

TỔNG HỢP DICINNAMALACETONE VÀ CINNAMALACETONE TỪ TINH DẦU QUẾ VÀ ĐÁNH GIÁ CHỈ SỐ CHỐNG NẮNG SPF *in vitro* CỦA CHÚNG

SYNTHESIS OF DICINNAMALACETONE AND CINNAMALACETONE FROM *CINNAMOMUM CASSIA* NEES & EBERTH BL. ESSENTIAL OIL AND THE EVALUATION OF THEIR *in vitro* SPF

Nguyễn Thị Kim An^{1,*}, Đàm Xuân Thắng¹, Vũ Thị Hòa¹,
Nguyễn Văn Hiến¹, Hoàng Thị Minh Nguyệt², Hoàng Thị Hải Vân³

DOI: <http://doi.org/10.57001/huih5804.2024.090>

TÓM TẮT

Dicinnamalacetone (**1**) và cinnamalacetone (**2**) đã được nghiên cứu tổng hợp trên cơ sở phản ứng aldol-croton hóa sử dụng xúc tác base từ tinh dầu quế *Cinnamomum cassia* Nees & Eberth BL. Kết quả khảo sát các điều kiện của phản ứng cho thấy hai chất **1** và **2** có thể được tổng hợp trong dung môi xanh là nước với các tỉ lệ cinnamaldehyde:acetone tối ưu lần lượt là 1:1 và 1:5. Hợp chất **1** được tổng hợp dễ dàng ở điều kiện thường cho hiệu suất 93%, trong khi đó tiến hành ở 0°C thu được hợp chất **2** với hiệu suất 30%. Cấu trúc của hai chất **1-2** đã được xác định bằng các phương pháp phổ NMR một chiều và hai chiều, kết hợp so sánh với tài liệu tham khảo. Chỉ số SPF *in vitro* của các hợp chất cũng được xác định dựa theo phương trình Mansur. Kết quả cho thấy hợp chất **1** và **2** có khả năng hấp thụ tia UV trong cả vùng UVA và UVB với chỉ số SPF lần lượt là 3,50 và 9,87. Đặc biệt, hợp chất **2** thể hiện khả năng chống nắng khá cao so với các chất chống nắng hóa học đang được sử dụng, cho thấy tiềm năng ứng dụng của hợp chất này trong các sản phẩm chống nắng phổ rộng (broad spectrum).

Từ khóa: Dicinnamalacetone, cinnamalacetone, tinh dầu quế, SPF.

ABSTRACT

Dicinnamalacetone (**1**) and cinnamalacetone (**2**) were synthesized on the basis of the aldol condensation reaction using base catalyst from *Cinnamomum cassia* Nees & Eberth BL. essential oil. The investigation of the reaction conditions showed that substances **1** and **2** could be synthesized in water, a green solvent, with the optimal ratios of cinnamaldehyde:acetone of 1:1 and 1:5, respectively. Compound **1** was readily synthesized under room temperature conditions with an yield of 93%, while compound **2** was obtained at 0°C with an yield of 30%. The structures of the synthesized substances were determined by 1D and 2D NMR spectroscopic data, combined with comparison with reported data. The *in vitro* SPF of the compounds was also determined according to the Mansur equation. According to the results, compounds **1** and **2** were able to absorb UV rays in both UVA and UVB regions with SPF value of 3.50 and 9.87, respectively. In particular, compound **2** had quite high sun protection capacity compared to commonly used active chemical ingredients in sunscreens, showing its potential applications in broad spectrum sunscreen products.

Keywords: Dicinnamalacetone, cinnamalacetone, cinnamon essential oil, SPF.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Trường THPT chuyên Cao Bằng

*Email: annk_cnh@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 14/11/2023

