm thuốc chữa các căn bệnh thông thường như kiết lỵ, mụn nhọt ngoài da, dùng phối hợp với ích mẫu, thổ phục linh để trị các bệnh phụ khoa như xuất huyết tử cung, huyết trắng, xuất huyết sau khi sinh... Các nghiên cứu gần đây cho thấy, rau Sam có tác dụng kháng khuẩn: Trục khuẩn lỵ, thương hàn, trục khuẩn *E. Coli*..., làm tăng nhu động ruột, co bóp

<sup>1</sup> Trường THPT Thuận Hòa, Huyện Châu Thành, Tỉnh Sóc Trăng

<sup>2</sup> Viện Công Nghệ Hóa Học, Viện KH & CN Việt Nam

cơ trơn tử cung. Trong rau Sam có muối kali có tác dụng lợi tiểu, rất giàu dinh dưỡng, các acid béo không no, chất chống oxy hóa... và acid omega-3 tương đối cao, rất cần cho việc điều hòa cholesterol trong máu, đồng thời làm tăng sức bền của thành mạch, giúp huyết áp ổn định, và hoạt chất metalonin kháng oxy hóa có thể ngăn sự phát triển của ung thư nhiều hơn 10 đến 20 lần so với các loại rau củ khác (Đỗ Tất Lợi, 1995; Đỗ Huy Bích, 2003).

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả bước đầu nghiên cứu thành phần hóa học từ cao petroleum ether và cao ethyl acetate của toàn cây rau Sam thu hái tại tỉnh Sóc Trăng.

## 2 NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 2.1 Nguyên liệu

Cây rau Sam được thu hái vào tháng 4 năm 2009 tại tỉnh Sóc Trăng từ bờ ruộng và mọc đan xen trong hoa màu.

### 2.2 Chiết xuất và cô lập

Toàn bộ cây rau Sam tươi (25 kg) sau khi thu hái được rửa sạch, xay nhuyễn và dùng máy ly tâm loại dịch nước; được chiết với cồn 90°; sau khi làm bay hơi cồn dưới áp suất thấp thu được cao PO (400 g).

Cao PO này được chiết lần lượt với các dung môi có độ phân cực tăng dần như petroleum ether, chloroform, ethyl acetate và methanol được các cao tương ứng là POE (26 g), POC (10 g), POA (14 g), POM (33 g) và POW (40 g).

Từ cao POE (26 g), tiến hành sắc ký cột nhanh với hệ dung môi giải ly petroleum ether và ethyl acetate với độ phân cực tăng dần. Tại phân đoạn giải ly với hệ dung môi petroleum ether:ethyl acetate (9:1) thu được chất POE-1 (857 g).

Từ cao POA (14 g), tiến hành sắc ký cột thường với hệ dung môi giải ly petroleum ether và ethyl acetate với độ phân cực tăng dần. Tại phân đoạn giải ly với hệ dung môi petroleum ether:ethyl acetate (45:55) thu được chất POA-2 (95 mg) và tại phân đoạn giải ly với hệ dung môi petroleum ether:ethyl acetate (23:77) thu được chất POA-5 (27 mg).

### 2.3 Thiết bị và phương pháp nhận danh cấu trúc được thực hiện trên máy

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân: <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, COSY, DEPT, HSQC, HMBC được ghi trên máy Bruker Avance 500 MHz độ dịch chuyển hóa học (δ) được tính theo ppm, hằng số tương tác (J) tính bằng Hz.

Phổ hồng ngoại được đo trên máy VECTOR 22, dùng viên nén KBr.

Phổ khối lượng được đo trên máy 1100 series LC/MS Trap Agilent.

Điểm nóng chảy được đo trên máy Electrothemat 9100 (UK) dùng mao quản không hiệu chỉnh.

Sắc ký lớp mỏng sử dụng bản nhôm silica gel KG 60 F<sub>254</sub> tráng sẵn dày 0,2mm.

Sắc ký cột dùng silica gel KG 60 F<sub>254</sub>, cỡ hạt 0.04-0.06 mm, Scharlau GE 0048.

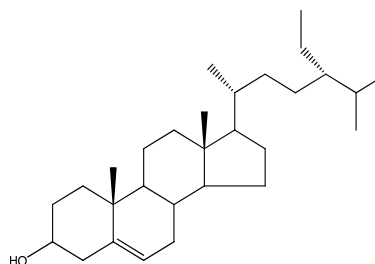
### 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1 Chất POE-1

– POE-1 dạng tinh thể hình kim, màu trắng, tan trong cloroform, mp = 133-134°C, có R<sub>f</sub> = 0.68 (CHCl<sub>3</sub>:MeOH = 9:1) cho một vết màu tím khi phun dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% trong ethanol và hơi nóng.

