

## تهیه نانوبسپارهای پروتوکاچئیک اسید استخراج شده از گیاه سماق و بررسی ویژگی ضداکسیدانی، مقدار فنل و فلاونوئیدکل عصاره برگ آن و رهایش آن‌ها

عبدالرضا ابری<sup>۱\*</sup> و سیده سحر مهدی زاده<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد فیتوشیمی، گروه شیمی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۷، بازنگری: اردیبهشت ۱۳۹۸، پذیرش: خرداد ۱۳۹۸

**چکیده:** در این کار پژوهشی، گیاه سماق از درختان منطقه اهر در استان آذربایجان شرقی جمع‌آوری، در سایه خشک، آسیاب و درنهایت، با سه روش خیساندن، سوکسله و فراصوت عصاره‌گیری و ماده مؤثره‌ی پروتوکاچئیک اسید و تعیین درصد آن با دستگاه سوانگاری مایع با کارایی بالا (HPLC) مشخص شد. در ادامه، مشتق وینیل پروتوکاچئیک اسید تهیه و با مونومرهای آکرلیک اسید، متاآکرلیک و استایرن در حضور آغازگر AIBN بسپارش و با دستگاه خشک‌کن انجمادی نانوهم‌بسپار آن تهیه شد. ساختار فرآورده‌ها با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته پروتون (<sup>1</sup>HNMR)، طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته کربن ۱۳ (<sup>13</sup>CNMR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، گرماسنجی روبشی (DSC)، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) بررسی و تعیین شد. چگونگی رهایش کنترل شده داروی پروتوکاچئیک اسید از هم‌بسپارها به‌طور جداگانه در هر دو شرایط شبیه‌سازی شده معده و روده در محیط‌های بافر به ترتیب با pH برابر با ۱ و ۷٫۴ مورد بررسی قرار گرفت. در بخش پایانی کار، ویژگی ضداکسیدانی عصاره متانولی، محتوای فنل و فلاونوئیدکل اندازه‌گیری شد.

**واژه‌های کلیدی:** سماق، استخراج، فنل، فلاونوئید، نانوهم‌بسپار، رهایش دارو

### مقدمه

است. گیاهان دارویی دارای یک منبع بالقوه از ضداکسیدان‌های طبیعی مانند فنل‌ها و فلاونوئیدها هستند. رادیکال‌های آزاد با تخریب سلول‌های بدن نقش مهمی در بروز انواع سرطان دارند. بنابراین، آنتی‌اکسیدان‌ها از بروز سرطان‌ها جلوگیری کرده و در درمان آن مؤثر بوده و در ضمن اجازه نمی‌دهند که سلول سرطانی

سماق<sup>۱</sup> از نظر طب قدیم، سرد و خشک بوده و ویژگی ضد میکروبی و ضداکسیدانی دارد. آنتی‌اکسیدان‌ها موادی هستند که از عمل رادیکال‌های آزاد در بدن جلوگیری میکنند. مدت‌های زیادی است که ترکیب شیمیایی سماق مورد بررسی قرار گرفته

1. Rhus coriaria

در بدن، غده سرطانی را به وجود آورد [۱]. استفاده از گیاهان دارویی به منظور درمان، با تاریخ زندگی انسان همزمان بوده است. سال‌های اخیر گرایش عمومی به استفاده از گیاهان دارویی به دلیل عوارض جانبی زیاد داروهای شیمیایی و همچنین، قیمت بسیار بالای آن‌ها در جهان افزایش یافته است [۲].

گیاه دارویی سماق متعلق به راسته افراسانان و تیره پسته‌ایان است. سماق به صورت درختچه‌ای و در نواحی گرم و معتدل می‌روید. در کوه‌های غربی ایران به صورت وحشی رشد زیاد دارند. درختچه‌ای؛ دیرزیست، تک پایه، از خانواده پسته و با ارتفاعی حدود ۱ تا ۴ متر است. قطر آن تا ۱۰ سانتیمتر رسیده و شاخه‌های آن منشعب و پوست ساقه متمایل به زرد هستند. دانه‌ها به شکل عدس، سرخ رنگ و قهوه‌ای و خوشه‌ای شکل هستند. محل رویش سماق در ایران، مناطقی در آذربایجان غربی، آذربایجان شرقی (تبریز)، تهران، خراسان (ترتیب‌جام)، شیراز (کوه‌های دشتک)، مازندران (هراز، رودبار)، قزوین، قم و همدان است. سماق در مناطق معتدل و گرمسیری سراسر جهان یافت می‌شود. به‌طور کلی، سماق می‌تواند در مناطق غیرکشاورزی قابل دوام رشد کند، و گونه‌های متفاوت با فرهنگ‌های بومی برای مصارف دارویی و دیگر اهداف استفاده می‌شود [۳ و ۴]. گل‌دهی آن در ماه‌های تیر و مرداد و زمان رسیدن بذر آن در ماه‌های شهریور و مهر است. گیاه سماق به‌عنوان یک منبع فراوان از تانن‌ها (تغلیظ شده و آبکافت)، اسیدهای فنلی، آنتوسیانین، مشتقات گالیک‌اسید، فلاونوئید گلیکوزیده‌ها، اسیدهای آلی شناخته شده است. در برگ‌های سماق تعدادی از ترکیب‌های گیاهی شناسایی شده است. دیمیر فلاونوئید مانند آمتوفلاون، آگاتیس فلاون، هینوکی فلاون و سوما فلاون در برگ و میوه سماق شناسایی شده است [۵].

سماق ویژگی ضد میکروبی [۶ و ۷]، ضد دیابت [۸]، ضد عفونی‌کننده، ضد التهاب [۹]، ضد ویروس، ضد اکسیدانی، کاهنده چربی خون [۱۰]، فعالیت اسکولیسیدال [۱۱] و ضد مهاجرت دارد و برای درمان انواع سرطان، دیابت، فشارخون بالا، بیماری‌های لته، نهنجاری‌های دستگاه گوارش و بیماری‌های روماتیسمی و نفرس

مؤثر است [۵].

با توجه به این‌که گیاه سماق غنی از ترکیبات طبیعی با ارزش است، این پژوهش با هدف اندازه‌گیری فعالیت ضد اکسیدانی، مقدار فنل و فلاونوئید کل برگ گیاه سماق، استخراج و شناسایی ترکیب مهم پروتوکاچنیک اسید و تهیه نانوسپارهای آن برای پایدارسازی آن و رهایش آن در شرایط محیطی معده و روده انجام شد.

### بخش تجربی

منطقه اهر در ارتفاع ۱۳۴۱ متری از سطح دریا، در استان آذربایجان شرقی واقع شده است. به منظور بررسی عملکرد ضد اکسیدانی و مقدار فنل و فلاونوئید کل، گیاه سماق از منطقه اهر جمع‌آوری، خشک، آسیاب و عملیات عصاره‌گیری در آزمایشگاه انجام گرفت.

### عصاره‌گیری

استخراج به روش خیساندن: برگ‌های نمونه گیاهی خشک شده در حلال متانول خیسانده شد. ۱۰ گرم از برگ را در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول متانول و چند قطره HCl در یک بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از ۲۴ ساعت با قیف و کاغذ واتمن مخلوط صاف و با دستگاه تبخیرکن چرخان به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد حلال‌زدایی شد. فراورده مورد نظر با حلال از داخل بالن شسته و داخل پلیت ریخته و به مدت ۱۲ ساعت در آون به‌طور کامل خشک شد. عصاره مورد نظر برای انجام آزمون و آزمایش‌های بعدی در یخچال نگهداری شد. وزن عصاره به‌دست آمده ۱٫۹۹ گرم بود.

