

استخراج و شناسایی گالیک اسید و پروتوکاتکوئیک اسید از عصاره میوه گیاه سماق و تهیه مشتق سیلیله این ترکیبات در جهت افزایش خصلت لیپوفیلی و اثر دارویی آنها

عبدالرضا ابری^{1*}، سعید حسن خانی²

1- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

2- کارشناسی ارشد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

تاریخ پذیرش: 1399/7/6

تاریخ دریافت: 1398/12/18

ar.abri@azaruniv.ac.ir

*نویسنده مسئول: دانشیار شیمی آلی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده:

اهداف: در این کار پژوهشی، هدف، استخراج، جداسازی، خالص سازی، شناسایی و تعیین درصد دو ترکیب طبیعی پروتوکاتکوئیک اسید و گالیک اسید با راندمان بالا از گیاه سماق است. این ترکیبات خواص ضد میکروبی، ضد ویروسی، ضد قارچ، ضد دیابت، ضد حشره و انگل و آنتی اکسیدانی خوبی دارند.

مواد و روش ها: در این تحقیق گیاه سماق از درختان منطقه نقده در استان آذربایجان شرقی، از درختان منطقه جنگل های ارس باران در استان آذربایجان شرقی و از درختان منطقه روستای شیتنه واقع در اقلیم کردستان عراق جمع آوری، در سایه خشک و آسیاب شد. عصاره متانولی و آبی- متانولی سه نمونه سماق ایرانی و عراقی با روش خیساندن استخراج شد. با توجه به تنوع زیاد ترکیبات استخراجی از عصاره گیاه سماق، جهت شناسایی و خالص سازی دو ترکیب مهم آن یعنی گالیک و پروتوکاتکوئیک اسید، از روش های کروماتوگرافی ستونی، کروماتوگرافی صفحه ای، کروماتوگرافی لایه نازک و عمل تبلور استفاده کردیم و این دو ترکیب را در نهایت به صورت پودر سفید رنگ، خالص کردیم. برای شناسایی آنها از روش های $^{13}\text{C-NMR}$ ، $^1\text{H-NMR}$ ، FT-IR، GC-Mass، DSC و XRD استفاده شد. درصد مقادیر گالیک و پروتوکاتکوئیک اسید نمونه سماق به عنوان آنتی اکسیدان های اصلی گیاه، از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) تعیین شد.

نتایج و بحث: با توجه به آزمایش های متعددی که انجام شد، نتیجه می گیریم که نمونه میوه گیاه سماق ایرانی منطقه ارسباران بیشترین مقادیر گالیک اسید (2/99 درصد) و پروتوکاتکوئیک اسید (2/902 درصد) را دارد. همچنین نتیجه می گیریم که نوع خاک و محل رویش یک جنس در مواد مؤثره و طعم و رنگ آن کاملاً تأثیر دارد. با سیلیل دار کردن این ترکیبات، خصلت لیپوفیلی به شدت افزایش می یابد؛ یعنی به راحتی از غشای سلولی عبور می کنند و اثر دارویی آنها بیشتر می شود.

نتیجه گیری: در این کار پژوهشی دو ترکیب طبیعی پروتوکاتکوئیک اسید و گالیک اسید با راندمان بالا از نمونه های خاص گیاه سماق استخراج، جدا، خالص، شناسایی و مقدار درصد آنها با HPLC تعیین شد. در ادامه

با توجه به خواص دارویی، ضد التهاب، ضد باکتری و آنتی اکسیدانی این ترکیبات، مشتقات دی متیل ترشیو بوتیل، دی متیل فنیل و تری اتیل سیلیل تهیه و ساختار آنها با روش های طیف سنجی شناسایی شد. با این روش میزان نفوذپذیری آنها از غشای سلولی به سهولت انجام می گیرد و اثر دارویی به میزان زیادی افزایش می یابد.

کلید واژگان: سماق، *Rhus coriaria*، استخراج، مشتقات سیلیله پروتوکاتکوئیک اسید، آنتی اکسیدان

مقدمه

گیاه سماق (*Rhus coriaria l.*) از شاخه گیاهان گلدار، رده دولپه ای ها، راسته افراسانان، تیره پسته ایان (*Anacardiaceae*) است و در نواحی گرم و معتدل و به صورت درختچه می روید. دیرزیست، تک پایه، و با ارتفاعی حدود 1 تا 4 متر است که قطر آن تا 10 سانتی متر می رسد و شاخه های آن منشعب و پوست ساقه آنها متمایل به زرد هستند. در کوه های غربی ایران به صورت وحشی رشد زیاد دارند. محل رویش سماق در ایران، مناطقی در آذربایجان غربی، آذربایجان شرقی، تهران، خراسان (تربت جام)، شیراز (کوه های دشتک)، مازندران (هراز، رودبار)، قزوین، قم، همدان است. این جنس در مناطق معتدل و گرمسیری سراسر جهان یافت می شود (شکل 1) [4-1].



شکل 1 گیاه سماق

سماق درختچه ای خزان پذیر و به سرما حساس است. گل دهی آن در ماه های تیر و مرداد و زمان رسیدن بذر آن در ماه های شهریور و مهر است. گل ها دو پایه هستند و گرده افشانی به وسیله زنبور صورت می گیرد. خود گیاه

گرده افشان نیست و برای طبیعت جذاب است [5]. گیاه در برابر بادهای قوی، مقاوم است ولی در برابر بادهای بحری مقاوم نیست. گیاهی نورپسند و غیر مقاوم به سایه است. در مقابل آفات و امراض مقاومت خوبی از خود نشان می دهد. اگر در اثر کم آبی، خشک شود با مختصر رطوبتی پاجوش تولید می کند. و در صورت سرمازدگی ساقه های جدید ایجاد می کند.

گیاه سماق منبع فراوانی از اسیدهای فنولی و آلی، تانن ها، مشتقات اسید گالیک، فلاونوئید گلیکوزیدها و آنتوسیانین است. حدود 63 ترکیب در برگ های سماق و همین تعداد در پوست آن و هشتادوپنج ترکیب در میوه آن شناسایی شده است. رنگ قرمز آن به دلیل به رنگدانه آنتوسیانین و طعم گس اسیدی آن به علت ترکیبات مختلفی از تانن ها، اسیدهای ارگانیکی (مالیک، سیتریک و تارتاریک اسید به علاوه مقداری سوکسینیک، مالیک، فوماریک و آسکوربیک اسید) است. در ضمن در تمام قسمت های گیاه تانن وجود دارد اما بیشترین مقدار تانن در ریشه و پوست گیاه یافت می شود [6].

