

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

TRẦN THỊ THANH HẰNG

**NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HOÁ HỌC
CÂY THỔ PHỤC LINH (*SMILAX GLABRA* ROXB),
HỌ SMILACACEAE Ở THÁI NGUYÊN**

**Chuyên ngành : HOÁ HỌC HỮU CƠ
Mã số : 60.44.27**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HOÁ HỌC

Người hướng dẫn khoa học: TS. PHẠM THỊ HỒNG MINH

THÁI NGUYÊN - 2010

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các số liệu, kết quả nêu trong luận văn này là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tác giả

TRẦN THỊ THANH HẰNG

LỜI CẢM ƠN

Luận văn được hoàn thành tại phòng Hoạt chất Sinh học-Viện Hoá học thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tôi xin chân thành bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS. TS Phạm Văn Thịnh, TS. Nguyễn Quyết Tiến, những người thầy đã tận tình hướng dẫn giúp đỡ tôi hoàn thành luận văn.

Đặc biệt tôi xin trân trọng cảm ơn thầy trực tiếp hướng dẫn tôi TS.Phạm Thị Hồng Minh đã tận tình từng bước hướng dẫn và giúp đỡ tôi nhiều kiến thức bổ ích và những kinh nghiệm trong nghiên cứu khoa học.

Xin chân thành cảm ơn các thầy cô trong khoa Hoá - Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên, các thầy của Trường Đại học Sư phạm Hà Nội và các thầy cô ở Phòng HCSH -Viện KH và CNVN đã tận tình giảng dạy, giúp đỡ và đưa ra nhiều ý kiến quý báu về mặt chuyên môn trong quá trình tôi nghiên cứu và hoàn thành luận văn.

Xin chân thành cảm ơn Ban giám hiệu, khoa Sau Đại học Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình học tập và làm luận văn.

Tác giả

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN CÁC THỰC VẬT CHI SMILAX VÀ THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CỦA NÓ	3
1.1. Khái quát về các thực vật chi Smilax	3
1.2. Những nghiên cứu hoá thực vật về chi Smilax	5
1.2.1. Các hợp chất acylsucroses	5
1.2.2 Các hợp chất spirostane	8
1.2.3 Các hợp chất furostane	15
1.2.4 Các hợp chất khác	18
1.2.5. Các hợp chất flavonoit.....	20
1.3. Hoạt tính sinh học của các flavonoit	24
1.3.1. Hoạt tính kháng khuẩn của các flavonoit	24
1.3.2. Hoạt tính chống oxy hoá của các flavonoit	26
1.3.3. Hoạt tính ức chất enzym của các flavonoit.....	26
1.3.4. Hoạt tính kháng viêm của các flavonoit.....	27
1.3.5. Hoạt tính gây độc tế bào và chống khối u của các flavonoit.....	27
1.4. Tình hình nghiên cứu và sử dụng các thực vật Smilax	28
1.4.1. Những nghiên cứu về cây Smilax glabra trong nước.....	29
1.4.2. Cây Smilax glabra (thỏ phục linh, cây khúc khắc, cây kim cang).....	29
1.4.3. Những ứng dụng của cây Smilax glabra trong y học cổ truyền Việt Nam.....	30
CHƯƠNG 2. PHẦN THỰC NGHIỆM	31
2.1. Đối tượng nghiên cứu	31

2.1.1. Thu mẫu cây, xác định tên khoa học và phương pháp xử lý mẫu	31
2.1.2. Phương pháp phân tích, phân lập các hợp chất từ dịch chiết	33
2.1.3. Phương pháp khảo sát cấu trúc hoá học các chất.....	33
2.2. Dụng cụ hoá chất và thiết bị nghiên cứu	33
2.2.1. Dụng cụ, hoá chất	33
2.2.2. Thiết bị nghiên cứu.....	34
2.3. Thu nhận các dịch chiết từ cây	34
2.3.1. Thu nhận các dịch chiết	34
2.3.2. Khảo sát định tính các dịch chiết	36
2.3. Phân lập và tinh chất các chất	40
2.3.1. Cặn dịch chiết n-hexan của củ (Sm. H).....	40
2.4.2. Cặn dịch chiết etylaxetat của củ (Sm. E).....	41
CHƯƠNG 3: THẢO LUẬN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU	45
3.1. Phát hiện các nhóm chất ở dịch chiết của củ cây Smilax glabra Roxb.....	45
3.2. Phân lập và nhận dạng các chất từ dịch chiết	46
3.2.1. Các hợp chất steroid	46
3.2.2. Các hợp chất flavonoid.....	48
KẾT LUẬN	64
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	65