استخراج به روش فراصوت: در این روش از امواج فراصوت با بسامد ۲۰ تا ۲۰۰۰ کیلوهرتز استفاده شد. این امواج نفوذپذیری دیواره سلول‌ها را افزایش می‌دهد و ایجاد شکاف می‌کند. برای عصاره‌گیری با این روش ۱۰ گرم از برگ گیاه خشک پودر شده

به‌دست آمده از گیاه موردنظر، ابتدا ۲۰ mg از عصاره گیاه توزین و در داخل ۱۰ میلی‌لیتر حلال متانول حل شد. غلظت ۲mg/ml از عصاره تهیه شد. سپس، بر ۱۰۰ µl از محلول عصاره حاصل مقدار ۱۰۰ µl از معرف فولین سیوکالتیو افزوده شد. در ادامه، پس از افزودن ۷/۹ میلی‌لیتر آب مقطر به هر لوله آزمایش اجازه دادیم تا مدت ۵ دقیقه در محیط دور از نور باقی بماند. پس از گذشت مدت زمان ۵ دقیقه به هر لوله آزمایش مقدار ۱/۵ میلی‌لیتر محلول سدیم کربنات ۲۰٪ افزوده و به مدت ۲ ساعت در محیط به‌طور کامل تاریک قرار داده شد. پس از گذشت مدت زمان موردنظر مقدار جذب نمونه‌ها در طول موج، ۸، برابر با ۷۲۰ nm خوانده شد. برای به‌دست آوردن منحنی واسنجی<sup>۱</sup> از گالیک اسید به‌عنوان استاندارد استفاده می‌شود. به طوری که محلول‌هایی در غلظت‌های متفاوت ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷، ۰/۸، ۰/۹، ۱، ۲، ۳، ۴، با حلال متانول از گالیک اسید تهیه و مقدار جذب نمونه‌ها در طول موج ۷۲۰ nm خوانده شد.

#### اندازه‌گیری مقدار فلاونوئیدکل

برای این مورد نیز از روش کار بیان‌شده برای اندازه‌گیری محتوای کل فلاونوئیدها توسط پریور در سال ۱۹۹۷ با اعمال تغییراتی استفاده شد. برای اندازه‌گیری محتوای فلاونوئیدی عصاره گیاه موردنظر، غلظت ۵۰ µg/ml از عصاره تهیه شد. سپس، ۱ میلی‌لیتر از عصاره رقیق‌شده به‌همراه ۳۰۰ µl از محلول NaNO<sub>2</sub> ۵ درصد و ۴ میلی‌لیتر آب به لوله آزمایش افزوده و محلول به مدت ۵ دقیقه ساکن ماند. در ادامه، ۳۰۰ µl از محلول AlCl<sub>3</sub> ۱۰ درصد به هر لوله آزمایش افزوده و دوباره به مدت ۵ دقیقه محلول ساکن ماند. در مرحله آخر، با افزایش ۱ میلی‌لیتر محلول NaOH (1M) و رساندن محلول به حجم ۱۰ میلی‌لیتر، جذب نمونه‌ها در طول موج ۵۱۰ nm خوانده شد. در رسم منحنی مربوط، از کوئرتستین به‌عنوان استاندارد استفاده شد. برای این کار، محلول‌هایی در غلظت‌های متفاوت ۱۰۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰، ۲۰ و ۱۰ µl/ml با حلال متانول از کوئرتستین تهیه و جذب نمونه‌ها در

با ۱۰۰ میلی‌لیتر متانول و چند قطره استیک اسید بر نمونه گیاه افزوده شد. ارلن حاوی محلول با درب شیشه‌ای و نوار پارافیلیم به‌طور کامل بسته و محلول به مدت ۳۰ دقیقه داخل دستگاه فراصوت قرار گرفت. پس از ۳۰ دقیقه که مخلوط تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت، مخلوط صاف و پس از حلال‌زدایی با تیخیرکن چرخان و خشک‌کردن کامل، عصاره تیره رنگ به‌دست آمد که در اندازه‌گیری ویژگی زیستی استفاده شد. وزن عصاره به‌دست آمده ۲/۴۴ گرم بود.

#### اندازه‌گیری فعالیت ضداکسیدانی به روش DPPH

برای اندازه‌گیری ویژگی ضداکسیدانی عصاره متانولی گیاه موردنظر، غلظت‌های متفاوت ۱، ۵، ۱۵، ۱۰، ۲۵، ۳۵، ۵۰، ۶۵، ۷۵، ۱۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر تهیه شد. به ۳ میلی‌لیتر از غلظت‌های متفاوت عصاره، یک میلی‌لیتر از محلول DPPH ۰/۰۰۰۱ مولار افزوده شد. سپس، به مدت ۳۰ دقیقه آن‌ها را در محل‌های تاریک قرار دادیم و پس از گذشت مدت موردنظر در طول موج ۵۱۷nm مقدار جذب نمونه‌ها خوانده شد. محلول کنترل از افزودن ۱ میلی‌لیتر محلول DPPH تهیه‌شده به ۳ میلی‌لیتر متانول به‌دست آمد که جذب آن خوانده و طبق فرمول بازداری در غلظت‌های متفاوت محاسبه شد. فعالیت مهار رادیکال بر اساس درصد رادیکال مهارشده DPPH با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه شد:

$$RSA\% = 100(Ac-As)/Ac$$

که در آن Ac جذب بلانک (جذب محلول DPPH بدون نمونه) و As جذب مخلوط DPPH و نمونه است.

#### اندازه‌گیری مقدار فنل‌کل

برای این منظور، از روش کار گفته‌شده برای اندازه‌گیری محتوای کل فنل‌ها توسط پریور در سال ۱۹۹۷ با اعمال تغییراتی استفاده شد. برای اندازه‌گیری محتوای فنلی عصاره متانولی

استفاده از آنزیم‌های بیوستتزی متفاوت تهیه می‌شود.

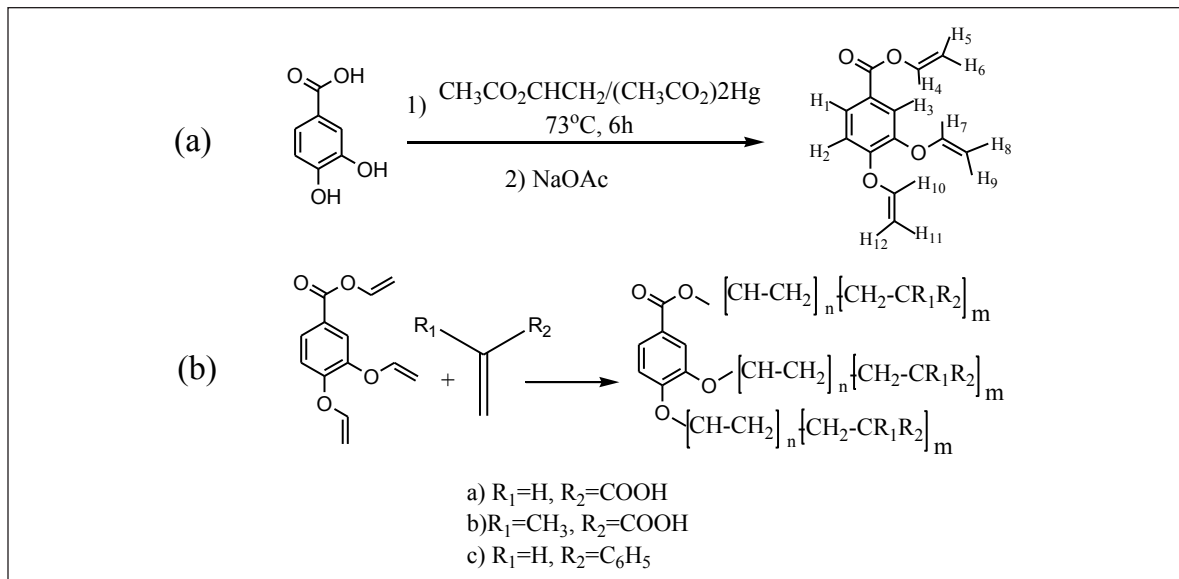
بررسی سنتزی ترکیب وینیل پروتوکاچنیک اسید