مطالعات نشان می دهد که سماق علاوه بر کاربرد در مواد غذایی، می تواند اثرات مفید در سلامت انسان و حیوانات داشته باشد. بسیاری از آزمایش های ضد باکتری روی عصاره اتانولی یا آبی سماق انجام گرفت. در این زمینه، عصاره آبی و آبی - متانولی میوه ها فعالیت زیادی در مقابل بیش از ده گونه باکتری مختلف، از جمله باکتری های گرم مثبت و گرم منفی، *استافیلوکوکوس اورئوس*، *اشریشیا کلی*، *باسیلوس سرئوس*، *یرسینیا*

اثر مثبت مصرف سماق بر وضعیت آنتی اکسیدانی و سطح کلسترول در خرگوش نشان می دهد که این گیاه اثر کاهنده بر میزان کلسترول خون در حیوانات و انسان دارد و می تواند در شرایط کلسترول خون بالا، میزان چربی خون را کاهش دهد و تنظیم کند [13-15].

پروتوکتوکوئیک اسید³ یک ترکیب طبیعی است که علاوه بر خصلت ضد میکروبی [16 و 17]، به عنوان ضد قارچ [18]، آنتی اکسیدان [19]، ضد حشره و ضد انگل نیز معرفی شده است. تمام اسانس هایی که حاوی پروتوکتوکوئیک اسید هستند فعالیت ضد ویروسی گسترده ای از خود نشان می دهند [20-24].

سیلیل دارکردن الکل ها اولین بار در اواخر سال 1950، برای افزایش فرآوردن و نیز پایداری ترکیبات قطبی طی کروماتوگرافی گازی و اسپکتروسکوپی جرمی معرفی شد. پس از سال های 1970 نقش گروه های سیلیله، هم از نظر سنتزی و هم از نظر تجزیه ای، به ویژه به عنوان گروه های محافظت کننده بررسی شد. سیلیل اترهای تشکیل شده به دلیل تمایل سیلیسیم به اکسیژن پایدار است و بنابراین می تواند برای محافظت الکل ها و گروه های کربوکسیلیک اسید استفاده شوند. با توجه به ممانعت فضایی در اطراف سیلیسیم و ممانعت فضایی خود الکل، در تشکیل سیلیل اترها از بازهای مختلف استفاده شده است، بدیهی است که با حجیم بودن گروه سیلیله کننده، استفاده از شرایط حادثر و بازهای قوی تر ضروری به نظر می رسد. امروزه کاربرد ترکیبات سیلیکونی گسترش چشمگیری دارد. برای مثال، سیلیکونی در زمینه پزشکی محصولات بسیار گسترده ای دارد و می توان از آن در جراحی مغز، جراحی قفسه سینه، جراحی شکم، طب داخلی، اورولوژی، ارتوپد و انواع حوزه هایی مانند پلاستیک، مانند مجموعه مصنوعی، بینی مصنوعی، لوله معده، پریتون، مفصل مصنوعی، پوست مصنوعی، پاشنه بافت نرم، تولید

انتروکلی، دیستاریا شیگلا، سالمونلا انترتیدیس دارد. از میان چندین گیاه تحت آزمایش، عصاره آبی سماق، قوی ترین فعالیت ضد باکتری را از خود نشان می دهد [7]. فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره متانولی میوه سماق در برابر پراکسیداسیون چربی و رادیکال های آزاد نشان می دهد که عصاره توانایی جلوگیری از ابتلا به بیماری های مزمن مانند آترواسکلروز را دارد. از سوی دیگر، عصاره آبی گیاه در بین ادویه جات و ترشی جات دیگر، بالاترین پتانسیل آنتی اکسیدانی را به علت ترکیبات فنلی، به ویژه اسید گالیک و مشتقات آن دارد [8]. فرک و همکاران او گزارش کردند که اثر آنتی اکسیدانی سماق 50 برابر بیش از ویتامین C و E است. به طوری که مصرف روزانه 0/2 میلی گرم گالیک اسید به ازای هر کیلوگرم وزن بدن در موش های نر به مدت سه روز، اثر محافظت کننده بر لنفوسیت ها، مغز، کبد، روده بزرگ و ریه دارد [9].

فعالیت ضد ویروسی 25 گونه از گیاهان دارویی در ایران نیز بررسی شد، که عصاره آبی سماق، فعالیت ضد ویروسی بسیاری در برابر HSV-1 و آدنوویروس نوع 5 در غلظت غیر سمی را از خود نشان داد. شایان ذکر است که چهار بی فلاون، یعنی آمنتوفلاون، آگاتیس فلاون، هینوکی فلاون و سوما فلاون، از برگ و میوه گونه های مختلف سماق جدا شدند. آمنتو فلاون و آگاتیس فلاون دارای فعالیت ضد ویروسی آنفلوآنزای A و B هستند. هینوکی فلاون، آمنتوفلاون و آگاتیس فلاون فعالیت بسیاری در برابر ترانس کریپتاز معکوس HIV-1 نشان داد [10 و 11].

درباره فعالیت ضد دیابتی سماق، اثر هیپوگلیسمیک¹ عصاره های گیاهی از طریق آنزیم α -آمیلاز بررسی و عصاره اتیل استاتی آن، با کاهش قابل توجه قند خون در درمان و پیشگیری از هایپرگلیسمیاز² و دیابت پیشنهاد شده است. عصاره متانولی میوه آن نیز 87٪ فعالیت بازدارندگی در 50 میکروگرم/ میلی لیتر را نشان داد [12].

مواد و روش ها

آماده کردن نمونه

نمونه‌های گیاهی از بخش میوه گیاه سماق از منطقه روستای خلیفان در استان آذربایجان غربی، شهرستان نقده با موقعیت طول جغرافیایی 45 درجه و 43 دقیقه شرقی و عرض جغرافیایی 36 درجه و 46 دقیقه شمالی، منطقه هوراند اهر در روستای آقبراز شهر هوراند در 47 درجه و 37 دقیقه طول شرقی و 38 درجه و 8 دقیقه عرض شمالی و همچنین اقلیم کردستان عراق، 15 کیلومتری شهر ، بخش‌داری مزنی از توابع شهر میرگه سور، روستای شیتنه جمع‌آوری شد. نمونه‌های گیاهی جمع‌آوری شده را در پاکت‌های کاغذی قرار گرفتند و پس از انتقال به آزمایشگاه، تحت شرایط آزمایشگاهی و به دور از نور مستقیم آفتاب، خشک و در محیطی کاملاً عاری از رطوبت نگهداری شدند. بعد از جدا کردن هسته، میوه سماق با استفاده از آسیاب برقی پودر و برای عصاره‌گیری استفاده شد (شکل 2).



شکل 2 موقعیت جغرافیایی مناطق جمع‌آوری نمونه

شیرهای قلب مصنوعی، ریه‌های مصنوعی، چسب استخوان، پوست مصنوعی، پستان و ... استفاده کرد. از ویژگی‌های آنها می‌توان به مقاومت بالا در مقابل حرارت، خوردگی، سایش، رطوبت، اکسایش، مواد شیمیایی، سازگاری بیولوژیکی، پس‌نزدن بدن، ایجاد نکردن سم، چقرمگی و کشش عالی، عملکرد پردازش خوب و موارد دیگری اشاره کرد [25-31].

