

TẬP ĐOÀN HOÁ CHẤT VIỆT NAM
VIỆN HOÁ HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM

MAI THANH NGÀ

**NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH TƯƠNG TÁC OXI HÓA CỦA
POLYPHENOL CHIẾT XUẤT TỪ CHÈ XANH ĐẾN
POLYANILIN VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG CHỐNG ẪN MÒN**

Chuyên ngành: HOÁ HỮU CƠ

Mã số: 62 44 01 14

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- 1. PGS.TS. LÊ XUÂN QUẾ**
- 2. GS.TSKH. MAI TUYẾN**

HÀ NỘI - 2013

TẬP ĐOÀN HOÁ CHẤT VIỆT NAM
VIỆN HOÁ HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM

MAI THANH NGÀ

**NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH TƯƠNG TÁC OXI HÓA CỦA
POLYPHENOL CHIẾT XUẤT TỪ CHÈ XANH ĐẾN
POLYANILIN VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG CHỐNG ĂN MÒN**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC

HÀ NỘI - 2013

MỞ ĐẦU

1. Sự cần thiết của đề tài

Do có tính chất kháng oxi hóa mạnh, polyphenol tự nhiên tách từ chè xanh được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như thực phẩm, dược phẩm, mỹ phẩm... Đã có nhiều công trình nghiên cứu về thành phần hóa học và tác dụng chống oxi hóa của hợp chất polyphenol chiết xuất từ chè xanh. Các kết quả nghiên cứu cho thấy polyphenol có khả năng chống lại quá trình oxi hóa [32], thể hiện tác dụng kìm hãm đối với sự phát triển của khối u và làm chậm giai đoạn phát sinh ung thư ở các mô động vật gây u thực nghiệm [77]. Hơn nữa polyphenol còn có khả năng chống lại quá trình oxi hóa của lipit lớn hơn so với các chất chống oxi hóa khác như vitamin C và vitamin E [32]. Các polyphenol trong chè là chất quét gốc tự do hiệu quả vượt trội hơn so với các polyphenol chiết xuất từ các loại cây khác như nho, đậu...[72].

Có thể nói polyphenol chè xanh có rất nhiều tác dụng sinh học quý giá. Ngoài ra hợp chất này còn được sử dụng như một chất ức chế ăn mòn thép CT3 trong axit có hiệu quả [28], [114]. Bên cạnh đó màng polyanilin (PANi) có thể thụ động hóa kim loại, tự vá lại vết xước màng sơn bảo vệ và là lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn thông minh [28], [35]. Với hoạt tính của polyphenol chè xanh, sự tương tác với PANi có thể tạo ra vật liệu có tính chất mới, bảo vệ tốt hơn. Đây là nội dung nghiên cứu kết hợp đặc điểm của hai chất khác nhau nhằm hướng tới một ứng dụng có hiệu quả hơn. Vì vậy chúng tôi chọn đề tài *“Nghiên cứu quá trình tương tác oxi hóa của polyphenol chiết xuất từ chè xanh đến polyanilin và khả năng ứng dụng chống ăn mòn”*.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Mục tiêu nghiên cứu của đề tài là khảo sát quá trình tương tác oxi hóa của các hợp chất polyphenol và cafein phân lập được từ phụ phẩm chè xanh,

với điện cực nền polyanilin trong quá trình tổng hợp bằng phương pháp phân cực điện hóa.

3. Nhiệm vụ của luận án

Chiết, tinh chế các catechin, cafein từ polyphenol chè xanh Thái Nguyên và chế tạo màng polyme dẫn polyanilin.

Nghiên cứu tương tác oxi hóa của một số chất phân lập được từ polyphenol chè xanh với polyme dẫn điện polyanilin.

4. Những đóng góp cơ bản của luận án

Công bố công nghệ mới phân tách catechin chè xanh với hiệu suất cao và thời gian ngắn bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp điều chế bán công nghiệp sử dụng cột sắc ký phối hợp Diaion HP20 và Sephadex LH20.