در یک بالن دو دهانه ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به مبرد بازروانی، ۲٫۱۴ گرم (۱۲٫۶ میلی مول) پروتوکاچنیک اسید، ۰٫۳ گرم مرکوریک استات به عنوان کاتالیست و ۳۰ میلی لیتر وینیل استات به عنوان وینیل کننده ریخته، مخلوط به مدت نیم ساعت در دمای محیط تحت هم‌زدن قرار گرفت. سپس، ۰٫۲ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ افزوده شد. واکنش به مدت ۲۴ ساعت، تحت دمای ۴۵ درجه ادامه یافت و پیشرفت واکنش با T.L.C دنبال شد. پس از اتمام واکنش و رسیدن محلول به دمای محیط، ۱ گرم سدیم استات برای حذف کاتالیست افزوده شد، رسوب قهوه‌ای کم‌رنگ با گریزانه از محلول جدا شد (شکل ۱-ا).

طول موج ۵۱۰ nm خوانده شد. در نهایت معادله خط  $(y=ax+b)$  به دست آمد. در معادله خطی به دست آمده با قراردادن جذب‌های خوانده شده به جای  $y$  و محاسبه  $x$ ، فلائوئید کل بر حسب میلی گرم کوئرستین در یک گرم برگ خشک به دست آمد.

ساختار پروتوکاچنیک اسید

پروتوکاچنیک اسید یا ۴،۳ دی‌هیدروکسی بنزوئیک اسید، دارای فرمول شیمیایی  $(HO)_2C_6H_3CO_2H$  و وزن مولکول ۱۵۴٫۱۲ گرم بر مول و چگالی ۱٫۵۴ گرم بر سانتیمتر مکعب است. ترکیب طبیعی پروتوکاچنیک اسید جزء اصلی تشکیل دهنده اسانس گیاه سماق است که به تقریب ۳۰ تا ۷۰ درصد اسانس این گیاه را دربردارد. پروتوکاچنیک اسید یکی از متابولیت‌های اصلی کاتچین پس از مصرف چای سبز در انسان است. پروتوکاچنیک اسید با



شکل ۱ تهیه تک پار وینیل پروتوکاچنیک اسید (a) و واکنش مربوط به تهیه هم‌سپارها (b)

فعال رادیکالی ایجاد می‌شود و انتشار این مراکز فعال زنجیره‌های بسپاری را ایجاد می‌کند.

در شکل ۱-ب واکنش مربوط به تهیه هم‌سپارهای جدید از بسپارش ترکیب وینیل پروتوکاچنیک اسید با آکرلیک اسید (a)

بسپارش ترکیب وینیل پروتوکاچنیک اسید با آکرلیک اسید و متاآکرلیک اسید و استایرن با نسبت‌های ۱:۱ و ۱:۳

بسپارش به روش رادیکالی و با استفاده از آغازگر AIBN (۲ و ۲'-آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل) انجام شد. در این روش مراکز

تقسیم و درون شیشه‌های ۴ میلی‌لیتری قرارداد شده و بر هر یک از آن‌ها ۴ میلی‌لیتر از بافر مورد نظر افزوده شد. بر دهانه‌ی شیشه، کیسه دیالیز قرارداد شده و در شیشه بسته شد. هر یک از این دو قسمت را داخل بشرهای مجزا که یک شیشه حاوی ۳۰ میلی‌لیتر از بافر با pH برابر با ۷٫۴ و بشر دیگر حاوی ۳۰ میلی‌لیتر از بافر با pH برابر با ۱ شناور شدند. برای هم‌زدن محتوای بشرها از همزن مغناطیسی استفاده شد. بشرها را داخل محیط آب با دمای  $36 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد (معادل شرایط بدن) روی همزن قرار داده شدند. هر یک ساعت یک‌بار ۳ میلی‌لیتر از محلول درون بشرها برای قراردادن در دستگاه طیف‌سنجی و خواندن جذب در طول موج ۲۵۲ نانومتر برداشته و به‌طور هم‌زمان ۳ میلی‌لیتر بافر تازه به هریک بشرها افزوده و نمونه‌ها برای جذب مجدد آماده شدند. این عمل مدت ۷۸ ساعت ادامه یافت. برای بررسی‌های بیشتر رهایش پروتوکاچئیک اسید، نتایج آزمایش به صورت نمودار غلظت-زمان رسم شد. به منظور به‌دست آوردن نتایج تکرارپذیر، عامل‌هایی مانند سرعت هم‌زدن، دمای محیط، حجم بافر و مقدار اولیه بسیار باید در مراحل متفاوت آبکافت ثابت بماند.

محاسبه درصد پروتوکاچئیک اسید آزاد شده از بسترهای پلیمری تهیه شده

محلول‌های شاهد با غلظت‌های معلوم از پروتوکاچئیک اسید در بافرهای مورد نظر تهیه شد. با خواندن مقدار جذب مربوط به آن‌ها در  $\lambda_{max}$  مربوط به پروتوکاچئیک اسید، نمودار واسنجی جذب بر حسب غلظت رسم شد. سپس، با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis جذب نمونه‌های برداشته شده در  $\lambda_{max}$  مربوط خوانده شد که با انطباق این جذب بر منحنی واسنجی می‌توان درصد پروتوکاچئیک اسید بارگیری شده را محاسبه و منحنی درصد رهایش دارو بر حسب زمان را رسم کرد.

## نتیجه‌ها و بحث

شکل ۲ نمودار جذب بر حسب غلظت‌های متفاوت عصاره

1. Desiccator

و متاآکریلیک اسید (b) و استایرن (c) نشان داده شده است. هدف از به‌کارگیری متاآکریلیک اسید کاربرد وسیع آکریلات‌ها در تهیه سامانه‌های دارورسانی با ویژگی حساس به pH و زیست‌جسبندگی به علت حضور گروه‌های کربوکسیلیک اسید است.

سنتر هم‌بسیار تک پار وینیل پروتوکاچئیک اسید با آکریلیک اسید با نسبت ۱:۱

۰٫۲ گرم (۱٫۰۲ میلی‌مول) تک پار وینیل دار شده پروتوکاچئیک اسید، ۰٫۰۷ گرم (۱٫۰۲ میلی‌مول) آکریلیک اسید در ۸ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید حل شده، به مدت نیم ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. سپس، با نسبت ۲ درصد مولی واکنش‌دهنده‌ها، AIBN (آغازگر رادیکالی) افزوده شد. سامانه ۱۰ دقیقه با به‌کارگیری گاز آرگون، عاری از اکسیژن شد. سپس، در لوله را محکم بسته و محلول در روغن سیلیکون در دمای ۷۰ تا ۷۲ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت بسیار شد. پس از اتمام واکنش، بسیار با گریزانه جدا و با دی‌کلرومتان شسته شد تا واکنشگرهای واکنش نداده خارج شوند و در نهایت، بسیار در دمای محیط در داخل خشکانه خشک شد. هم‌بسیارهای به‌دست آمده در حلال دی‌اکسان حل و در پتری دیش به مدت ۷۲ ساعت خشک انجمادی شدند. نانوهم‌بسیارهای به‌دست آمده، برای آزمون‌های بعدی در دمای ۴- درجه سانتی‌گراد (یخچال) نگهداری شدند.