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/01/2024

Ngày chấp nhận đăng: 25/3/2024

1. GIỚI THIỆU

Ở Việt Nam, ung thư da đứng hàng thứ 8/10 loại ung thư thường gặp nhất với tỷ lệ trung bình 2,9 - 4,5 ca/100.000 dân. Trung bình, tỷ lệ mới mắc ung thư da ở Việt Nam đối với nam là 3,2/100.000 và đối với nữ là 3,1/100.000 [1]. Ung thư da xảy ra hầu hết trên các các khu vực của cơ thể thường xuyên tiếp xúc với ánh sáng mặt trời. Do vậy, những sản phẩm có khả năng chống tia UV đang ngày càng được ưa chuộng và thường được tích hợp vào các loại mỹ phẩm, các chế phẩm cho tóc và các sản phẩm chống nắng khác như nhựa chống nắng, vải chống nắng,... Vì vậy, việc phát hiện hoặc tổng hợp được các hợp chất có khả năng hấp thụ các tia UV hiệu quả là rất cần thiết. Một số loại thực vật, ví dụ như cây Quế, có khả năng cung cấp những nguyên liệu để tạo ra các sản phẩm có tác dụng hấp thụ tia UV, tuy nhiên cho đến nay trong nước vẫn chưa có những nghiên cứu một cách đầy đủ về vấn đề này.

Cây Quế, tên khoa học là *Cinnamomum cassia* Nees & Eberth BL., thuộc họ Long Não Lauraceae, tên tiếng Anh là Cinnamon. Ở mỗi địa phương của Việt Nam cây Quế lại có những tên gọi khác nhau như Quế đơn, Quế bì,... [2]. Thành phần chính của tinh dầu quế là cinnamandehyde là chất trung gian

quan trọng để điều chế những chất có khả năng hấp thụ UV tốt. Do đó, nghiên cứu của chúng tôi tập trung vào việc nghiên cứu tổng hợp dicinnamalacetone và cinnamalacetone từ tinh dầu quế, đồng thời đánh giá khả năng chống nắng SPF *in vitro* của các chất tổng hợp được nhằm cung cấp bộ dữ liệu làm cơ sở cho việc khai thác hiệu quả các tiềm năng từ cây quế.

Chỉ số SPF (Sun Protection Factor) là chỉ số dùng để đánh giá mức độ hiệu quả của kem chống nắng, thường được tính bằng năng lượng UV cần thiết để gây ra một liều đo da tối thiểu (minimal erythema dose - MED) trên da đã được bảo vệ chia cho năng lượng UV cần thiết để gây ra một MED trên da chưa được bảo vệ [3].

$$SPF = \frac{\text{MED trên da được bảo vệ bởi kem chống nắng}}{\text{MED trên da không được bảo vệ}}$$

Chỉ số SPF càng lớn, khả năng chống nắng của sản phẩm càng tốt. Việc xác định chỉ số SPF của một sản phẩm có thể tiến hành theo phương pháp *in vivo* hoặc *in vitro*. Tuy nhiên, phương pháp thử nghiệm *in vivo* thường tốn nhiều thời gian và chi phí lớn, vì vậy, phương pháp thử nghiệm *in vitro* thường được sử dụng, trong đó phương pháp được đánh giá là đơn giản và cho kết quả chính xác nhất là phương pháp của Mansur và cộng sự [4], phát triển từ phương pháp của Sayre [5]. Theo phương pháp này, độ hấp thụ tia UV của sản phẩm được đánh giá bằng phương pháp đo độ hấp thụ của màng chất trên film hoặc đo độ hấp thụ của chất trong dung dịch.

Khả năng gây ra những tổn thương da của các bức xạ UV liên quan đến độ dài sóng, bức xạ có bước sóng càng ngắn thì những tổn thương gây ra càng nặng nề. Kết quả nghiên cứu cho thấy bức xạ ở 280nm gây ra những tổn thương gấp 1000 lần bức xạ ở 340nm. Bởi vậy, việc đánh giá khả năng hấp thụ tia UVB là quan trọng nhất trong đánh giá khả năng chống nắng của các sản phẩm [6].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Tinh dầu quế hàm lượng cinnamaldehyde 94,2% (d = 1,05g/cm³). Các dung môi dùng cho quá trình sắc ký cột như acetone, ethylacetate (EtOAc), *n*-hexane,... do Trung Quốc sản xuất và được cất lại trước khi dùng. Sắc ký cột sử dụng silica gel 60 (Merck, 40 - 63μm, 63 - 200μm). Sắc ký bản mỏng được quan sát trên đèn UV hai bước sóng (254 và 365nm) sử dụng thuốc thử là dung dịch H₂SO₄ 10%. Nhiệt độ nóng chảy được đo trên máy Buchi B545 tại Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ ¹H và ¹³C NMR được đo trên máy Bruker Avance 500 tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với tần số lần lượt là 500 và 125MHz. Độ dịch chuyển hóa học của các chất được đo theo đơn vị ppm trong dung môi CDCl₃ với chất nội chuẩn là tetrametylsilan (TMS).