Đã sử dụng phương pháp vi phân nâng cao độ nhạy trong quá trình xử lý số liệu thực nghiệm xác định chính xác các thông động học trên phổ phân cực tuần hoàn, góp phần đánh giá chính xác hơn bản chất của quá trình tương tác của các chất với polyanilin ngay ở giai đoạn khơi mào polyme hóa.

Khảo sát và đánh giá được cơ chế và tác động của epigallocatechingallat đến quá trình tổng hợp màng polyanilin trên điện cực thép không gỉ. Xác định được động học của các quá trình khơi mào, phát triển mạch và tắt mạch của polyme hóa anilin, xác định được một số tính chất của lớp phủ polyanilin có và không có tương tác epigallocatechingallat.

Đánh giá được cơ chế và động học tương tác của epigallocatechin và epicatechin đến quá trình oxi hóa khử polyanilin.

Đánh giá được mức độ tương tác của cafein, đến quá trình oxi hóa khử polyanilin và bước đầu đề xuất cơ chế tương tác giữa cafein và màng polyanilin.

- Xác định được khả năng ứng dụng nâng cao thời gian bảo vệ chống ăn mòn của tương tác giữa các chất epigallocatechingallat, epigallocatechin, cafein với polyanilin, màng phủ polyanilin có tác động của epigallocatechingallat, epigallocatechin và cafein đều có thời gian bảo vệ lâu hơn so với màng polyanilin thuần không có tác động của các hợp chất trên.

CHƯƠNG 1

TỔNG QUAN

1.1. Polyphenol chè xanh

1.1.1. Cây chè

1.1.1.1. Tên khoa học

Theo PGS. TS Lê Ngọc Công –Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên thì cây chè có tên khoa học là *Camellia sinensis* (L.) O.Kuntze

Cây chè thuộc ngành Hạt kín *Angiospermatophyta*, lớp Ngọc lan (hai lá mầm) *Magnoliopsida*, phân lớp Sô *Dilleniidae*, bộ chè *Theales*, họ chè *Theaceae*, chi chè *Camellia* (*Thea*). Năm 1753 Carl Von. Linnaeus nhà thực vật học nổi tiếng người Thụy Điển đã xác định tên khoa học cây chè là *Thea sinensis*, được chia thành hai loại: *Thea bokea* (chè đen) và *Thea viritis* (chè xanh) [13],[26].

1.1.1.2. Đặc điểm sinh thái học

Cây chè có nguồn gốc ở Vân Nam (Trung Quốc) sau đó được trồng phổ biến ở Việt Nam, Nhật Bản, Ấn Độ và nhiều nước châu Á khác [24], [30].

Ở nước ta, chè được trồng chủ yếu ở các tỉnh Phú Thọ, Tuyên Quang, Thái Nguyên, Quảng Nam, Lâm Đồng, Đắk Lắk, ... với tổng diện tích 125.000 ha, sản lượng hàng năm khoảng 577.000 tấn [30], [96]. Nước ta sản xuất 15 loại chè thương phẩm khác nhau, trong đó 60% lượng chè xuất khẩu là chè đen [24], [30], [116].

Cây chè sống thích hợp ở vùng khí hậu gió mùa, nhiệt đới ẩm ướt như vùng đông nam châu Á. Cây chè sinh trưởng và phát triển tốt trong điều kiện:

- + Nhiệt độ trung bình: 15- 25⁰
- + Lượng mưa trung bình: 1500 – 2000 mm.
- + Độ ẩm tương đối của không khí: 80 – 85 %.

+ Đất chua: pH = 4.5-6.

+ Tầng đất dày 1m, nhiều mùn, giàu dinh dưỡng N, P, K kết cấu đất tơi xốp, dốc thoải vừa thoáng vừa giữ được nước, thuộc loại đất thịt.

* *Thân và cành*: Cây chè sinh trưởng chỉ có một thân chính. Cành chè do mầm sinh dưỡng phát triển thành, trên cành chia ra nhiều đốt, chiều dài biến đổi từ 1-10 cm. Đốt chè càng dài là biểu hiện của giống chè có năng suất cao. Tùy theo chiều cao, độ to nhỏ của thân và cành người ta chia thành 3 loại: Cây bụi, cây gỗ nhỏ và cây gỗ vừa [6],[24].