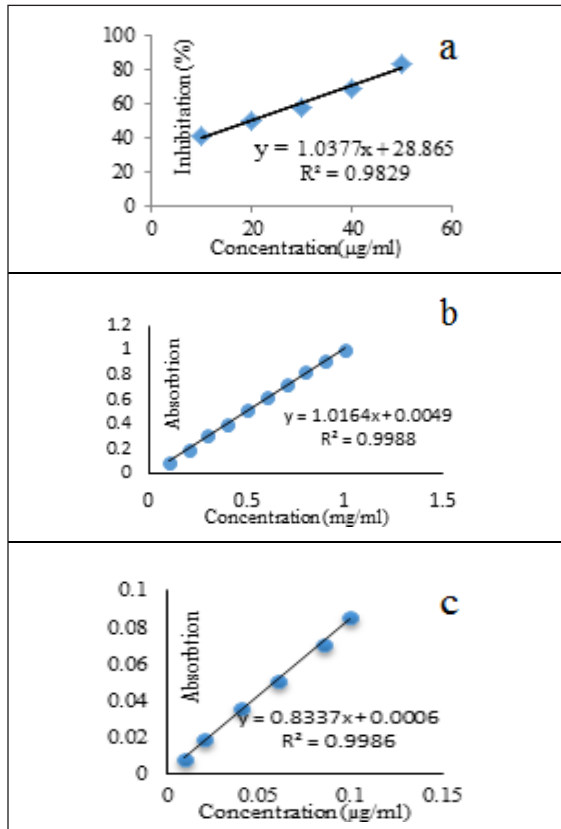
بررسی آبکافت پروتوکاچئیک اسید از بسترهای تهیه شده

با توجه به اینکه سازوکار اثر دارویی پروتوکاچئیک اسید از طریق گردش خون انجام می‌شود، بررسی رهایش دارو از بستر بسیار تهیه شده در pH برابر با pH خون (pH = ۷٫۴) بررسی شد. در صورت مصرف خوراکی این بسیارهای زیست سازگار، بررسی رهایش پروتوکاچئیک در دو محیط معده و روده نیز انجام گرفت.

بررسی مقدار آزاد شدن پروتوکاچئیک اسید از بسترهای تهیه شده رسوبات به‌دست آمده پس از خشک شدن به دو قسمت مساوی

شناسایی ترکیب طبیعی پروتوکاچئیک اسید در گیاه سماق

نتایج بررسی‌های سوانگاری عصاره برگ این گیاه، ماده پروتوکاچئیک اسید بود. ساختار ترکیب جداسازی شده با مقایسه داده‌های طیفی آن با داده‌های طیفی موجود در نشریات تعیین شد. همچنین، قسمتی از عصاره به دست آمده برای شناسایی ترکیب



شکل ۲ نمودار جذب بر حسب غلظت‌های متفاوت عصاره متانولی برگ سماق (a)، نمودار واسنجی با استاندارد گالیک اسید (b)، و نمودار واسنجی با کمک استاندارد کوئرستین (c)

متانولی برگ سماق و نمودارهای واسنجی با استاندارد گالیک اسید و با کمک استاندارد کوئرستین را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، نمودار شکل ۲-a فعالیت ضد اکسیدانی عصاره متانولی به دست آمده با روش فراصوت را در غلظت‌های متفاوت و توان آن‌ها در کاهش رادیکال آزاد DPPH را پس از ۳۰ دقیقه نشان می‌دهد. با افزایش غلظت عصاره متانولی برگ سماق، جذب نمونه‌ها کاهش یافته است که این نشان‌دهنده کاهش رادیکال آزاد رنگی DPPH است؛ یعنی عصاره با دادن الکترون به این رادیکال آزاد، باعث کاهش رادیکال‌ها و در نتیجه بی‌رنگ شدن DPPH شده است که این بیانگر ویژگی ضد اکسیدانی عصاره متانولی برگ سماق است. برپایه معادله به دست آمده از نمودار درصد بازداری بر غلظت عصاره، مقدار  $IC_{50}$  (غلظتی از نمونه که ۵۰ درصد رادیکال‌های آزاد آن مهار می‌شوند) محاسبه شد. معادله به دست آمده به صورت  $y = 1.0377x + 28.865$  و ضریب بازداری،  $R^2$  برابر با ۰٫۹۸۲۹ بود. در محاسبه مقدار  $IC_{50}$  برابر با ۲۰ به دست آمد.

نمودار مقدار جذب برای گالیک اسید نیز در غلظت‌های متفاوت رسم شد (شکل ۲-b). در معادله خطی به دست آمده با قراردادن جذب‌های خوانده شده به جای  $y$  و محاسبه  $x$ ، فنل کل برحسب میلی گرم گالیک اسید در یک گرم برگ خشک به دست آمد (جدول ۱).

شکل ۲-c نمودار جذب خوانده شده برای کوئرستین را در طول موج ۵۱۰ nm نشان می‌دهد. در معادله خطی به دست آمده  $(y=ax+b)$  با قراردادن جذب‌های خوانده شده به جای  $y$  و محاسبه  $x$ ، فلاونوئید کل برحسب میلی گرم کوئرستین در یک گرم برگ خشک به دست آمد (جدول ۱).

جدول ۱ نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری مقدار کل فنولیک اسید و مقدار فلاونوئید در عصاره گیاه سماق

نوع استخراج	مقدار کل فنولیک اسید به ازای غلظت ۲ mg/ml عصاره گیاه	مقدار جذب بر حسب میلی گرم گالیک اسید در یک گرم برگ	مقدار کل فلاونوئید به ازای غلظت ۵۰ µg/ml عصاره گیاه	مقدار جذب برحسب میلی گرم کوئرستین در یک گرم برگ خشک
خیساندن	۰٫۳۷ mg/ml	۰٫۳۰	۰٫۳۶ µg/ml	۰٫۰۰۱
فراصوت	۰٫۳۹ mg/ml	۰٫۴۷	۰٫۳۹ µg/ml	۰٫۰۰۲

طیف‌های FTIR،  $^1\text{H NMR}$  و  $^{13}\text{C NMR}$  و طیف جرمی با طیف‌های گزارش شده در مراجع هم‌خوانی کامل داشتند.

مشخصات طیفی وینیل پروتوکاچئیک اسید

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3000.91, 2945, 1746, 1610, 1245, 1137;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7.7 (dd, 1H, H1), 7.1 (d, 1H, H2), 7.5 (d, 1H, H3), 5.02-5.06 (dd, 1H, H4), 4.91-4.95 (m, 1H, H6), 4.85-4.9 (m, 1H, H5), 4.81-4.84 (m, 1H, H7), 4.72-4.76 (dd, 2H, H8-H9), 4.63-4.65 (dd, 2H, H11-H12), 4.52-4.57 (dd, 1H, H10),  $^{13}\text{C NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 158, 152, 147, 140, 132.56, 132.36, 125, 123.82, 123.32, 121, 97.15, 97.01.

با توجه به اطلاعات تجزیه گرماسنجی تفاضلی روبشی (DSC) در شکل ۴-ا، پیک گرماگیر ترکیب وینیل پروتوکاچئیک اسید در حدود ۱۳۸ درجه سانتی‌گراد ذوب ترکیب را نشان می‌دهد. یکی از نکات قابل توجه در تهیه این ترکیب جدید، وینیل‌دار شدن هر سه گروه عاملی است. به طوری که در طیف FTIR در شکل ۴-ب نیز اثری از گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید مشاهده نمی‌شود و طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  و  $^{13}\text{C NMR}$  نیز تأییدی بر این تهیه است.