2.2. Tổng hợp dicinnamalacetone (1)

Cho 4mL dung môi vào bình cầu dung tích 100mL, sau đó cho vào bình 0,67mL cinnamaldehyde (5mmol), khuấy

đều trên máy khuấy từ. Tiếp tục cho 0,37mL acetone (5mmol) và 2mL dung dịch NaOH 3M vào bình cầu. Khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Tiến trình phản ứng được kiểm soát bằng sắc ký bản mỏng silica gel, với hệ dung môi *n*-hexane/acetone = 4/1. Lọc tách kết tủa trên phễu Busne, rửa kết tủa bằng dung dịch gồm 5mL ethanol 96% và 0,1mL acid acetic đặc đã được làm lạnh, sau đó rửa tiếp bằng 5mL ethanol lạnh. Làm khô chất rắn, kết tinh trong ethanol thu được tinh thể hình kim màu vàng cam, nhiệt độ nóng chảy 144°C. Hiệu suất 96%.

Dung môi dùng cho phản ứng tổng hợp là ethanol 96% hoặc nước cất.

2.3. Tổng hợp cinnamalacetone

Cho bình cầu dung tích 100mL vào chậu thủy tinh, sau đó cho nước đá vào đầy chậu, thêm muối ăn vào để hạ nhiệt độ của nước đá. Đặt chậu lên máy khuấy từ. Cho 4mL dung môi vào bình cầu, sau đó cho vào bình 0,67mL cinnamaldehyde (5mmol), chờ khoảng 5 - 10 phút, sau đó cho 0,37mL acetone (5mmol) và 2mL dung dịch NaOH 3M vào bình cầu. Khuấy hỗn hợp trong 30 phút. Tiến trình phản ứng được kiểm soát bằng sắc ký bản mỏng silica gel, với hệ dung môi *n*-hexane/acetone = 4/1. Sau phản ứng, cho 10mL nước cất lạnh vào bình phản ứng. Lọc tách kết tủa trên phễu Busne, rửa bằng nước cất lạnh, làm khô và tinh chế trên cột silica gel (*n*-hexane/acetone = 18:1), các phân đoạn gạn sạch được cô quay để loại bỏ hết dung môi, chất rắn còn lại được kết tinh lại trong hỗn hợp dung môi chạy cột, thu được sản phẩm tinh thể hình khối màu vàng nhạt.

Dung môi dùng cho phản ứng tổng hợp là ethanol 96% hoặc nước cất.

2.4. Đánh giá khả năng chống nắng và xác định chỉ số SPF *in vitro*

Các hợp chất tổng hợp được (1) và (2) được hòa tan trong 3mL dung môi ethanol sao cho đạt nồng độ mỗi chất là 1,2mM. Phổ hấp thụ UV-VIS của các chất được đo trong khoảng bước sóng 200 - 800nm, sử dụng cuvet có chiều dài 1cm. Phổ UV được đo tại Phòng Vật liệu, Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Các dữ kiện độ hấp thụ của các chất ở các bước sóng trong khoảng từ 290 - 320nm được sử dụng để tính chỉ số SPF *in vitro* theo phương trình Mansur [4].

$$SPF_{\text{spectrophotometric}} = CF \times \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \times I(\lambda) \times Abs(\lambda)$$

Trong đó:

EE (λ): Bước sóng gây hiệu ứng đỏ da;

I (λ): Cường độ sóng ứng với bước sóng λ;

Abs (λ): Độ hấp thụ của chất khảo sát ở bước sóng λ;

CF: Chỉ số hiệu chỉnh (=10).