در این کار پژوهشی، ابتدا عصاره متانولی و آبی- متانولی سه نمونه سماق ایرانی و عراقی با روش خیساندن استخراج و دو ترکیب مهم آن یعنی گالیک و پروتوکاتکوئیک اسید با روش‌های کروماتوگرافی به صورت پودر سفید رنگ خالص‌سازی و با روش‌های FT-IR، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، GC-Mass، DSC، XRD و HPLC شناسایی شد.



مغناطیسی قرار گرفت. بعد از خروج حلال، نمونه صاف شد و به مدت 12 ساعت داخل پتری دیش قرار گرفت و در آن خشک شد. عصاره‌های مورد نظر برای انجام آنالیز و آزمایش بعدی در یخچال نگهداری شد. برای تعیین درصد مقادیر گالیک و پروتوکاتکوئیک اسید نمونه سماق به‌عنوان

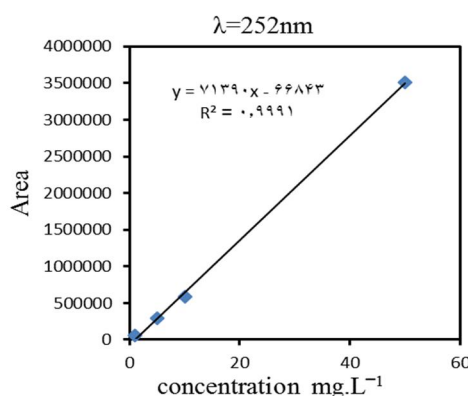
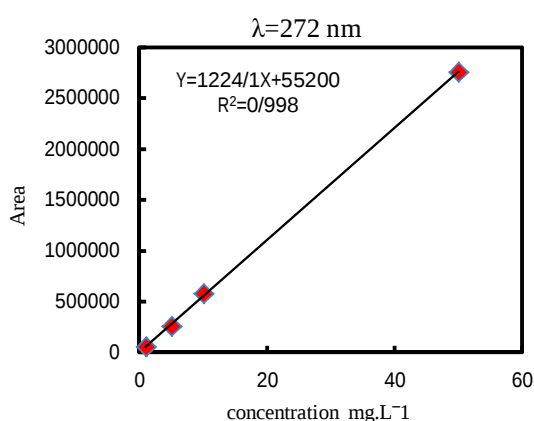
روش عمومی استخراج عصاره از نمونه‌های آماده شده برای استخراج عصاره از نمونه‌های آماده شده، از روش خیساندن استفاده شد. 40 گرم از میوه پودر شده در 400 میلی‌لیتر حلال مورد نظر (برای مخلوط حلال آبی-متانولی، مقادیر با نسبت مساوی) به مدت چهار روز روی همزن

آنتی اکسیدان‌های اصلی گیاه، از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) استفاده شد [32].

آنالیز عصاره

محتوای عصاره با استفاده از دستگاه HPLC متصل به آشکارساز UV با مشخصات: پمپ ایزوکراتیک 1580 Jasco uv – 1575 و دتکتور (Tokyo, Japan) pu – Jasco Machery-Nagel (5 micrometer, C18, 4.6×250 mm) و سرنگ تزریق دستی Phenodyne 7725 I در آزمایشگاه تجزیه دانشگاه شهید مدنی آذربایجان آنالیز شد. ترکیب طبیعی پروتوکاتکوئیک اسید و گالیک اسید با استفاده از دستگاه HPLC در نمونه گیاهی شناسایی شد. برای تهیه فاز متحرک مناسب جهت تزریق به دستگاه و جدا کردن پیک‌ها از مخلوطی از متانول، آب و استیک اسید

به نسبت (1/5: 25: 73/5) استفاده شد. برای رسم منحنی کالیبراسیون برای اندازه‌گیری کمی، غلظت‌های (mg/ml) 1، 5، 10، 50 استاندارد پروتوکاتکوئیک اسید و گالیک اسید در آب تهیه و هرکدام سه بار به دستگاه تزریق و سطح زیر منحنی در مقابل مقدار تزریق رسم و معادله خط رگرسیون و ضریب همبستگی R^2 استاندارد پروتوکاتکوئیک اسید و گالیک اسید محاسبه شد (شکل 3). برای تهیه نمونه HPLC، 12/5 میلی گرم از پودر میوه گیاه را با 25 میلی لیتر آب مخلوط و 20 دقیقه در دستگاه اولتراسونیک جهت دیسپرس شدن قرار گرفت و در ادامه عصاره حاصل صاف و مستقیم به دستگاه تزریق شد. در نهایت درصد ترکیبات موجود در محلول‌های آزمایشی گیاه سماق محاسبه شد [33].



شکل 3 کالیبراسیون استاندارد پروتوکاتکوئیک اسید (سمت راست) و کالیبراسیون استاندارد گالیک اسید (سمت چپ)

پروتوکاتکوئیک اسید در بازه زمانی 4/8 و 7/2 دقیقه مشخص و مساحت زیر پیک منحنی‌ها محاسبه شد.

فاز متحرک برای ترسیم کروماتوگرام گالیک اسید شامل 3 سی سی استیک اسید، 25 سی سی متانول، 72 سی سی آب، طول موج دستگاه 272 نانومتر، سرعت تزریق 0/8 میلی لیتر بر دقیقه و با pH برابر 3 و همچنین فاز متحرک برای ترسیم کروماتوگرام پروتوکاتکوئیک اسید شامل 5/1 سی سی استیک اسید، 25 سی سی

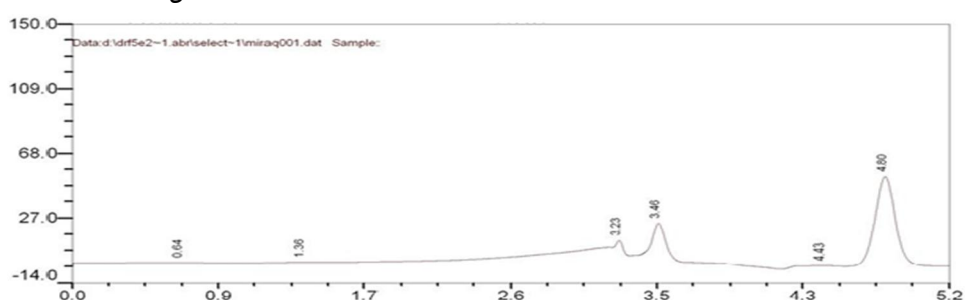
کروماتوگرام استاندارد گالیک اسید و پروتوکاتکوئیک اسید

برای تهیه محلول‌های 1000 ppm از گالیک اسید و پروتوکاتکوئیک اسید استاندارد، 12/5 mg از هرکدام جداگانه توزین و در یک بالن 25 میلی لیتر با یک میلی لیتر استیک اسید توسط آب مقطر به حجم رسانده شد. در ادامه 4 استاندارد دیگر 1، 5، 10، 50 ppm از محلول استاندارد آنها تهیه و به دستگاه تزریق شد. پیک مورد نظر گالیک و

متانول، 5/73 سی سی آب، طول موج دستگاه 252 نانومتر، سرعت تزریق یک میلی لیتر بر دقیقه و pH برابر 3 انتخاب شدند.