* *Lá*: Lá chè mọc cách trên cành, mỗi đốt có một lá, hình dạng và kích thước thay đổi phụ thuộc vào giống chè. Chiều dài lá khoảng từ 4-15cm, chiều rộng 2-5cm. Khi còn non mặt dưới lá có các sợi lông tơ màu trắng, các lá già có màu lục sẫm. Lá chè có gân rất rõ, rìa lá có răng cưa. Lá chè có màu xanh đến vàng, thay đổi tùy theo giống, thời gian trồng, chế độ dinh dưỡng và mùa vụ. Lá có nhiều hình dạng và kích thước khác nhau: hình thuôn, mũi mác, ô van...

Chồi mọc ra từ nách lá, có hai loại chồi: Chồi dinh dưỡng về sau mọc lá gồm có tôm (phần lá non trên đỉnh chưa xòe) và 2 hoặc 3 lá non. Lá chè già (chè xanh) được tính từ lá thứ 4 trở đi (gồm các lá bánh tẻ và lá già). Chồi về sau mọc ra nụ, hoa và quả [6], [24].

* *Hoa, quả, hạt*: Hoa chè hình thành trên cây 2-3 tuổi, màu trắng. Hoa chè lưỡng tính. Quả hình tròn, tam giác hoặc vuông tùy theo số lượng hạt bên trong. Vỏ quả màu xanh khi chín chuyển sang màu nâu và bị nứt ra. Hạt chè màu nâu hoặc màu đen, hình cầu, bán cầu hay tam giác [6], [24].

* *Rễ*: Hệ thống rễ gồm rễ cọc (rễ trụ), rễ dẫn (rễ nhánh, rễ bên) và rễ hút. Rễ nhánh dài trên 1mm có màu nâu hay nâu đỏ. Rễ hút hay còn gọi là rễ hấp thụ có chiều dài dưới 1m, có màu vàng ngà [6], [13], [24].

Chè là cây lâu năm, có chu kỳ sống rất dài có thể đạt 60-100 năm hoặc lâu hơn. Tuổi thọ tối đa của một cây chè thương mại vào khoảng 50-65 năm tùy thuộc điều kiện môi trường và phương pháp trồng trọt. Chè cho năng suất cao vào mùa mưa từ tháng 5-11, sau 10-15 ngày thì thu hoạch một lần. hiện nay chè được sử dụng trong công nghiệp chế biến chủ yếu là chè búp (1 tôm và 2-3 lá non).



Hình 1.1: Hình ảnh cây chè

1.1.2. Thành phần hóa học của lá chè

1.1.2.1. Phân loại nhóm hợp chất trong chè

Chè là một loại thức uống truyền thống đã có lịch sử hàng ngàn năm. Quá trình nghiên cứu về chè trên thế giới đã được thực hiện từ rất lâu. Cũng như các loại thực vật bậc cao khác, trong chè xanh có nhiều loại hợp chất tự nhiên, được chia thành hai nhóm lớn [13]:

- Nhóm chất trao đổi bậc 1: Là những chất tham gia vào quá trình trao đổi chất và quá trình sinh trưởng của cây, như hydratcacbon, lipit và axit amin...là thành phần không thể thiếu trong quá trình sinh trưởng của thực vật.

- Nhóm chất trao đổi bậc 2: Là những chất không phải để nuôi sống và phát triển cây cỏ, có thể có mặt ở loại cây này nhưng hoàn toàn không có ở cây khác, là những hợp chất có hoạt tính sinh học cao.

Đối với cây chè, lá chè là bộ phận có giá trị nhất, nên cũng được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Có thể nói hiện nay thành phần hóa học của lá chè đã được nghiên cứu tương đối đầy đủ.