در ادامه، به عنوان نمونه تنها مشخصات طیفی هم‌بسیار تک پار وینیل پروتوکاچئیک اسید با آکرلیک اسید با نسبت ۱:۱ بررسی می‌شود. مشخصات طیفی بقیه نمونه‌ها مشابه با این نمونه است.

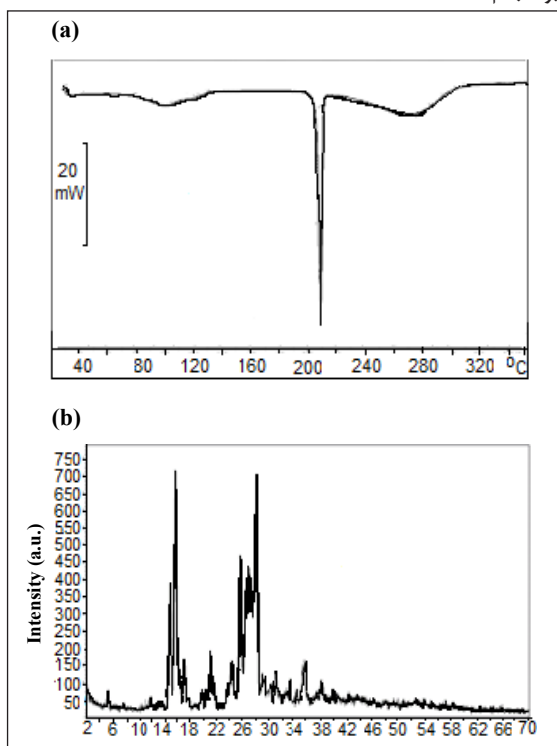
بررسی طیفی نانوهم‌بسیار ترکیب وینیل پروتوکاچئیک اسید با آکرلیک اسید با نسبت ۱:۱

در طیف FTIR این نمونه در شکل ۵، نوار پهن ناحیه  $2966.17 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH اسیدهای کربوکسیلیک، پیک ناحیه  $1727 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل، نوار ناحیه  $1668 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات

طبیعی پروتوکاچئیک اسید به طور مستقیم با دستگاه HPLC مورد بررسی قرار گرفت. وجود ترکیب طبیعی پروتوکاچئیک اسید در گیاه سماق از این طریق تأیید شد. با تهیه محلول استاندارد پروتوکاچئیک اسید در غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰ و ۵۰ ppm و تزریق آن به دستگاه، معلوم شد که پیک مورد نظر پروتوکاچئیک اسید در بازه زمانی ۷٫۲ دقیقه نمایان می‌شود.

با توجه به نمودار گرماسنجی روبشی تفاضلی DSC<sup>۱</sup> در شکل ۳-ا، پیک گرماگیر اول در حدود دمای ۱۰۰ درجه مربوط به حلال آب و پیک گرماگیر بعدی در حدود ۲۰۵ درجه سانتی‌گراد مربوط به ذوب ماده استخراجی از سماق بوده که به طور تقریب برابر نقطه ذوب گفته شده برای پروتوکاچئیک اسید در مراجع است که بیانگر خلوص این ترکیب است.

شناسایی پروتوکاچئیک اسید با بررسی پراش پرتو ایکس (شکل ۳-ب) بر پایه انعکاس‌های پرتو ایکس از صفحات بلوری نیز انجام شد.

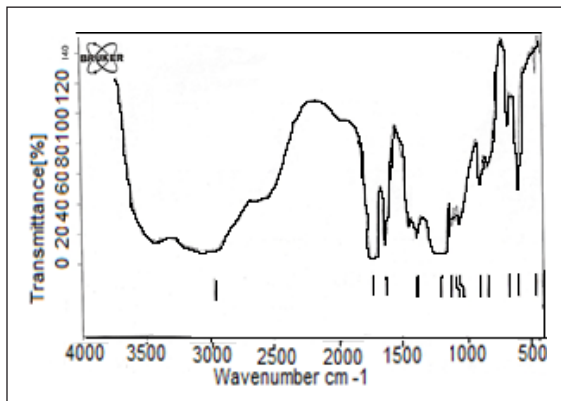


شکل ۳ نمودار DSC پروتوکاچئیک اسید (a) و الگوی XRD پروتوکاچئیک اسید (b)

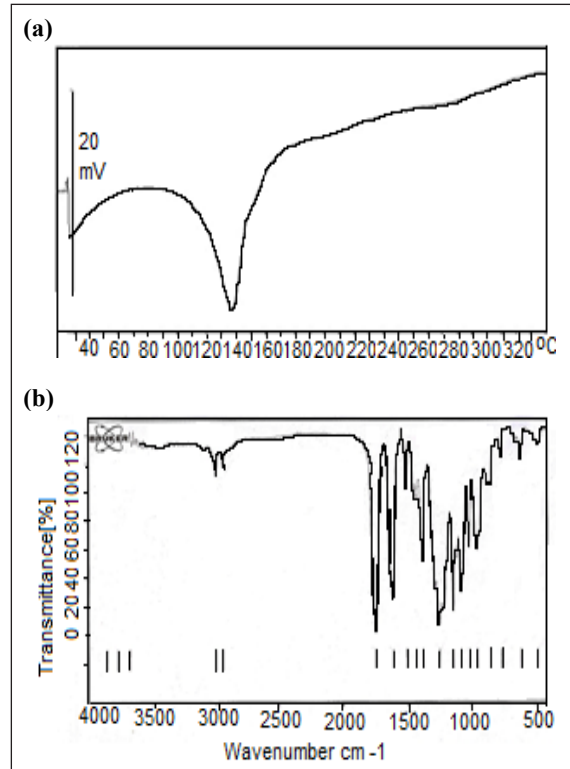
1. Differential scanning calorimetry

کششی C=C حلقه آروماتیکی است. در طیف  $^1\text{H-NMR}$  (شکل ۶)، در ناحیه ۷ ppm پروتون‌های بنزنی، در ناحیه زیر ۴ ppm پروتون‌های متیلنی و در ناحیه ۱۲،۳۳ ppm پروتون‌های گروه OH ظاهر شده است.

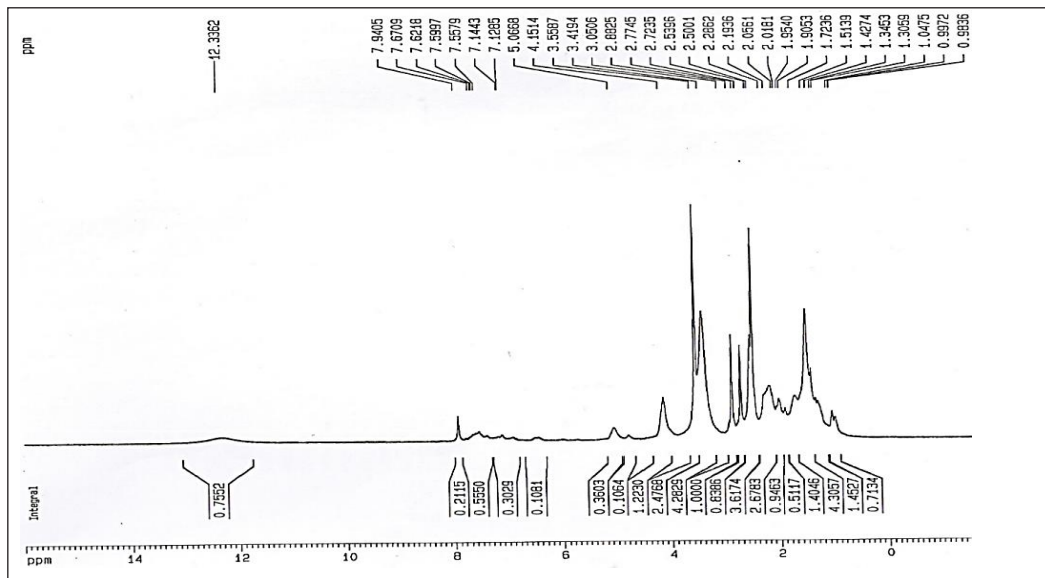
با توجه به اطلاعات نمودار DSC در شکل ۷-۸، پیک گرماگیر اول شروع تخریب و پیک گرماگیر دوم مربوط به تخریب تدریجی هم‌سپار سنتزی است. با توجه به اینکه تک پار تا این دما پایدار