– Phổ MS có tín hiệu chính m/z M<sup>+</sup> = 414; 329; 255; 213; 116; 145; 105; 81; 69.

– Phổ IR (ν<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>) cho tín hiệu hấp thụ đặc trưng của nhóm -OH tại 3429; các tín hiệu 2865, 2936 thể hiện sự dao động của nhóm -CH< và -CH<sub>2</sub>-; tín hiệu 1657 thuộc dao động của liên kết C=C; tín hiệu 1220 đặc trưng cho liên kết C-O.

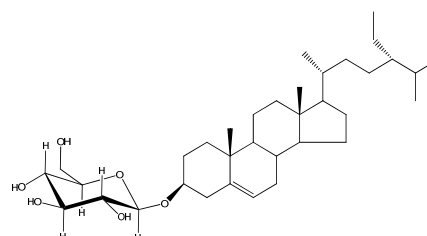


Hình 1: β-Sitosterol

So sánh với các kết quả đã nghiên cứu trước đây [Chang, 1981; Emiko Kadowaki, 2003], chúng tôi nhận danh chất POE-1 là β-sitosterol, một phytosterol rất thường gặp trong các cây cỏ.

#### 3.2 Chất POA-2

– POA-2 dạng bột mịn, màu trắng, tan trong chloroform, mp = 275-277°C, có R<sub>f</sub> = 0.39 (CHCl<sub>3</sub>:MeOH = 85:15), cho một vết tròn màu tím khi phun dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% trong ethanol và hơi nóng.



Hình 2: β-Sitosterol-3-O-β-D-glucopyranoside

– Phổ MS cho tín hiệu ion phân tử m/z [M+H]<sup>+</sup> = 577.4 tương ứng với công thức chung C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub> = 576.

– Phổ <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, δ, ppm) có 1 tín hiệu ở 100.8 ppm đặc trưng cho liên kết acetal (-O-C-O-) ở vị trí 1' của phân đường chúng tỏ trong POA-2 có 1 đơn vị đường; tín hiệu ở 121.1 và 140.4 ppm chúng tỏ trong POA-2 có 1 nối đôi. Kết hợp với kỹ thuật DEPT cho thấy trong POA-2 có 35C, trong đó có 3C bậc 4, 14C bậc 3, 12C bậc 2 và 6C bậc 1, trong đó có 1 nối đôi tại vị trí 5-6. Các carbon kề oxygen của phân đường được tìm thấy 5 tín hiệu ở 61.1; 76.7; 70.1; 76.8; 73.4 ppm chúng tỏ đây là đường glucose (Bảng 1).

– Phổ <sup>1</sup>H-NMR (DMSO, δ, ppm) có 1 tín hiệu mũi đôi ở 4.22 ppm (J = 8 Hz), kết hợp với phổ HSQC cho biết proton này gắn với C1' của đường chúng tỏ phân đường này có liên kết β với khung aglycon, các tín hiệu proton methine kề oxygen của phân đường được tìm thấy ở khoảng δ (ppm) 3.9-3.4. Phổ HMBC cho thấy có tương tác giữa H1'-C3 chúng tỏ phân đường nối vào C3 trên khung aglycon.

So sánh với tài liệu [Chang, 1981; Emiko Kadowaki, 2003], chúng tôi nhận định POA-2 là  $\beta$ -sitosterol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside.