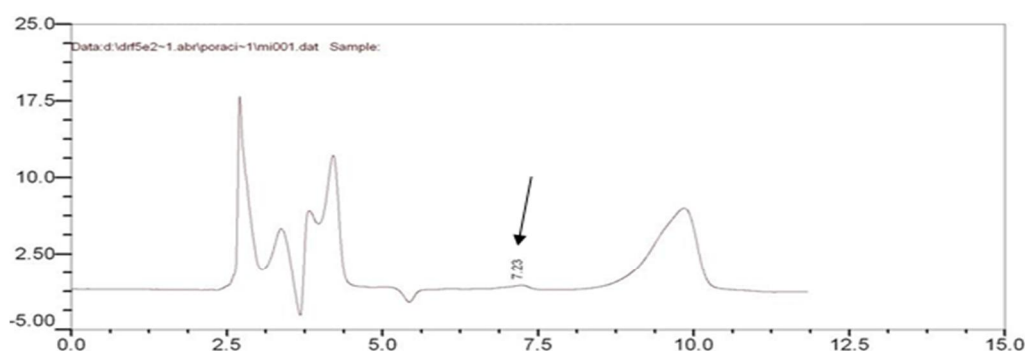
کروماتوگرام عصاره های گیاه سماق برای شناسایی گالیک اسید و پروتوکاتکونیک اسید

برای تعیین مقدار گالیک و پروتوکاتکونیک اسید در نمونه های آماده شده، 12/5 میلی گرم از هر عصاره با 25 میلی لیتر آب مقطر به حجم رسانده شد، سپس 20 میکرولیتر از هر عصاره به دستگاه تزریق و پیک مورد نظر با توجه به ماده استاندارد گالیک و پروتوکاتکونیک اسید به ترتیب در بازه زمانی 4/7 و 7/2 دقیقه مشاهده و مقدار درصد آنها محاسبه شد (شکل 4 و 5).



Result Table From:d:\drf5e2~1.abr\select~1\miraq001.dat quantitate method:normalization						
S/N	Peak Name	Ret Time	Height	Area	Result(%)	Theoretical
1		0.64	165	1583	0.13	141
2		1.36	192	2548	0.21	294
3		3.23	14837	414957	33.41	462
4		3.46	26597	264372	21.29	7356
5		4.43	1007	19513	1.57	888
6		4.80	56755	482441	38.85	7553
7		5.19	105	547	0.04	23287
8		5.62	764	8593	0.69	5492
9		6.08	3271	43220	3.48	11532
10		6.31	455	4140	0.33	12084

شکل 4 تعیین درصد گالیک اسید در کروماتوگرام عصاره متانولی گیاه سماق نمونه عراقی



Result Table From:d:\drf5e2~1.abr\poraci~1\mi001.dat quantitate method:normalization						
S/N	Peak Name	Ret Time	Height	Area	Result(%)	Theoretical
1		7.23	305	4497	100.00	3878

شکل 5 تعیین درصد پروتوکاتکونیک اسید در کروماتوگرام عصاره متانولی گیاه سماق نمونه ایرانی

عصاره نمونه‌های میوه عراقی کاملاً ویسکوز و ژله‌ای، و عصاره آبی هسته میوه آن بعد از خشک‌شدن کاملاً کریستالی بود در صورتی که برای عصاره‌های ایرانی چنین وضعیتی مشاهده نشد و همگی به حالت ویسکوز بودند (شکل 6).

در ادامه کار پژوهشی، برای افزایش خصلت دارویی این ترکیبات، مشتقات سیلیله آنها که کاملاً جدید هستند سنتز شد. به دلیل تشابه ساختاری و جلوگیری از تکراری بودن مطالب فقط سنتز مشتقات سیلیله پروتوکاتکوئیک اسید بررسی شد. پروتوکاتکوئیک اسید استخراج‌شده نیز به صورت کامل با روش‌های طیف-سنجی شناسایی شد. همچنین در ادامه طیف‌های XRD و DSC آنها بررسی می‌شود.

با توجه به ترموگرام DSC، پیک گرماگیر اول در حدود دمای 100 درجه مربوط به حلال آب و پیک گرماگیر بعدی در حدود 205 درجه سانتی‌گراد مربوط به ذوب ماده استخراجی از سماق بود که تقریباً با نقطه ذوب ذکرشده پروتوکاتکوئیک اسید در منابع برابر است و خلوص ترکیب را نشان می‌دهد. بررسی پراش اشعه ایکس (XRD) برای اندازه‌گیری فاصله بین صفحات کریستالی در بلور، اندازه‌گیری پارامترهای شبکه و میانگین سایز ذرات و درصد بلورینگی کریستال به کار می‌رود. همچنین این روش می‌تواند خواص گونه‌های آنیونی مانند اندازه، بار، میزان ورود آنیون بین لایه‌ها و جدایی بین لایه‌ها را در ترکیبات لایه‌ای مشخص کند (شکل 7).

در ادامه برای افزایش خصلت لیپوفیلی و اثر دارویی آنها مشتق سیلیله پروتوکاتکوئیک اسید به عنوان نمونه با ترکیبات ترشیو بوتیل دی متیل کلرو سیلان، دی متیل فنیل کلرو سیلان، تری اتیل کلرو سیلان تهیه و با روش‌های FT-IR، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، GC-Mass، DSC، XRD و HPLC شناسایی و برای بررسی ویژگی چربی‌دوستی آنها از روش TLC و تست حلالیت استفاده شد.

واکنش عمومی سنتز سیلیل اترهای پروتوکاتکوئیک اسید

0/2 گرم پروتوکاتکوئیک اسید (1 میلی‌مول)، 0/452 گرم ترشیو بوتیل دی متیل کلرو سیلان (3 میلی‌مول) یا 0/502 میلی‌لیتر تری اتیل کلرو سیلان (3 میلی‌مول) و یا 0/504 میلی‌لیتر کلرو دی متیل فنیل سیلان (3 میلی‌مول) و 0/415 میلی‌لیتر باز تری اتیل آمین در 20 میلی‌لیتر حلال THF خشک، به مدت 24 ساعت تحت گاز آرگون در دمای محیط به هم خورد و پیشرفت واکنش با TLC کنترل شد. محصول با پلیت و نیز با سیستم حلال ان-هگزان و دی کلرو متان جدا شد و با خشک‌کردن آن تحت خلاء، محصول خالص به دست آمد.