شکل ۵ طیف FT-IR نانوسپار وینیل پروتوکاچنیک اسید با آکرلیک اسید با نسبت ۱:۱



شکل ۴ نمودار تجزیه حرارتی تک پار وینیل پروتوکاچنیک اسید (a)، طیف FTIR ترکیب وینیل پروتوکاچنیک اسید (b)



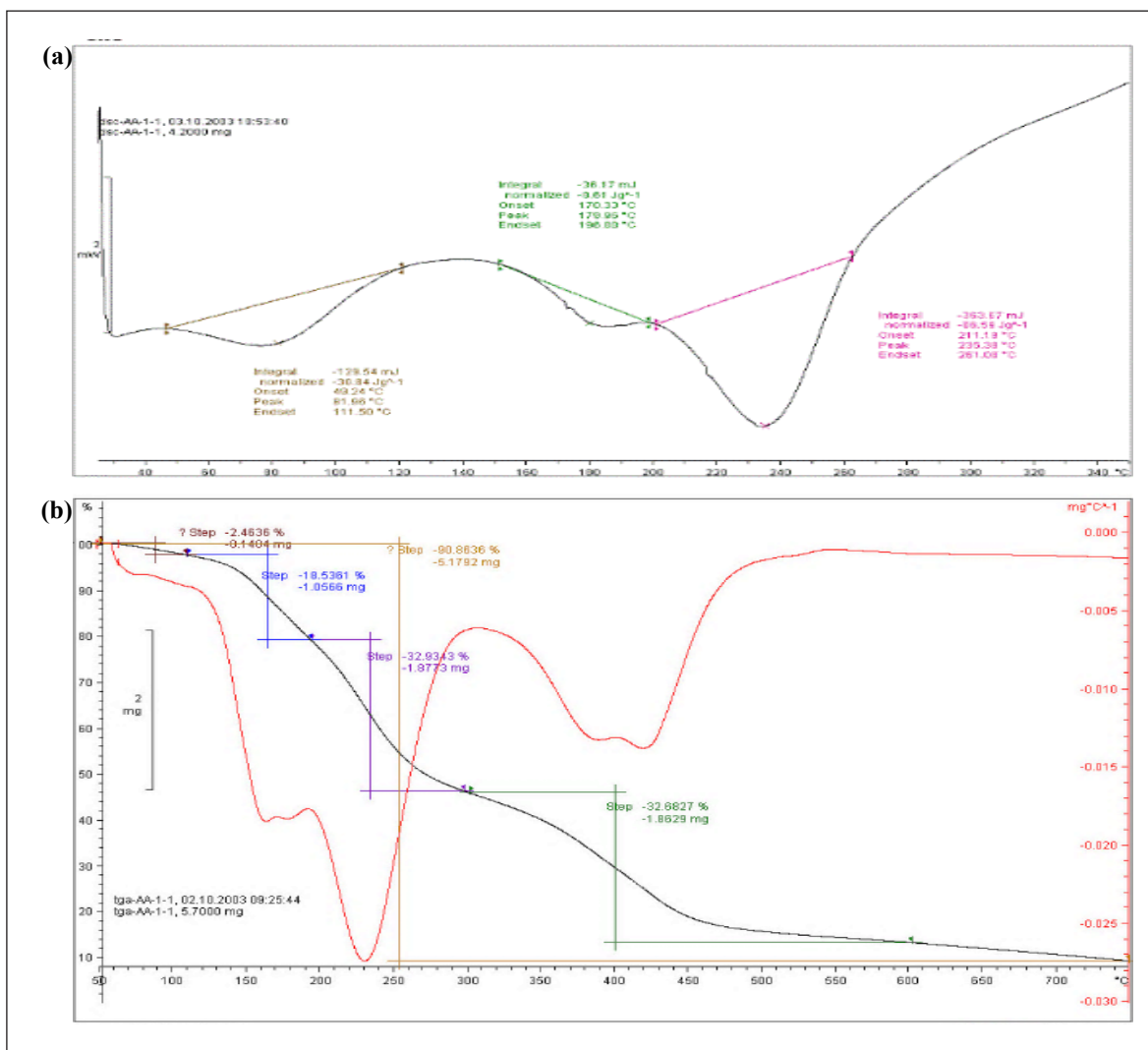
شکل ۶ طیف  $^1\text{H-NMR}$  نانو هم‌سپار وینیل پروتوکاچنیک اسید با آکرلیک اسید با نسبت ۱:۱



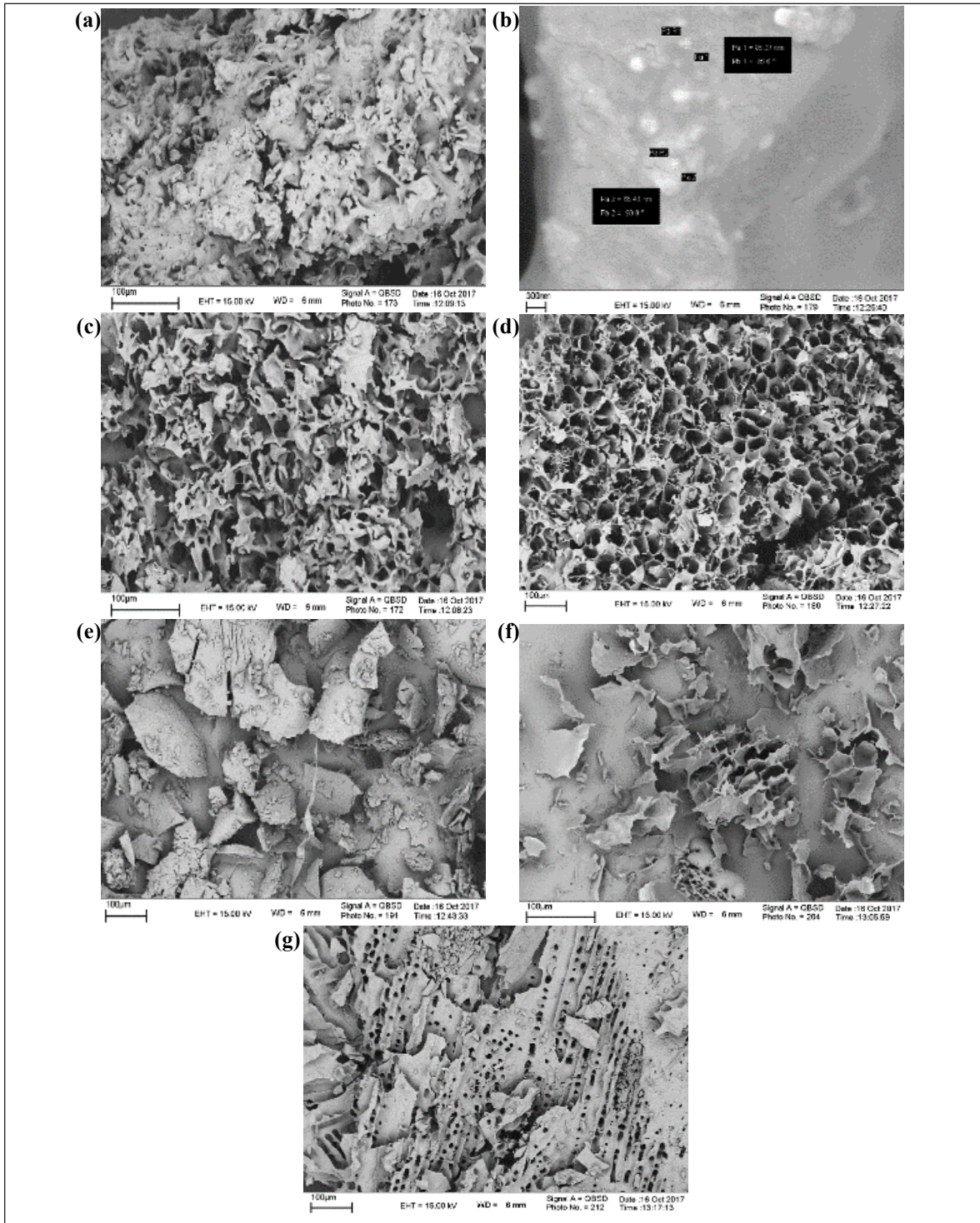
انجام می‌شود.