Giá trị EE × I ở các bước sóng là hằng số và đã được xác định bởi Sayre và cộng sự [5]. Các giá trị EE × I được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Giá trị EE x I ở các bước sóng từ 290 - 320nm

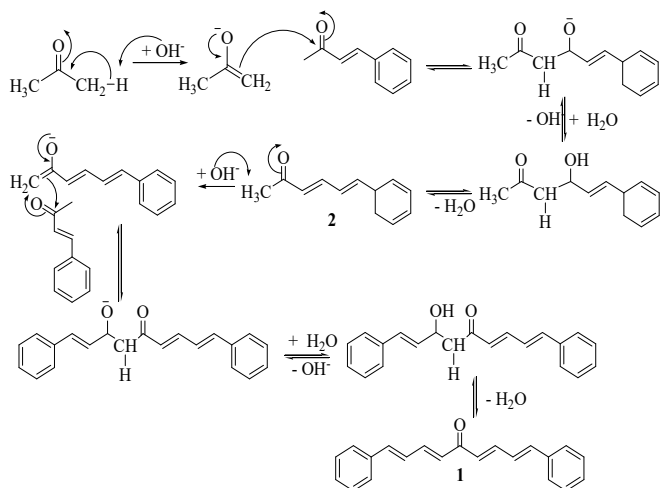
Bước sóng λ (nm)	EE x I
290	0,0150
295	0,0817
300	0,2874
305	0,3278
310	0,1864
315	0,0839
320	0,0180
Tổng	1

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu tổng hợp các dẫn xuất của cinnamaldehyde

Dicinnamalacetone (1) và cinnamalacetone (2) được tổng hợp trên cơ sở phản ứng aldol - crotone hóa của aldehyde và hợp chất carbonyl có nguyên tử H α linh động khi có mặt xúc tác acid hoặc base. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện phản ứng chuyển hóa với xúc tác base. Cơ chế phản ứng ngưng tụ giữa cinnamaldehyde và acetone sử dụng xúc tác base là NaOH theo tham khảo tài liệu [7, 8] được trình bày trong hình 1.

Trong môi trường kiềm, acetone bị enolat hóa khá mạnh ở ngay nhiệt độ phòng, do đó nếu tiến hành trong điều kiện dư cinnamaldehyde ở nhiệt độ phòng có thể thu được sản phẩm chính là dicinnamalacetone (1). Để phản ứng ngưng tụ chỉ dừng lại ở giai đoạn tạo cinnamalacetone (2) phải hạ nhiệt độ, dùng dư acetone. Tiến hành phản ứng ngưng tụ trong các điều kiện khác nhau chúng tôi đã thu được hai sản phẩm là dicinnamalacetone (1) và cinnamalacetone (2).



Hình 1. Cơ chế phản ứng aldol-crotone hóa trong môi trường base

3.1.1. Nghiên cứu thay thế dung môi trong tổng hợp dicinnamalacetone (1)

Hợp chất 1 được tổng hợp từ dicinnamaldehyde và acetone. Phản ứng xảy ra rất dễ dàng trong dung môi ethanol 96% với hiệu suất cao 96%. Tiến hành thử nghiệm thay thế dung môi ethanol 96% bằng nước cất, là dung môi

rẻ tiền, an toàn và thân thiện môi trường hơn và tiến hành tương tự như trên, kết quả thu được sản phẩm với hiệu suất 93%. Như vậy, chúng tôi kết luận có thể thay thế dung môi ethanol 96% bằng dung môi xanh là nước.

3.1.2. Nghiên cứu quy trình tạo cinnamalacetone (2)

Như đã trình bày ở trên, để phản ứng ngưng tụ andol chỉ dừng ở giai đoạn tạo cinnamalacetone cần khống chế nhiệt độ. Chúng tôi cũng tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố như: tỉ lệ cinnamaldehyde:acetone (C:A), nhiệt độ và dung môi tới sản phẩm và hiệu suất của phản ứng tổng hợp hợp chất 2.

a) Ảnh hưởng của dung môi

Khi thực hiện phản ứng trong dung môi ethanol 96% chỉ thu được một sản phẩm là dicinnamalacetone (1). Khi tiến hành trong dung môi nước, trên bản mỏng xuất hiện thêm một chất quan sát được trên đèn UV ở cả bước sóng 254 và 365nm, có R_f lớn hơn R_f của 1. Điều này chứng tỏ có cinnamalacetone hình thành. Do đó trong chúng tôi chọn dung môi nước cho phản ứng tổng hợp cinnamalacetone.