**Bảng 1:** Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR và  $^1\text{H}$ -NMR của POA-2

Vị trí C/H	Phổ $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , ppm)	Phổ $^1\text{H}$ ( $\delta$ , ppm; J, Hz)	Vị trí C/H	Phổ $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , ppm)	Phổ $^1\text{H}$ ( $\delta$ , ppm; J, Hz)
1	36.8	0.99 (m); 1.80 (m)	19	18.9	0.93 (m)
2	29.3	1.47 (m); 1.82 (m)	20	35.4	1.38 (m)
3	76.9	3.43 (m)	21	18.6	0.91 (m)
4	38.3	2.12 (m); 2.37 (m)	22	33.3	1.00 (m); 1.30 (m)
5	140.4		23	25.5	1.18 (m)
6	121.1	5.32 (s)	24	45.1	0.93 (m)
7	31.3	1.90 (m); 1.51 (m)	25	28.7	1.61 (m)
8	31.4	1.39 (m)	26	19.7	0.81 (m)
9	49.6	0.91 (m)	27	19.1	0.80 (m)
10	36.2		28	22.6	1.20 (m); 1.22 (m)
11	20.6	1.41 (m); 1.50 (m)	29	11.7	0.82 (m)
12	39.3	1.17 (m); 1.97 (m)	Glc-1'	100.8	4.22 (d, 8.0)
13	42.8		2'	73.4	2.90 (m)
14	56.2	0.96 (m)	3'	76.8	3.12 (m)
15	23.8	1.05 (m); 1.52 (m)	4'	70.1	3.02 (m)
16	27.7	1.24 (m); 1.80 (m)	5'	76.7	3.07 (m)
17	55.4	1.10 (m)	6'	61.1	3.40 (m); 3.64 (m)
18	11.6	0.67 (s)			

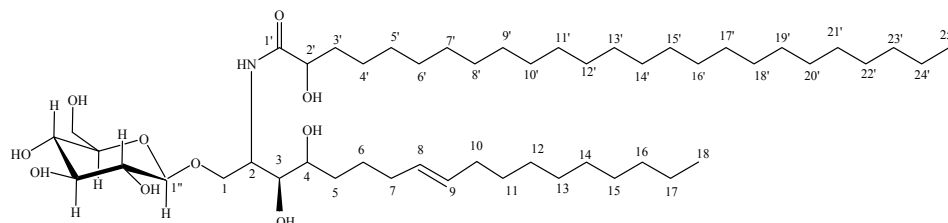
### 3.3 Chất POA-5

- POA-5 dạng bột mịn, màu trắng, tan trong chloroform, mp = 183-184°C, có  $R_f = 0.27$  ( $\text{CHCl}_3:\text{MeOH} = 85:15$ ) cho vết màu hồng khi phun  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% trong ethanol.
- Phổ khối lượng ESI-MS cho tín hiệu ion phân tử  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 858.5$ , ứng với công thức chung  $\text{C}_{49}\text{H}_{95}\text{NO}_{10} = 857$ .
- Phổ IR (KBr,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) có các tín hiệu ở 3311 (-OH), 2919-2850 của (-CH<sub>2</sub>-), đặc biệt có dao động ở 1621 của nhóm amide (-CO-NH-) và 1085 của nối C-O.
- Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR (MeOD +  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) kết hợp với phổ DEPT cho thấy trong phân tử chất POA-5 có 2 nhóm methyl ở  $\delta = 14.43$  và  $14.45$ ; 2 carbon olefin (-CH=) ở  $130.67$  và  $130.89$ ; 1 tín hiệu carbon acetal (-O-CH-O-) ở  $104.57$ ; 2 tín hiệu của carbon methylen kề oxygen (-CH<sub>2</sub>-O-) ở  $62.58$  (C6'') và  $69.86$  (C1); 7 tín hiệu carbon methine kề oxygen (-CH-O-) trong đó có 4 nhóm thuộc gốc

đường và 3 nhóm ở dây nhánh tại 72.89 của C4; 75.48 của C3 và 72.94 của C2'; ngoài ra, trong phân tử POA-5 còn có 1 tín hiệu của nhóm carbonyl trong amide (-CO-NH-) ở 177.04 ppm.

- Phổ <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD + CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) cho các mũi tín hiệu của 2 nhóm methyl (-CH<sub>3</sub>) ở 0.91 (6H, t, J = 7 Hz); 2 proton olefin (-CH=) ở 5.38 (d, J = 11 Hz) và 5.43 (m); 1 proton acetal (-O-CH-O-) của phần đường ở 4.30 (d, J = 7.5 Hz) chứng tỏ là phần đường β; 2 nhóm proton kề oxygen của đường glucose ở 3.70 (dd, J = 3.5 và 11.5 Hz, H6a'') và 3.90 (d, J = 11.5 Hz, H6b'') và nhóm amide ở 3.82 (dd, J = 3.5 và 11 Hz, H1a) và 4.04 (m, H1b); 3 proton methine kề oxygen (-CH-O-) của dây amide ở 3.54 (m, H4); 3.62 (1H, t, J = 11 Hz, H3) và 4.09 (1H, m, H2').
- Phổ NMR 2 chiều HSQC và COSY khẳng định thêm các vị trí của H và C cũng như tương tác của các proton của phần đường.
- Phổ HMBC cho thấy sự tương tác của proton acetal H1'' với C1 chứng tỏ phần đường nối vào dây amide ở vị trí C1. Các dữ liệu phổ NMR 1 chiều và 2 chiều được ghi rõ ở bảng 2.