بررسی مشخصات طیفی هم‌بسپارهای جدید از بسپارش ترکیب وینیل پروتوکاچنیک اسید با آکرلیک اسید با نسبت ۱:۳ و متاآکرلیک اسید با نسبت ۱:۱ و ۱:۳ و استایرن با نسبت ۱:۱ و ۱:۳ انجام شد. این بررسی نشان‌دهنده سنتز این نانوهم‌بسپارها بود. با توجه به مشابهت طیف‌ها فقط به ذکر نمایش تصویرهای SEM اکتفا می‌شود که با بررسی آن‌ها در کل اندازه ذرات بین ۶۰ تا ۹۰ نانومتر به‌دست آمد (شکل ۸).

نیست، وجود پیک بلوری در این دما نشان‌دهنده تشکیل بسپار است. با توجه به نمودار TGA به‌دست آمده برای هم‌بسپار سنتز شده (شکل ۷-b) در هم‌بسپار با نسبت ۱:۱ پیک گرماگیر قبل از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به حلال آب است. تخریب هم‌بسپار سنتز شده از ۱۱۰ درجه شروع شده و بیش‌ترین تخریب مربوط به دمای ۱۲۰ تا ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد است. از بین رفتن اسکلت اصلی این هم‌بسپار سنتزی در دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد است. شکستن سایر اجزای اصلی هم‌بسپار سنتزی در مراحل بعدی



شکل ۷ نمودارهای DSC (a) و TGA (b) نانوهم‌بسپار وینیل پروتوکاچنیک اسید با آکرلیک اسید با نسبت ۱:۱



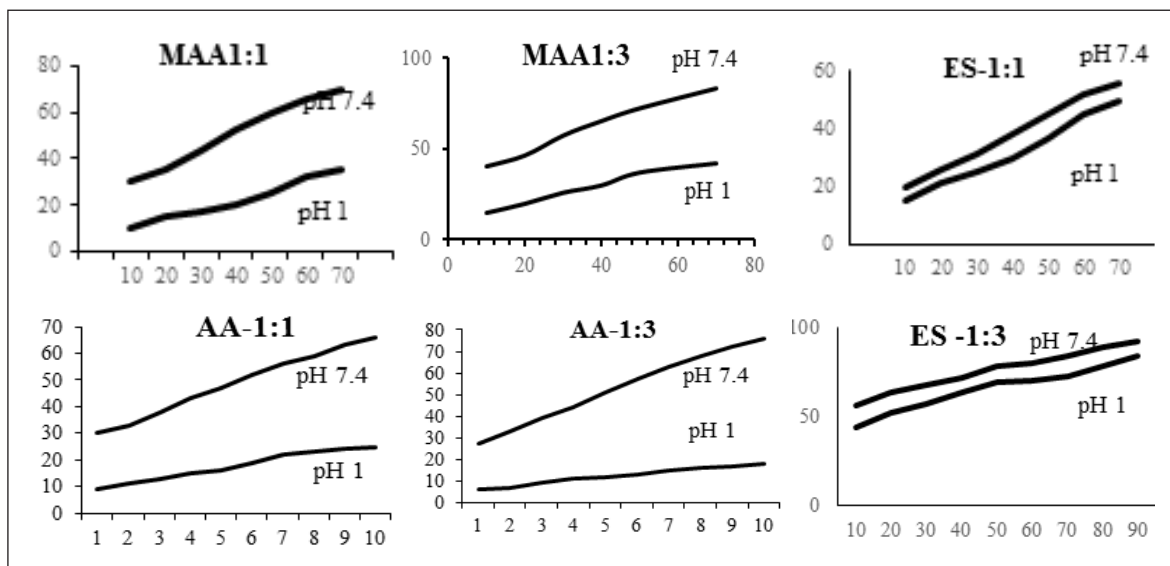
شکل ۸ تصاویر SEM نانوسپار وینیلپروتوکاچنیک اسید با آکرلیک اسید با نسبت ۱:۱ (a) با آکرلیک اسید با نسبت ۱:۱ با اندازه ذرات ۶۵ تا ۸۵ نانومتر (b) با آکرلیک اسید با نسبت ۱:۳ (c) با متاآکرلیک با نسبت ۱:۱ (d) با متاآکرلیک با نسبت ۱:۳ (e) با استایرن با نسبت ۱:۱ (f) با استایرن با نسبت ۱:۳ (g)

با دو نسبت متفاوت، نمودارهای رهائش در شکل ۹ (ES) بیانگر این مطلب هستند که رهائش داروی طبیعی پروتوکاچئیک اسید حساسیت کمی به pH از خودشان نشان می‌دهند. رهائش داروی پروتوکاچئیک اسید در زمان اول در نانوهم‌بسیار با نسبت ۱:۱ به تقریب از ۱۰ درصد در pH برابر با ۱ و ۲۰ درصد در pH برابر با ۷٫۴ و در هم‌بسیار با نسبت ۱:۳ به تقریب از ۴۰ درصد در pH برابر با ۱ و ۶۰ درصد در pH برابر با ۷٫۴ شروع شده است. در واقع عدم وجود گروه -COO می‌تواند در این حساسیت کم به pH مؤثر باشد. اما در مورد نانو هم‌بسیار سنتز شده با استایرن با دو نسبت متفاوت، نمودارهای رهائش بیانگر این مطلب هستند که رهائش داروی طبیعی پروتوکاچئیک اسید حساسیت کمی به pH از خودشان نشان می‌دهند.