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Thực nghiệm cho thấy khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thường thì dù có dùng dư acetone cũng chỉ thu được sản phẩm dicinnamalacetone. Do đó, chúng tôi tiến hành khảo sát phản ứng giữa cinnamaldehyde và acetone tỉ lệ 1:5 ở nhiệt độ từ -5°C đến 5°C.

Kết quả khảo sát bằng bản mỏng cho thấy ở 5°C, cinnamaldehyde đã chuyển hóa thành sản phẩm nhưng dicinnamalacetone vẫn chiếm lượng chủ yếu. Ở 0°C và -5°C, vết của cinnamalacetone lớn hơn vết của dicinnamalacetone. Do đó chúng tôi chọn nhiệt độ 0°C cho các khảo sát tiếp theo.

c) Ảnh hưởng của tỉ lệ cinnamaldehyde:acetone (C:A)

Tiến hành phản ứng trong dung môi nước, duy trì nhiệt độ phản ứng ở 0°C, khuấy trong 30 phút với các tỉ lệ C:A được chọn là 1:1, 1:2, 1:5, 1:8 và 1:10. Kết quả kiểm tra bằng bản mỏng cho thấy tất cả các sản phẩm phản ứng đều có mặt cinnamalacetone.

Theo dõi bản mỏng thấy ở các tỉ lệ C:A là 1:5 và 1:8 thu được độ lớn vết của cinnamalacetone tương đương so với vết của dicinnamalacetone. Tuy nhiên, lượng sản phẩm thô thu được từ bình phản ứng có tỉ lệ C:A là 1:5 là nhiều nhất. Nguyên nhân có thể do cinnamalacetone tan khá tốt trong acetone, do đó việc dùng dư quá nhiều acetone có thể làm giảm sự tách kết tủa. Do đó, tỉ lệ C:A tối ưu để tiến hành phản ứng là 1:5. Hiệu suất phản ứng tạo cinnamalacetone ở các điều kiện khác nhau được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Hiệu suất phản ứng tạo cinnamalacetone ở các điều kiện khác nhau

STT	Nhiệt độ (°C)	Dung môi	Tỉ lệ mol C:A	Hiệu suất (%)
1	5 - (-5)	Ethanol - H ₂ O	1:5	0
2	-5	H ₂ O	1:5	29
3	0	H ₂ O	1:5	30
4	5	H ₂ O	1:5	24
5	0	H ₂ O	1:1	5,4

6	0	H ₂ O	1:2	6,8
7	0	H ₂ O	1:8	23
8	0	H ₂ O	1:10	21

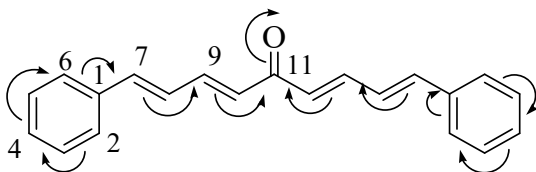
Qua kết quả khảo sát các điều kiện tiến hành phản ứng, chúng tôi đã chọn được điều kiện tối ưu để tổng hợp cinnamalacetone từ tinh dầu quế như sau: Nhiệt độ: 0°C; Dung môi: nước cất; Tỷ lệ C:A = 1:5; Thời gian khuấy: 30 phút; Hiệu suất phản ứng: 30%.

Nước là dung môi xanh, không độc hại, không cháy nổ và rẻ tiền nên việc có thể tổng hợp dicinnamalacetone và cinnamalacetone trong điều kiện dung môi nước tạo thuận lợi cho quy trình tổng hợp quy mô công nghiệp.