نتایج

نتایج حاصل را می‌توان در جدول 1 به صورت جمع-بندی شده مشاهده کرد. آنچه جالب توجه بود اینکه

جدول 1 وزن عصاره و مقادیر گالیک اسید و پروتوکاتکوئیک اسید محاسبه شده برای نمونه‌های مورد نظر

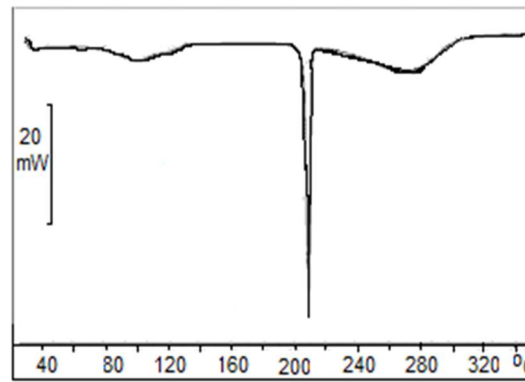
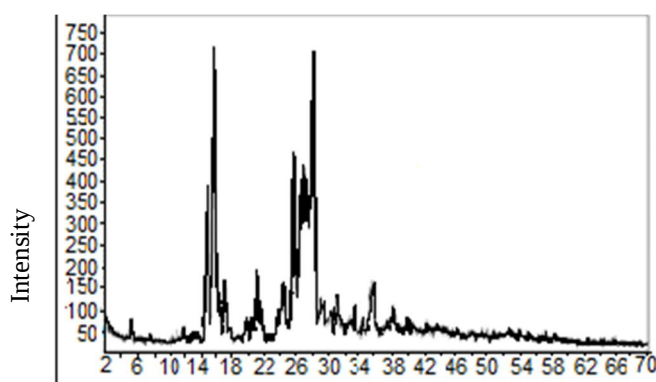
نام گیاه	منطقه	نوع اندام	وزن خشک	نوع عصاره	وزن عصاره بر حسب گرم	مقدار درصد گالیک اسید	مقدار درصد پروتوکاتکوئیک اسید
سماق	عراقی	پوست میوه	40 گرم	متانولی	9/ 876	1/736	0/2776
		پوست میوه	40 گرم	آبی متانولی	2/ 208	0/576	0/1964
		هسته میوه	40 گرم	متانولی	9/246	0/248	0/2024
	ایرانی	پوست میوه	40 گرم	متانولی	8/ 670	0/568	0/197
		پوست میوه	40 گرم	متانولی-آبی	10/ 002	0/776	0/202
	ایرانی منطقه ارسباران	پوست میوه	40 گرم	متانولی	9/20	2/99	2/902
		پوست میوه	40 گرم	متانولی-آبی	10/12	1/5	1/472



شکل 6 عصاره‌های آبی، متانولی و آبی-متانولی نمونه عراقی در سمت چپ و عصاره آبی هسته میوه نمونه عراقی به صورت کریستالی در سمت راست

سلولی تسهیل کرد. بر این اساس تصمیم گرفتیم با تهیه مشتقات سیلیل دار کاملاً جدید از این ترکیبات خصلت لیپوفیلی آنها را افزایش دهیم. این ترکیبات برای اولین بار است که گزارش می‌شوند.

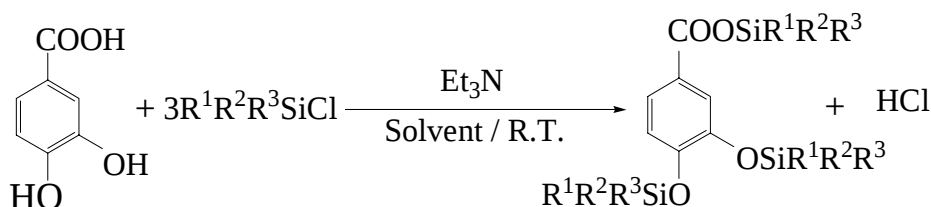
با توجه به اهمیت ترکیبات استخراجی و شناسایی شده گالیک و پروتوکاتکوئیک اسید، پیش‌بینی می‌شود که در صورت تغییر خصلت آب‌دوستی این ترکیبات به خصلت چربی‌دوست، می‌توان ورود آنها را از جداره دیواره‌های



شکل 7 ترموگرام DSC پروتوکاتکوئیک اسید (سمت راست) و طیف XRD پروتوکاتکوئیک اسید (سمت چپ)

ترسیو بوتیل دی متیل کلروسیلان با پروتوکاتکوئیک اسید در حلال THF در حضور باز تری اتیل آمین وارد واکنش شد و محصول‌های سیلیل‌دار مربوط تهیه شدند.

نمای کلی واکنش عمومی سنتز سیلیل اترهای پروتوکاتکوئیک اسید در شکل 8 آمده است. در این واکنش تری اتیل کلروسیلان، دی متیل فنیل کلرو سیلان،



1. $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Et}$, 2. $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^3=\text{Ph}$, 3. $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^3=t\text{-Bu}$

شکل 8 نمای کلی واکنش‌های سیلیل‌دار کردن پروتوکاتکوئیک اسید

کروماتوگرافی لایه نازک انجام شد، در ضمن تمام واکنش‌ها بدون حضور کاتالیزور رخ دادند [28].

پروتوکاتکوئیک اسید به دلیل داشتن گروه هیدروکسی در ساختار مولکولی، خاصیت هیدروفیلی دارد. با جایگزین شدن هیدروژن گروه هیدروکسی با گروه‌های حاوی سیلیسیوم علاوه بر از بین بردن امکان تشکیل پیوند هیدروژنی و کاهش خاصیت هیدروفیلی، خصلت لیپوفیلی نیز به شدت افزایش می‌یابد. یکی از شواهد افزایش خاصیت لیپوفیلی ترکیبات سنتز شده حلال بودن بالای آنها در حلال‌های آلی غیرقطبی است. با توجه به اینکه غشاهای سلولی بدن از جنس فسفولیپید هستند و خاصیت لیپوفیلی دارند این مواد می‌توانند با عبور از غشاهای سلولی، داخل سلول هیدرولیز شوند و حالت اصلی داروی مورد نظر را آزاد کنند. در ضمن محیط داخل سلول آبدی است و حالت هیدروفیلی دارو کمک شایانی به انحلال و میزان تأثیر آن خواهد کرد. شمای کلی واکنش‌های انجام شده در شکل 9 آمده است [29].

شایان ذکر است که برای بررسی خصلت لیپوفیلی، آزمایش‌های بالینی انجام نشد ولی با روش TLC انحلال‌پذیری این ترکیبات در حلال‌های قطبی و غیر

بحث

در این کار پژوهشی ترکیب طبیعی پروتوکاتکوئیک و گالیک اسید با راندمان بالا از نمونه‌های گیاه سماق استخراج شد، جدا شد، خالص شد، شناسایی شد و در نهایت مقدار درصد آنها تعیین شد.

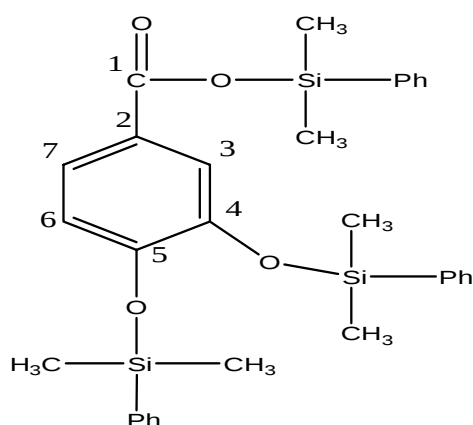
با توجه به آزمایش‌های متعدد انجام شده که نتایج آن در جدول 1 آمده است، نتیجه‌گیری می‌شود که نمونه میوه گیاه سماق ایرانی منطقه ارسباران، بیشترین مقادیر گالیک اسید (2/99 درصد) و پروتوکاتکوئیک اسید (2/902 درصد) را دارد. همچنین نتیجه می‌گیریم که نوع خاک و محل رویش یک جنس در مواد مؤثره و طعم و رنگ آن کاملاً تأثیر دارد.