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Các phương pháp sắc ký

- CC : Column Chromatography (Sắc ký cột)
TLC : Thin-layer Chromatography (Sắc ký lớp mỏng)
SKLM : Sắc ký lớp mỏng
HPLC : High Performance Liquid Chromatography (Sắc ký lỏng hiệu năng cao)

Các phương pháp phổ

- MS : Mass Spectrometry (Phổ khối lượng)
FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy
(Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier)
NMR : Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
(Phổ cộng hưởng từ hạt nhân)
¹H-NMR : Proton Magnetic Resonance Spectrometry
(Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton)
¹³C-NMR : Phổ cộng hưởng từ hạt nhân cacbon-13
DEPT : Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
HSQC : Heteronuclear Single - Quantum Coherence
HMBC : Heteronuclear multiple - Bond Correlation

Các lĩnh vực khác

- MIC : Minimum inhibitory concentration (Nồng độ ức chế tối thiểu)
HIV : Human Immunodeficiency Virus

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Một số hợp chất acylsucroses phân lập được từ loài <i>Smilax bracteata</i>	6
Bảng 1.2. Một số hợp chất acylsucroses phân lập được từ loài <i>Smilax glabra</i>	7
Bảng 1.3: Các chất spirostan không chứa gốc đường.....	8
Bảng 1.4: Các chất spirostan có gắn từ 1 đến 3 gốc đường	9
Bảng 1.5: Các chất spirostene.....	11
Bảng 1.6: Các chất spirostene có gắn từ 1 đến 2 gốc đường trở lên	12
Bảng 1.7: Các chất hydroxyspirostane trong chi <i>Smilax</i>	14
Bảng 1.8: Các chất dihydroxyspirostane trong chi <i>Smilax</i>	15
Bảng 1.9: Các hợp chất furostene	16
Bảng 1.10: Một vài hợp chất flavan phân lập từ chi <i>Smilax</i>	22
Bảng 1.11: Một vài hợp chất flavanone phân lập từ chi <i>Smilax</i>	23
Bảng 2.1: Khối lượng các cặn chiết thu được từ củ cây thổ phục linh (<i>Smilax glabra</i> Roxb.).....	36
Bảng 2.2 :Kết quả định tính các nhóm chất trong củ cây thổ phục linh.....	39
Bảng 3.1: Độ dịch chuyển hóa học ¹³ C NMR của một số sterol trong <i>S. glabra</i>	47
Bảng 3.2: Các số liệu phổ ¹ H và ¹³ C-NMR của Sm.E1 và Smitilbin	50
Bảng 3.3: Các số liệu phổ ¹ H và ¹³ C-NMR của Sm.E24.1.11 và Astilbin	59
Bảng 3.4: Các số liệu phổ ¹ H và ¹³ C-NMR của Sm.E5 và Engeletin.....	62

SƠ ĐỒ

Sơ đồ 2.1: Sơ đồ ngâm chiết mẫu cây thô phục linh (<i>Smilax glabra</i>)	35
--	----

DANH MỤC CÁC HÌNH VÀ ẢNH

Ảnh 1: Cây thô phục linh.....	32
Ảnh 2: Củ cây Thô phục linh.....	32
Hình 3.1: Phổ ¹ H - NMR của Smitilbin.....	52
Hình 3.2: Phổ ¹ H - NMR của Smitilbin.....	53
Hình 3.3: Phổ DEPT của Smitilbin.....	54
Hình 3.4: Phổ HSQC của Smitilbin.....	55
Hình 3.5: Phổ HMBC của Smitilbin.....	56

MỞ ĐẦU

Nền y dược học cổ truyền ở Việt Nam cho đến nay vẫn được coi là một hệ thống kho báu duy nhất có vai trò và tiềm năng to lớn trong sự nghiệp bảo vệ sức khỏe và phòng chống các loại dịch bệnh phục vụ cho nhân dân.