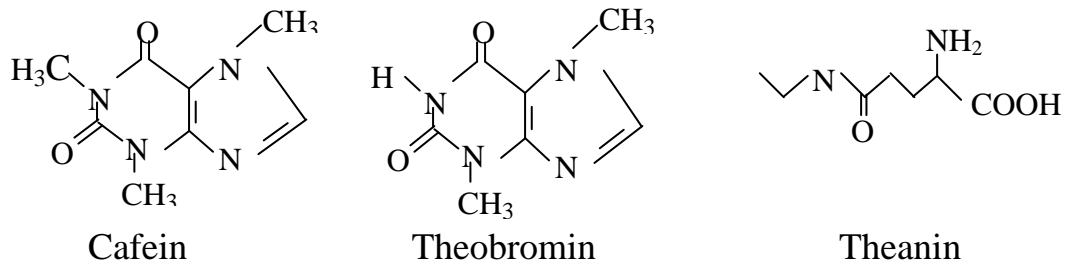
Bảng 1.1. Thành phần hóa học chủ yếu của lá chè [12],[13]

| Thành phần | Hàm lượng (%) khối lượng chất khô |
|-------------------------------|--|
| Catechin | 25 - 30 |
| (-)- Epigallocatechingallate | 8-12 |
| (-)- Epicatechingallate | 3-6 |
| (-)- Epigallocatechin | 3-6 |
| (-)- Epicatechin | 1-3 |
| (+)- Catechin | 1 -2 |
| (+)- Gallocatechin | 3 -4 |
| Flavonol và flavonol glucozơ | 3 -4 |
| Axit polyphenolic and depside | 2 -3 |
| Diệp lục và các chất màu khác | 0.5 - 0.6 |
| Cafein | 3 -4 |
| Amino axit | 4-5 |
| Monosaccarit | 4-5 |
| Polysaccarit | 14-22 |
| Xenlulozơ và hemi xenlulozơ | 4-7 |
| Pectin | 5-6 |
| Lignin | 5-6 |
| Protein | 14-17 |
| Lipit | 3-5 |
| Các hợp chất dễ bay hơi | 0,01 - 0,02 |

1.1.2.2. Một số nhóm hợp chất trong chè

* *Ankaloit*: Việc nghiên cứu ankaloit trong chè được bắt đầu vào năm 1827 (Bradfield, 1946), hợp chất trong nhóm ankaloit được quan tâm nghiên cứu nhiều nhất là cafein nó chiếm khoảng 2-5 % về trọng lượng mẫu khô, lá chè tươi chứa nhiều cafein có thể là một nhân tố quan trọng tạo nên chất lượng

của chè xanh (Bhatia, 1964) [12], [13], [29]. Hàm lượng này ít biến đổi trong quá trình phát triển của lá chè. Điều đáng chú ý là hàm lượng cafein trong lá chè cao hơn hàm lượng cafein tương ứng trong hạt cà phê (chiếm khoảng 1,5% trọng lượng khô). Ngoài cafein, trong lá chè còn có các dẫn xuất khác của metylxanthin như theobromin, theanin với hàm lượng thấp hơn (<0.1%).



Hình 1.2. Cấu trúc của một số ankaloit có trong thành phần lá chè

*** Vitamin**

Lá chè tươi có nhiều loại vitamin như nhóm vitamin tan trong dầu bao gồm: vitamin A, vitamin D, vitamin E, vitamin F... và nhóm vitamin tan trong nước: vitamin B, vitamin PP, vitamin C.... Trong đó vitamin C chiếm hàm lượng cao nhất, có thể đạt đến 280mg/100g (Bảng 1.2).

Bảng 1.2. Hàm lượng vitamin C trong lá chè [12]

| Bộ phận | Búp chè | Lá thứ 1 | Lá thứ 2 | Lá thứ 3 | Lá già |
|----------------|---------|----------|----------|----------|--------|
| mg/kg chất khô | 7,03 | 9,99 | 10,44 | 7,88 | 4,83 |

*** Cacbonhydrat**

Nhóm cacbonhydrat có mặt trong lá chè bao gồm hợp chất xenlulozơ, hemi-xenlulozơ và đường tự do. Các gốc đường tự do có mặt trong lá chè bao gồm glucozơ, fructozơ... Các polysaccarit bao gồm có galactozơ, arabinozơ, axit galacturonic, ribozơ... Các đường tự do là nguồn nguyên liệu chính để tổng hợp catechin trong lá chè. Những nghiên cứu sử dụng glucozơ đánh dấu