سیلیل اترها زمینه بسیار جالبی در سنتزهای آلی هستند که می‌توانند به عنوان گروه‌های محافظ الکل‌ها، فنول‌ها و کربوکسیلیک اسیدها استفاده شوند. ماده اولیه پروتوکاتکوئیک اسید با سه ترکیب تری اتیل کلروسیلان، دی متیل فنیل کلروسیلان و ترسیو بوتیل دی متیل کلروسیلان واکنش نشان داد و اثرات ممانعت فضایی و پایداری ترکیبات حاصل بررسی شد. پیشرفت واکنش از طریق TLC و مراحل خالص کردن محصولات از طریق

مشتق دی متیل فنیل سیلوکسی پروتوکاتکوئیک اسید:

IR (KBr, cm^{-1}): 3070, 2958, 1642, 1591, 1427, 1255, 1119, 1059, 831; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.61-7.58 (m, 3H, Ph), 7.42-7.36 (m, 15H, Ph), 0.385 (s, 18H, CH_3); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 154, 145, 138, 131.98, 131.61, 128, 126, 76.31, 76.00, 75.68, 52, 28.7, 21.9, -0.15, -0.3; MS (EI, 70 eV) (m/z, %): 556 (M^+ , 5), 479 (M- Ph, 12), 421 (50), 377 (55), 151 (20).

یکی از نکات مهم در تهیه مشتقات سیلیل دار پروتوکاتکوئیک اسید، سیلیله شدن هر سه گروه عاملی اسیدی و الکلی است. همانطور که در طیف FT-IR آنها مشاهده شد باند مربوط به گروه اسیدی و الکلی در پروتوکاتکوئیک اسید در مشتقات سیلیل دار کاملاً حذف و پیوندهای مربوط به کربن سیلیسیوم و کربن اکسیژن در نواحی 1250 و 850 بر سانتی متر ظاهر می شوند. در اینجا برای بررسی مشخصات طیفی ترکیبات تهیه شده که تقریباً مشابه هستند، مشخصات طیفی مشتق دی متیل فنیل سیلوکسی پروتوکاتکوئیک اسید برای نمونه ذکر می شوند:



شکل 5 ساختار مشتق دی متیل فنیل سیلوکسی پروتوکاتکوئیک اسید

قطبی آزمایش و ارزیابی شدند. با انجام این آزمایش و لکه گذاری از ترکیبات اولیه گالیک و پروتوکاتکوئیک اسید در سمت چپ کاغذ TLC برای نمونه شاهد روی خط پایه و قراردادن نمونه مشتقات سیلیل دار سنتز شده در سمت راست، افزایش زیادی در R_f آنها مشاهده می شود، به طوری که در حلال تقریباً غیر قطبی (شامل 10 قطره ان- هگزان و یک قطره دی کلرومتان) لکه های شاهد نسبت به خط پایه کمی بالا می روند در صورتی که نمونه های تهیه شده تا نزدیکی جبهه حلال بالا می روند. برای اطمینان از حصول این نتیجه، ده ها بار این آزمایش با حلال های متفاوت و با نمونه های متفاوت تهیه شده انجام گرفت که همه از افزایش خصلت لیپوفیلی این ترکیبات حکایت می کرد. این ترکیبات به خوبی سنتز و با روش های طیف-سنجی شناسایی شدند. مشخصات این ترکیبات در زیر آمده است.

مشتق ترشیو بوتیل دی متیل سیلوکسی پروتوکاتکوئیک اسید:

IR (KBr, cm^{-1}): 2960, 2899, 1697, 1599, 1300, 1257, 1102, 839; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.63 (dd, 1H, Ph), 7.58 (d, 1H, Ph), 6.8 (d, 1H, Ph), 1.01 (s, 9H, t-Bu-ester), 0.9 (s, 6H, SiMe_2 -ester), 0.3 (s, 18H, 2t-Bu-alcohol), 0.101 (s, 12H, 2 SiMe_2); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 170, 151, 145, 123.7, 123.3, 123.1, 121.72, 121.68, 76.31, 76.00, 75.68, 24.88, 24.83, 24.62, 5.79, 5.15, 5.103, 5.06, 4.6; MS (EI, 70 eV) (m/z, %): 496 (M^+ , 5), 439 (M- t-Bu, 15), 393 (35), 345 (30), 271 (100), 171 (40), 159 (20).

مشتق تری اتیل سیلوکسی پروتوکاتکوئیک اسید:

IR (KBr, cm^{-1}): 2981, 2871, 1686, 1597, 1296, 1071, 912; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.62 (dd, 1H, Ph), 7.58 (d, 1H, Ph), 6.8 (d, 1H, Ph), 1.41-1.39 (t, 27H, CH_3), 0.61-0.55 (q, 12H, CH_2); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 176, 170, 123.4, 121.33, 121.11, 113.45, 113.31, 76.31, 76.00, 75.68, 5.57, 5.53, 5.49, 5.40, 4.94, 4.65, 4.03, 3.97, 3.92, 3.64, 3.37; MS (EI, 70 eV) (m/z, %): 498 (M^+ , 5), 469 (M-Et, 20), 383 (25), 337 (15), 271 (100), 195.

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی دو ترکیب طبیعی پروتوکاتکوئیک اسید و گالیک اسید با راندمان بالا از نمونه های خاص گیاه سماق استخراج شد، جدا شد، خالص شد، شناسایی شد و در نهایت مقدار درصد آنها با HPLC تعیین شد. نقش گروه های سیلیله، نیز از نظر سنتزی، تجزیه ای و به ویژه به عنوان گروه های محافظ بررسی شد. سیلیل اترهای تشکیل شده به دلیل تمایل سیلیسیوم به اکسیژن پایدار است، بنابراین می توانند برای محافظت الکل ها و گروه های کربوکسیلیک اسید استفاده شوند. این ترکیبات به علت خصلت آبگریزی در تجهیزات پزشکی و صنعتی و به دلیل تحمل دمایی بالایی در صنایع هوا-فضا و صنایع الکترونیک و به خاطر افزایش خصلت لیوفیلی در علوم سلولی-مولکولی کاربرد بسیار فراوانی دارند. بنابراین، در ادامه با توجه به خواص دارویی، ضد التهاب، ضد باکتری و آنتی اکسیدانی این ترکیبات، مشتقات دی متیل ترشیو بوتیل، دی متیل فنیل و تری اتیل سیلیل تهیه و ساختار آنها با روش های طیف سنجی شناسایی شدند. با این روش میزان نفوذپذیری آنها از غشای سلولی به سهولت انجام می گیرد و اثر دارویی به میزان زیادی افزایش می یابد. همچنین که در قسمت بحث نیز اشاره شد بررسی میزان نفوذپذیری ترکیبات سیلیسیوم دار پروتوکاتکوئیک اسید و گالیک اسید درون غشاهای سلولی با روش بررسی انحلالیت این ترکیبات در طیف وسیعی از حلال های غیر قطبی و حلال های قطبی و نیز با روش TLC انجام گرفت که همگی نشان دهنده افزایش درخور توجه خصلت لیوفیلی ترکیبات کاملاً جدید سنتز شده بود.