Việt Nam nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới nên được thừa hưởng nguồn thiên nhiên vô cùng phong phú và đa dạng sinh học với nhiều loài dược liệu quý. Các hợp chất thiên nhiên thể hiện hoạt tính sinh học rất phong phú và là một trong những định hướng để con người có thể tổng hợp tìm ra nhiều loại thuốc mới chống lại các bệnh hiểm nghèo, các chất bảo quản thực phẩm cũng như các chế phẩm phục vụ nông nghiệp có hoạt tính cao mà không ảnh hưởng đến môi sinh.

Việc sử dụng các loại thuốc thảo dược theo cách cổ truyền hay từ các hợp chất nguồn gốc tự nhiên có xu hướng ngày càng tăng đã chiếm một vị trí quan trọng trong nền y học. Chế phẩm thảo dược dù chỉ có một loại dược liệu nhưng lại là hỗn hợp của nhiều hợp chất khác nhau và trong mọi trường hợp hầu hết đều chưa xác định rõ hoạt chất của từng chất. Vì vậy, những bài thuốc sử dụng thảo dược là đối tượng để cho các nhà khoa học nghiên cứu một cách đầy đủ về bản chất các hoạt chất có trong cây cỏ thiên nhiên. Từ đó định hướng cho việc nghiên cứu, chiết xuất để tìm ra các loại thuốc mới hay bằng con đường tổng hợp để tạo ra những chất có hoạt chất trong việc chữa trị nhiều loại bệnh. Chính vì vậy việc nghiên cứu thành phần hóa học từ những cây cỏ thiên nhiên có một ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

Gần đây, có nhiều công trình nghiên cứu về tác dụng phòng và chữa bệnh tiểu đường của các loài thảo dược trên thế giới cũng như ở trong nước. Đặc biệt là những chế phẩm coi như dược phẩm chức năng đã được đưa vào sử dụng trong cuộc sống như sản phẩm DIABETNA chiết xuất từ cây Dây thìa canh trong việc hỗ trợ và điều trị bệnh tiểu đường ở Việt

Nam. Bên cạnh đó là trà Giáo cổ lam một dược phẩm có tác dụng làm giảm mỡ máu, ổn định huyết áp, hạ đường huyết và giảm các biến chứng do bệnh tiểu đường gây ra... Những kết quả nói trên có phần đóng góp xứng đáng của các nhà khoa học thuộc nhiều chuyên ngành như sinh dược học, hoá học, công nghệ học v.v...

Tiếp tục theo hướng nghiên cứu nói trên, cây thổ phục linh có tên khoa học *Smilax glabra Roxb* họ Smilacaceae thuộc loại thực vật của Việt nam, lại là cây thuốc dân gian nên được chọn làm đề tài nghiên cứu cho luận văn này. Nghiên cứu sơ bộ về tác dụng dược học cây thổ phục linh cho biết thân củ cây có hoạt tính trị giun, sán lá gan nhỏ (*Clonorchis sinensis*) và kháng siêu vi khuẩn, lợi tiểu, chống viêm. Ngoài ra thổ phục linh còn chữa thấp khớp, đau nhức gân xương, ung thũng, tràng nhạc, mụn nhọt, lở ngứa, giang mai, giải độc thủy ngân, dị ứng...

Nhằm đóng góp thêm một phần hiểu biết về thành phần hóa học của cây thuốc dân gian, đề tài: “**Nghiên cứu thành phần hoá học của củ cây thổ phục linh (*Smilax glabra Roxb*) họ Smilacaceae ở Thái Nguyên**” là nội dung chính của luận văn.