3.2. Kết quả xác định cấu trúc của các hợp chất tổng hợp được

3.2.1. Kết quả xác định cấu trúc của hợp chất 1

Dicinnamalacetone (**1**) thu được có dạng tinh thể hình kim màu vàng cam, nhiệt độ nóng chảy 144°C. Do hợp chất **1** có tính đối xứng cao nên trên phổ ¹H NMR của hợp chất xuất hiện tín hiệu của 9 proton thơm và không no trong khoảng δ_H 7,48-6,56. Tín hiệu ở trường thấp nhất δ_H 7,48 được quy kết cho các proton *ortho* của vòng thơm (H-2,-6) do ảnh hưởng liên hợp hút electron (hiệu ứng -C) của nhóm C=O làm cho mật độ electron tại các vị trí này nghèo electron hơn hai vị trí *meta*. Tín hiệu của hai proton ở δ_H 7,37 được quy kết cho hai proton *meta* của vòng thơm (H-3,-5), còn tín hiệu tại δ_H 7,30 chính là tín hiệu của proton tại vị trí *para* của vòng thơm (H-4). Các tín hiệu của ba proton sp² liên hợp với vòng thơm H-7,-8, -10 xuất hiện lần lượt tại δ_H 6,97; 6,79 và 6,56. Riêng tín hiệu của H-9 do nằm tại vị trí nghèo electron trong mạch liên hợp và gần nhóm C=O nhất nên xuất hiện ở trường thấp δ_H 7,48. Cấu trúc và hiệu ứng cấu trúc của hợp chất **1** được trình bày trong hình 2.



Hình 2. Cấu trúc và hiệu ứng cấu trúc trong phân tử hợp chất 1

Trên phổ ¹³C NMR và HSQC của hợp chất **1** xuất hiện tín hiệu của 21 cacbon, trong đó có một cacbon carbonyl ở δ_C 188,9ppm, hai cacbon bậc 4 ở δ_C 136,2ppm và 18 cacbon CH sp².

Dựa vào kết quả phân tích phổ và tham khảo dữ liệu phổ đã được công bố [9], chúng tôi kết luận hợp chất **1** chính là dicinnamalacetone. Các dữ kiện phổ được trình bày trong bảng 3.

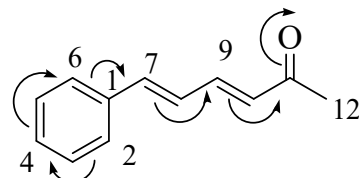
Bảng 3. Dữ kiện phổ của hợp chất 1 và 2

STT	Hợp chất 1		Hợp chất 2	
	δ (ppm)	δ _H (ppm) / J (Hz)	δ (ppm)	δ _H (ppm) / J (Hz)
1	136,2	-	136,0	-
2	127,3	7,48 (m)	127,3	7,46 (d; 7,0)

3	128,9	7,37 (m)	128,9	7,35 (m)
4	129,1	7,30 (m)	129,2	7,28 (m)
5	128,9	7,37 (m)	128,9	7,35 (m)
6	127,3	7,48 (m)	127,3	7,46 (d; 7,0)
7	141,4	6,97 (m)	141,3	6,93 (d; 15,5)
8	127,0	6,97 (m)	126,7	6,86 (m)
9	143,0	7,48 (m)	143,4	7,26 (m)
10	129,2	6,56 (d; 15,5)	130,5	6,25 (dd; 15,5)
11	188,9	-	198,4	-
12	-	-	27,4	2,29 (s)

3.2.2. Kết quả xác định cấu trúc của hợp chất 2

Hợp chất **2** thu được khi kết tinh từ hệ dung môi *n*-hexane/acetone 10/1 có dạng tinh thể hình khối màu vàng, nhiệt độ nóng chảy 68°C. Cấu trúc và hiệu ứng cấu trúc của hợp chất **2** được trình bày trong hình 3.