تشکر و قدردانی

از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه شهید مدنی آذربایجان بابت حمایت های مالی از این پروژه تحقیقاتی صمیمانه قدردانی و تشکر می شود.

در طیف FT-IR، پیک های در ناحیه 3070، 2958، 1642، 1591 و 1427 بر سانی متر به ترتیب به ارتعاشات کششی C-H آروماتیک، ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک، ارتعاشات کششی C=O، ارتعاشات کششی C=C آروماتیک حلقه پروتوکاتکوئیک اسید و ارتعاشات کششی C=C آروماتیک شاخه جانبی مربوط می شوند و پیک های تیز 1255، 1196 و 1059 به ارتعاشات کششی Si-C، ارتعاشات کششی C-O و ارتعاشات کششی Si-O.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ ، پیک های مشاهده شده در ناحیه ppm 0/38 به 18 پروتون متیل های متصل به Si مربوط می شوند، در موقعیت ppm 5/3 مربوط می شوند به H_6 به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ($J_{6,7}=3.96\text{ Hz}$)، در ناحیه ppm 7/42 مربوط می شوند به هیدروژن های فنیل به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ($J_{\text{ph}}=4.5\text{ Hz}$)، در ناحیه ppm 7/5 مربوط می شوند به H_7 یک پیک دوتایی با ثابت کوپلاژ ($J_{7,3}=2.23\text{ Hz}$) و پیک در ناحیه 7/6 ppm مربوط می شود به H_3 با ظاهر دوتایی با ثابت کوپلاژ ($J_{3,7}=1.6\text{ Hz}$).

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ، پیک ظاهر شده در ناحیه 154 ppm به کربن گروه کربونیل مربوط می شود که به علت گروه اسیدی در میدان های ضعیف ظاهر شده است، کربن های شماره 5 و 4 به ترتیب در موقعیت های 145 و 138 ppm، کربن های شماره 7، 2، 3، 6 به ترتیب در ناحیه های 131/98، 131/61، 128 و 126 مشاهده شد، پیک های مربوط به حلال کلروفرم در ناحیه 76 ppm ظاهر شدند. کربن متیل های متصل به سیلیسیوم و کربن فنیل متصل به سیلیسیوم در ناحیه 0/15- و 0/3- ظاهر شدند، دو کربن متا فنیل در موقعیت 52 و دو کربن اورتو فنیل در موقعیت 28/7 و کربن پارا فنیل در موقعیت 21/9 ppm مشاهده می شوند و در نهایت در طیف سنجی جرمی پیک 556 نشان دهنده جرم مولکولی ترکیب است.

11. Moazeni M, Mohseni M, Sumac (*Rhus coriaria* L.): Scolicidal activity on hydatid cyst protoscolices. *Surgical Science*. 2012; 3: 452-456.
12. Chakraborty A, Ferk F, Simić T, Brantner A, Dusinská M, Kundi M, Hoelzl C, Nersesyan A, Knasmüller S. Sumach (*Rhus coriaria* L.) is widely used as a spice A. , *Mutat. Res*. 2009; 661: 10-17.
13. Bozkurt H. Investigation of the effect of sumac extract and BHT addition on the quality of sucuk (Turkish dry-fermented sausage). *J. Sci. Food Agric*. 2006; 86: 849–856.
14. Garcia, CC., Talarico L, Almeida N, Colombres S, Duschatzky C, Damonte EB. Virucidal activity of essential oils from aromatic plants of San Luis. *Argentina Phytother Res*. 2003; 17(9): 1073–1075C.
15. Stojkovic DS, Zivkovic J, Sokovic M, Glamoc J, Ferreira JCFR, Jankovic T, Maksimovic Z. Antibacterial activity of *Veronica montana* L. extract and of protocatechuic acid incorporated in a food system. *Food and Chemical Toxicology*. 2013; 55: 209-213.
16. Miklasinska M, Kępa M, Wojtyczka RD, Idzik D, Zdebik A, Orlewska K, Wąsik TZ. Antibacterial activity of Protocatechuic acid ethyl ester on *staphylococcus aureus* clinical strains alone and in Combination with antistaphylococcal Drugs. *Molecules* 2015; 20(8): 13536-13549.
17. Taiza L, Zeigr E. (2001) *Plant physiology*, Third Edition pages, Sunderland: Sinauer Associates.
18. Safaeian L, Emami R, Hajhashemi V, Haghighatian Z. Antihypertensive and antioxidant effects of protocatechuic acid in deoxycorticosterone acetate-salt hypertensive rats. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2018; 100: 147-155.
19. Li X, Wang X, Chen D, Chen S. Antioxidant activity and mechanism of protocatechuic acid in vitro. *Functional Foods in Health and Disease*. 2011; 7: 232-244.
1. Paul, D. (2009) *Medicinal Natural Products (A Biosynthetic Approach)*. John Wiley and Son.
2. Nasar-Abbas S, Halkman AK, Al-HAQ M. Inhibition of Some Foodborne Bacteria by Alcohol Extract of Sumac (*Rhus coriaria* L.) *J. Food Saf*. 2004; 24: 257-267.
3. Ali-Shtayeh MS, Al-Assali AA, Jamous RM, Antimicrobial activity of Palestinian medicinal plants against acne-inducing bacteria, *Afr J Microbiol Res*. 2013; 7(21): 2560-2573.
4. Shabbir A, *Rhus coriaria* linn, A plant of medicinal, nutritional and industrial importance: a review. *J Anim Plant Sci*, 2012; 22(2):505-512.
5. Monavari H, Hamkar R, Norooz-Babaei Z, Adibi L, Noroozi M, Ziaei A. Antiviral effect assay of twenty five species of various medicinal plants families in Iran. *Iran J Med Microbial*. 2007; 1: 49-59.
6. Aliakbarlu J, Mohammadi S, Khalili S, A Study on Antioxidant Potency and Antibacterial Activity of water extracts of some spices widely consumed in iranian diet. *J Food Biochem*. 2014; 38: 159-166.
7. Ferk F, Chakraborty A, Simic T, Kundi M, Knasmüller. Antioxidant and free radical scavenging activities of sumac (*Rhus coriaria*) and identification of Gallic acid as its active principle. *BMC Pharmacology*. 2007; 7: A71.
8. Mohammadi S, Kouhsari SM, Feshani AM. Antidiabetic properties of the ethanolic extract of *Rhus coriaria* fruits in rats. 2010; 18: 270-275.
9. Alam MS, Safhi MM, Gupta N. *Rhus coriaria* ameliorates insulin resistance in non-insulin-dependent diabetes mellitus (NIDDM) rats. *Acta Pol Pharm*, 2013; 70(5): 861-867
10. Setorki M, Rafieian M, Heidarian E, Ghatreh K, Shahinfard N, Ansari R, Forouzandeh Z. Effect of *Rhus coriaria* consumption with high cholesterol food on some atherosclerosis risk factors in rabbit. *J Babol Univ Med Sci*. 2012; 14(3): 38-45.