So sánh với tài liệu [Francesca CATENI \*, 2008], chúng tôi nhận định POA-5 là một cerebroside có cấu tạo như sau:



**Hình 3: (2'S,2R,3S,4R,8E)-2-(2'-Hydroxy-pentacosanoylamino)-3,4-dihydroxy octadec-8-en-1-O-β-D-glucopyranoside**

**Bảng 2:** Dữ liệu phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR, COSY và HMBC của POA-5

Vị trí C/H	Phổ $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , ppm)	Phổ $^1\text{H}$ ( $\delta$ , ppm, J, Hz)	Phổ COSY	HMBC ( $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ )
1	69.86	1a = 3.82 (dd, J = 3.5 và 11 Hz) 1b = 4.04 (m)	1a/1b	H1a $\rightarrow$ C3
2	51.57	4.28 (m)	2/3; 2/1b	H2 $\rightarrow$ C1
3	75.48	3.62 (t, J = 11)	3/4	H3 $\rightarrow$ C5, C2, C1, C4
4	72.89	3.54 (m)		
5	30.38	1.70 (m)		
6	27.19	1.65 (m)		
7	28.30	2.05 (m)		
8	130.89	5.38 (d, J = 11)		H8 $\rightarrow$ C7
9	130.67	5.43 (brs)		H9 $\rightarrow$ C10
10	28.20	2.06 (m)		
11 $\rightarrow$ 17	23.66-35.64	1.31 (m)		
18	14.43	0.91 (t, J = 7)		
1'	177.04			
2'	72.94	4.09 (m)		
3'	26.05	1.44 (m)		
4' $\rightarrow$ 24'	23.66-35.64	1.31 (m)		
25'	14.45	0.91 (t, J = 7)		
1''	104.57	4.30 (d, J = 7.5)	1''/2''	H1'' $\rightarrow$ C1, C3''
2''	74.90	3.20 (t, J = 8)		H2'' $\rightarrow$ C1'', C3''
3''	77.89	3.38 (m)		H3'' $\rightarrow$ C4''
4''	71.48	3.31 (m)		H4'' $\rightarrow$ C3'', C5''
5''	77.89	3.30 (m)		
6''	62.58	6a'' = 3.7 (dd, J = 3.5 và 11.5) 6b'' = 3.9 (d, J = 11.5)	6a''/6b'' 6a''/4''	

#### 4 KẾT LUẬN

Từ cao petroleum ether và cao ethyl acetate của cây rau Sam, chúng tôi đã cô lập được ba chất:  $\beta$ -Sitosterol,  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside và (2'S,2R,3S,4R,8E)-2-(2'-hydroxy-pentacosanoylamino)-3,4-dihydroxy octadec-8-en-1-O- $\beta$ -D-glucopyranoside. Đây là công bố đầu tiên về hợp chất cerebroside được tìm thấy trong cây rau Sam; các thành phần hoá học khác của cây rau Sam đang được tiếp tục nghiên cứu.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Đỗ Huy Bích, Đặng Quang Chung, Bùi Xuân Chương, Nguyễn Thượng Dong, Phạm Văn Hiều, Vũ Ngọc Lộ, Phạm Duy Mai, Phạm Kim Mãn, Đoàn Thị Thu, Nguyễn Tập, Trần Toàn (2003), Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, tập II, trang 607-611.
- Đỗ Tất Lợi (1995), Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, trang 243-246.
- Võ Văn Chi (1999), Từ điển cây thuốc Việt Nam, Nhà xuất bản Y học.
- Chang, I. L. Yun, H. S. and Yamasaki (1981), Revision of <sup>13</sup>C-NMR assignments of  $\beta$ -sitosterol and  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside isolated from *Plantago asiatica* seed, *Kor. J. Pharmaco.*, 12, pp. 12-24.
- Emiko Kadowaki, Yasuhiro Yoshida, Naomichi, Shuhei Nakajima (2003), Feeding stimulative activity of steroidal and secoiridoid glucoside and their hydrolysed derivatives toward the Olive Weevil (*Dyscerus perforatus*), *Z. Naturforsch.*, vol. 58c, pp. 441-445.
- Francesca CATENI, Jelena ZILIC, Marina ZACCHIGNA (2008), Isolation and Structure Elucidation of Cerebrosides from *Euphorbia Platyphyllos* L., *Sci. Pharmaco.*, vol 76, pp. 451-469.