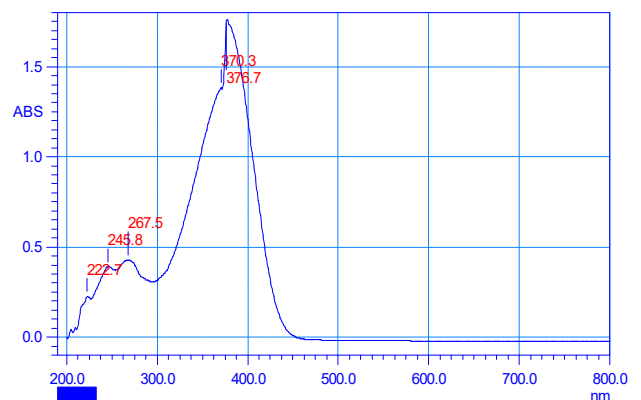
Hình 3. Cấu trúc và hiệu ứng cấu trúc trong hợp chất 2

Trên phổ ¹H NMR của hợp chất **2** xuất hiện tín hiệu của 9 proton sp² CH= có độ dịch chuyển trong khoảng δ_H 6,25-7,46 và tín hiệu của một nhóm CH₃ ở độ dịch chuyển δ_H 2,29.

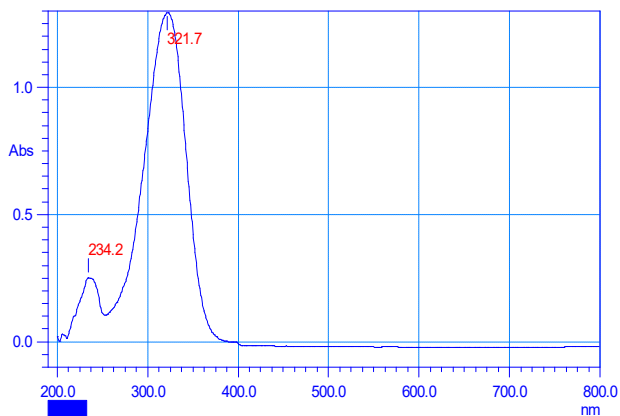
Trên phổ ¹³C NMR và HSQC của hợp chất **2** xuất hiện tín hiệu của 12 cacbon, trong đó có một cacbon carbonyl ở độ dịch chuyển δ_C 198,4; một cacbon methyl ở độ dịch chuyển δ_C 27,4; một cacbon bậc 4 ở độ dịch chuyển δ_C 136,0 và tín hiệu của 9 cacbon sp² (bảng 3). Dựa vào kết quả phân tích phổ và tham khảo tài liệu [9], chúng tôi kết luận **2** chính là cinnamalacetone.

3.3. Kết quả đo phổ UV-VIS và xác định chỉ số SPF in vitro của các chất tổng hợp được

Dung dịch của hai hợp chất **1** và **2** nồng độ 1,2mM trong dung môi ethanol được đo phổ UV-VIS trong khoảng bước sóng từ 200 - 800nm (hình 4, 5).



Hình 4. Phổ UV của hợp chất 1



Hình 5. Phổ UV-VIS của hợp chất 2

Trên phổ UV-VIS của hợp chất dicinnamalacetone (1) xuất hiện các cực đại hấp thụ ở 370,3 và 376,7nm; ngoài ra còn một số cực đại hấp thụ với độ hấp thụ thấp hơn trong vùng sóng 220 -270nm. Điều này cho thấy hợp chất 1 có khả năng hấp thụ tốt các bước sóng trong vùng UVA (320 - 400nm). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với cấu trúc phân tử hợp chất 1 trong đó toàn bộ 21 nguyên tử cacbon của phân tử này đều tham gia vào hệ liên hợp.

Trên phổ UV-VIS của hợp chất cinnamalacetone (2) xuất hiện cực đại hấp thụ ở 321 và 239nm. Kết quả này cho thấy hợp chất 2 có khả năng hấp thụ ánh sáng tốt cả trong vùng UVB (290 - 320nm) và UVA (320 - 400nm).

Để đánh giá một cách định lượng hơn khả năng chống nắng của hợp chất 1 và 2, chúng tôi tiến hành tính toán chỉ số SPF *in vitro* của các hợp chất dựa theo phương trình Mansur đã được áp dụng rộng rãi trong tính toán chỉ số SPF của các sản phẩm chống nắng [4]. Kết quả được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4. Độ hấp thụ của hợp chất 1 và 2 ở một số bước sóng và chỉ số SPF

λ (nm)	Độ hấp thụ (Abs)	
	Hợp chất 1	Hợp chất 2
290	0,316467	0,55783
295	0,308342	0,698661
300	0,321118	0,853336
305	0,342993	1,019468
310	0,373619	1,147244
315	0,431734	1,255155
320	0,499648	1,293262
SPF	3,50	9,87