27. Shirini F, Zolfigol MA, Abri A. $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ Promoted trimethylsilylation of alcohols and phenols in solution and under solvent-free conditions. *Monatshefte fur chemie*. 2008; 139: 17-20.
28. Abri A, Ranjdar S. Preparation of nano silica supported sodium hydrogen sulfate: as an efficient catalyst for the trimethyl, triethyl and t-Butyldimethyl silylations of aliphatic and aromatic alcohols in solution and under solvent-free conditions *J.Chin. Chem. Soc*. 2014; 61: 929-934.
29. Abri A, Galeh Assadi M, Pourreza S. A mild and highly efficient method for the preparation of silyl ethers using $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3/\text{Et}_3\text{N}$ by Chlorosilanes. *J. Chin. Chem. Soc*. 2012; 59: 1449-1454.
30. Shaterian HR, Doostmohammadi R, Ghashang M. Preparation of silyl ethers using hexamethyldisilazane in the presence of N-Bromosuccinimide under mild and solvent-Free conditions. *Chin. J. Chem*. 2008; 26(9): 1709-1714.
31. Parrott MC, Luft JC, Byrne JD, Fain JH, Napier ME, DeSimone JM. Tunable bifunctional silyl ether cross-linkers for the design of acid sensitive biomaterials. *J Am Chem Soc*. 2010; 132(50): 17928-17932.
32. Chia YC, Rajbanshi R, Calhoun C, Chiu RH, Anti-Neoplastic Effects of Gallic Acid, a Major Component of Toona sinensis Leaf Extract, on Oral Squamous Carcinoma Cells. *Molecules*, 2010;15: 8377-8389.
33. Tarola AM, Girelli AM, Lorusso S, High Performance Liquid Chromatography Determination of Fatty Acids in Drying Oils Following Lipase Action, *Journal of Chromatographic Science*, 2012; 50(4): 294-300.
20. Hyogo A, Kobayashi T, Saz EGD, Seguchi H. Antioxidant Effects of Protocatechuic Acid, Ferulic Acid, and Caffeic Acid in Human Neutrophils Using a Fluorescent Substance. *Int J Morphol*. 2010; 28(3): 911-920.
21. Khan AK, Rashid R, Fatima N, Mahmood S, Mir S, Khan S, Jabeen N, Murtaza G. Pharmacological activities of protocatechuic acid. *Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research*. 2015; 72(4): 643-650.
22. Pham T, Nguyen TH, Thi TV, Nguyen TT, Le TD, Hoang Vo DM, Nguyen CK, Nguyen CK, Nguyen DC, Nguyen TT, Bach LG. Investigation of chitosan nanoparticles loaded with Protocatechuic Acid (PCA) for the resistance of *pyricularia oryzae* fungus against Rice Blast. *Polymers*. 2019; 11(1): 177-187.
23. Guo Y, Zhang Q, Zuo Z, Chu J, Xiao H, Javed MT, He C. Protocatechuic acid (PCA) induced a better antiviral effect by immune enhancement in SPF chickens. *Microbial Pathogenesis*. 2018; 114: 233-238.
24. Morton LW, Abu-Amsa Caccetta R, Puddey IB, Croft KD.. Chemistry and biological effects of dietary phenolic compounds: relevance to cardiovascular disease. *Clin Exp Pharmacol Physiol*. 2000; 27: 152-159.
25. Parkins AW, Pller RC. (1986) *An Introduction to Organometallic Chemistry*, King's Colleg London.
26. Shirini F, Zolfigol MA, Abri A, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$: An efficient reagent system for the oxidative deprotection of trimethylsilyl and tetrahydropyranyl ethers in the absence of solvent. *Arkivoc* 2008; (ii): 14-18.

Extraction and identification of Gallic acid and Protocatechuic acid from fruit juices of *Rhus coriaria* and preparation silyl derivatives of these compounds to increase their lipophilic nature and drug effectiveness

Abdolreza Abri^{1*}, Saeed Hasankhani²

1-Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

2- MSc, Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Received: 2020/3/8

Accepted: 2020/9/27

*Corresponding author: Ar.abri@azaruniv.ac.ir

Abstract:

Aims: The aim of this study was to extract, isolate, purify, identify and determine the percentage of two natural combinations of protocatechuic acid and gallic acid from Sumac with high efficiency. These compounds exhibit good antimicrobial, antiviral, antifungal, anti-diabetic, anti-insect and parasitic and antioxidant properties.

Materials & Methods: In this research, the *Rhus coriaria* plant from the trees of the Naghadeh area in East Azarbaijan province, from the trees of the Aras Baran forests in the East Azarbaijan province and from the trees of the Shitaneh region in the Kurdistan region of Iraq was collected. To compare the percentage of their effective ingredients, first in the shadow, they were dried and ground. In this research, Methanolic and water-methanolic extractive were first extracted from three sample of Iranian and Iraqi *Rhus coriaria* plant by maceration method. Due to the large variety of extractive compounds from *Rhus coriaria* plant extract, we use column chromatography, preparative chromatography, thin layer chromatography and crystallization to identify and purify its two major compounds, Gallic and Protocatechuic acid, and the two compounds were finally isolated as white powder. To identify them, we use FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GC-Mass, DSC and XRD methods. In addition, high-performance liquid chromatography (HPLC) was used to determine the percentage of gallic and protocatechuic acid as the main antioxidants. Subsequently, to enhance the lipophilic properties of these compounds, their silyl derivatives were prepared.

Result and discussion: According to numerous experiments, it can be concluded that the sample of Iranian Sumac fruits in Arasbaran region has the highest amounts of gallic acid (2.99%) and protocatechuic acid (2.902%). We also conclude that the type of soil and the location of growth

of a genus are quite influential in its active ingredients, taste and color. By silylation of these compounds, the lipophilic properties increase sharply, that is, they pass easily through the cell membrane and increase their pharmacological effect.

Conclusion: In this work, two natural compounds of high efficiency protocatechuic acid and gallic acid were extracted, isolated, purified, identified and their percentage was determined by HPLC. Subsequently, according to the pharmacological, anti-inflammatory, antibacterial and antioxidant properties of these compounds, tert-butyldimethylsilyl, dimethylphenylsilyl, and triethylsilyl derivatives were prepared and their structure was identified by spectroscopic methods. In this way, the permeability of the cell membrane is easily done and the pharmacological effect is greatly increased.

Keywords: *Rhus coriaria*, Extraction, Silyl derivatives of Protocatechuic acid, Antioxidant.