Kết quả cho thấy hợp chất 2 ngay ở nồng độ thấp 1,2 mM đã có khả năng chống nắng tốt với chỉ số SPF tính toán được là 9,87 khá cao so với các chất chống nắng hóa học đang được sử dụng như benzophenone-3, octyl methoxycinnamate, octyl salicylate,... [3]. Thêm vào đó, hợp chất 2 có khả năng hấp thụ tia UV trong cả vùng UVA và UVB cho thấy tiềm năng ứng dụng của hợp chất này trong các sản phẩm chống nắng phổ rộng (broad spectrum). Hợp chất

1 mặc dù có chỉ số SPF không cao, nhưng cực đại hấp thụ của 1 nằm ở vùng UVA nên cũng thích hợp với các loại sản phẩm chống nắng phổ rộng.

4. KẾT LUẬN

Từ tinh dầu quế *Cinnamomum Cassia*. Nees & Eberth BL., chúng tôi đã tổng hợp được dicinnamalacetone (1) và cinnamalacetone (2) trong điều kiện dung môi xanh là nước. Các điều kiện thích hợp để tổng hợp dicinnamalacetone (1) là dung môi nước, tỉ lệ C:A = 1:1, khuấy 30 phút ở nhiệt độ phòng, hiệu suất phản ứng 93%. Cinnamalacetone (2) được tổng hợp trong điều kiện trong dung môi nước, tỉ lệ C:A = 1:1, khuấy 30 phút ở 0°C, hiệu suất phản ứng 30%. Các hợp chất cũng được đánh giá khả năng chống nắng thông qua chỉ số SPF *in vitro* trên cơ sở phương trình Mansur. Kết quả cho thấy hợp chất 1 và 2 đều có khả năng hấp thụ tia UV ở vùng UVA và UVB với chỉ số SPF lần lượt là 3,50 và 9,87. Chỉ số SPF khá cao và khả năng chống nắng phổ rộng của hợp chất 2 cho thấy tiềm năng ứng dụng hợp chất này trong các sản phẩm chống nắng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1]. <https://anhembacsi.com/bao-dong-ve-ung-thu-da-tai-viet-nam/>
- 2]. Do Huy Bich, *Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam*, tập 2. Hanoi: Science and Technics Publishing House, 545-553, 2006.
- 3]. Elizangela Abreu Dutra, Daniella Almança Gonçalves da Costa e Oliveira, Erika Rosa Maria KedorHackmann, Maria Inês Rocha Miritello Santoro, "Determination of sun protection factor (SPF) of sunscreens by ultraviolet spectrophotometry," *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 40, 3, 2004.
- 4]. Mansur J. S., Breder M. N. R., Mansur M. C. A., Azulay R. D., "Determinação do fator de proteção solar por espectrofotometria," *An. Bras. Dermatol. Rio de Janeiro* 61, 121-124, 1986.
- 5]. Sayre R. M., Agin P. P., Levee G. J., Marlowe E., "Comparison of in vivo and in vitro testing of suncreening formulas," *Photochem. Photobiol.*, Oxford 29, 559-566, 1979.
- 6]. Michael W. Allen, Gordon Bain, *Measuring the Sun Protection Factor (SPF) of Sunscreens*. Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA. Application note 51463.
- 7]. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_622-21-9_1HNMR.htm
- 8]. LeRoy G. Wade, Jan Simek, *Organic Chemistry*, 9th edition. Pearson, 2019.
- 9]. Sri Handayani, "The Development of Cinnamalacetone Synthesis Methode Based on Green Chemistry Approach," *Proceeding of 3rd International conference on research, implementation and education of Mathematics and Science*, Yogyakarta, 16-17, 2016.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Thi Kim An¹, Dam Xuan Thang¹, Vu Thi Hoa¹,
Nguyen Van Hien¹, Hoang Thi Minh Nguyet², Hoang Thi Hai Van³

¹Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, Vietnam

²Institute of Natural Products Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

³Cao Bang High School for the Gifted, Vietnam