با توجه به نتایج به دست آمده در این پژوهش می‌توان بیان داشت که مقادیر قابل توجهی از مقدار فنل و فلاونوئیدکل استخراج شده با روش‌های فراصوت و خیساندن در عصاره گیاه سماق مشاهده و عملکرد بهینه ضد اکسیدانی با مقدار  $IC_{50}$  برابر با

نمودارهای رهائش داروی پروتوکاچئیک اسید از هم‌بسیارهای سنتز شده

با توجه به منحنی رهائش نانوهم‌بسیار سنتز شده، تک پار وینیل پروتوکاچئیک اسید با متاآکریلیک اسید (شکل ۹ (MAA)) و آکریلیک اسید (AA) با نسبت ۱:۱ و ۱:۳، مقدار رهائش اولیه در pH برابر با ۱ نزدیک صفر است ولی در pH برابر با ۷٫۴ برابر ۳۰ درصد است. در کل مقدار رهائش پروتوکاچئیک اسید در pH برابر با ۷٫۴ نسبت به pH برابر با ۱ بیشتر است که این نتیجه نشان‌دهنده حساسیت بالای نانوهم‌بسیار نسبت به pH است. این مورد به برهم‌کنش‌ها و عامل‌های مؤثر در رهائش در دو محیط اسیدی و بازی مربوط می‌شود. مقدار رهائش کم در محیط با pH برابر با ۱ را می‌توان به پیوند هیدروژنی ایجاد شده بین گروه کربوکسیلیک اسید و گروه کربونیل پروتونه شده توجیه کرد. در حالی که در محیط با pH برابر با ۷٫۴، وجود سه گروه -COO به ازای یک مولکول پروتوکاچئیک اسید رهائش را بیشتر خواهد کرد. اما در مورد نانوهم‌بسیار سنتز شده با استایرن



شکل ۹ نمودارهای رهائش داروی پروتوکاچئیک اسید از هم‌بسیارهای سنتز شده با تک پار وینیل پروتوکاچئیک اسید با متاآکریلیک اسید (MAA)، آکریلیک اسید (AA) و استایرن (ES) با نسبت ۱:۱ و نسبت ۱:۳ (در تمام نمودارها محور افقی، زمان بر حسب ساعت و محور عمودی درصد رهائش دارو است.)

۲۰ µg/ml در مهار رادیکال‌های آزاد محاسبه شد. با اندازه‌گیری ویژگی ضداکسیدانی عصاره متانولی برگ سماق به روش DPPH نیز مشخص شد که ارتباط مستقیمی بین افزایش غلظت عصاره متانولی و افزایش مهار رادیکال آزاد DPPH وجود دارد یعنی با افزایش غلظت ضداکسیدان تعداد رادیکال‌های آزاد مهار شده (احیاشده) هم افزایش می‌یابد. بنابراین، آنتی اکسیدان‌ها با جلوگیری از بروز سرطان‌ها در درمان آن‌ها بسیار مؤثر هستند و در ضمن اجازه تشکیل غده سرطانی را از سلول مربوط در بدن نمی‌دهند. نتایج به‌دست آمده نشان‌دهنده این است که عصاره متانولی به‌دست آمده از روش فراصوت، ترکیبات فنلی، فلاونوئیدی و ضداکسیدانی بیشتری نسبت به روش خیساندن دارد.

لازم به یادآوری است رادیکال‌های آزاد به علت نقش زیان‌بار در غذاها و سامانه‌های زیستی بدن، نقش مهمی دارند. بنابراین، بررسی و شناسایی گیاهان دارویی که توانایی حذف رادیکال‌ها و پروکسیددار کردن لیپیدها را دارند، حائز اهمیت است. گیاه سماق از زمان‌های قدیم به‌عنوان یک ادویه ویژه در پزشکی مصرف می‌شده است. بررسی‌های متفاوت بر گیاه سماق نشان می‌دهد که این گیاه دارای ویژگی‌های متفاوت درمانی است [۵]. از جمله ضداکسیدان [۱۲]، ضد التهاب، ضدباکتری، ضد میکروب، ضدقارچ [۱۳] و ویژگی هیپوگلیسمی، که این ویژگی زیستی مشاهده شده به حضور ترکیبات فنلی نسبت داده می‌شود. گیاه سماق برای درمان بیماری‌های گوارشی مانند زخم، اسهال، تونیک معده، درد شکمی و درد هموروئید [۱۴]، سکنه مغزی و سرطان [۱۵]، بی‌اشتهایی، سرخک، بیماری‌های لته [۱۶]، محافظت از DNA [۱۷]، فشارخون بالا و چربی خون بالا [۱۸]، چشم، بیماری‌های کبد، درد گلو و همچنین، تهیه داروهایی برای کاهش وزن، درمان پوست، مو، سوختگی و سردردها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

فعالیت عصاره متانولی میوه گیاه سماق در برابر پروکسیددار کردن لیپیدها و رادیکال‌های آزاد پیش‌تر گزارش شده است، نشان می‌دهد عصاره گیاه می‌تواند از بیماری‌های مزمن مانند آترواسکلروز جلوگیری کند [۱۹ و ۲۰]. از سوی دیگر، علی‌اکبرلو و همکارانش [۱۲] فعالیت ضداکسیدانی عصاره سماق را بررسی کردند که نتایج

فعالیت‌های ضداکسیدانی نشان داد، که اثرات ضداکسیدانی ناشی از ترکیبات فنلی، به ویژه گالیک اسید و مشتقات آن‌هاست. در پژوهشی دیگر، که توسط Ferk و همکارانش [۲۱] انجام گرفت، اثرات ضداکسیدانی سماق را ۵۰ برابر بیشتر از ویتامین C و E برآورد می‌کنند. گابر و همکارانش [۵] ترکیب‌های فعال سماق مانند: آلکالوئیدها، گلیکوزیدها، فنل‌ها و ترپنوئیدها را با GC-MS شناسایی کردند و فعالیت ضداکسیدانی ترکیب‌ها را با روش DPPH مورد بررسی قرار دادند که مشخص شد فنل‌ها نسبت به سایر ترکیب‌ها دارای فعالیت ضداکسیدانی بیشتری هستند. برگ گیاه سماق دارای ویژگی دیورتیک است و برای کاهش تب، پادزیست، ضد عفونی‌کننده و برای بهبود زخم‌ها و استئوآرتریت (یک نوع آسیب بافت غضروفی مفصل است) استفاده می‌شود [۲۲]. به‌تازگی، مطالعات فیتوشیمیایی نشان داد، برگ‌های این گیاه حاوی اسیدهای فنلی (گالیک اسید، پروتوکاتکویک اسید، بنزوئیک اسید، وانیلیک اسید)، آنتوسیانین‌ها (سیانیدین، پونیدین، پلارانونیدین و پنونیدین)، تانن‌ها، مشتقات گالیک اسید، تانن‌های متراکم، چند فلاونوئید مانند کوئرستین و کامپرفول گلوکوزید است [۹].

در این پژوهش، ویژگی زیستی برگ گیاه مورد بررسی قرار گرفت که با توجه به نتایج آن، برگ گیاه سماق دارای مقدار بالای ویژگی ضداکسیدانی، ترکیبات فنلی و فلاونوئیدی است. همسو با نتایج این پژوهش و بررسی نتایج پژوهش‌های دیگران در این زمینه، می‌توان پتانسیل ضداکسیدانی اغلب عصاره‌های گیاهی را به ترکیبات فنلی و فلاونوئیدی نسبت داد [۲۴]. پژوهشی که بر عصاره گیاه شیرین‌بیان انجام شد، نشان داد که فعالیت ضداکسیدانی آن را می‌توان به بیشتر بودن ترکیب‌های فنلی آن نسبت داد که مشابه نتایج ما بود. این گیاه به‌عنوان نرم‌کننده، ضد عفونی‌کننده، ضد التهاب در درمان معده، بیماری‌های معده، کبد، عفونت‌های ریه و مقوی گوارش است [۲۴]. فعالیت ضداکسیدانی با مقدار کل فنل موجود در عصاره شاه‌توت و گیاه عطر پاییزی رابطه مستقیم داشت. بیش‌ترین مقدار ترکیب‌های فنلی، قوی‌ترین آزمون ضداکسیدانی را در آزمایش‌ها نشان دادند

ضد عفونی کننده، پادزیست قابل بحث است. همچنین، در این کار پژوهشی ترکیب طبیعی پروتوکاچنیک از برگ‌های گیاه سماق استخراج، جداسازی وخالص سازی شد. مشتق وینیل دار آن در حضور وینیل استات، سولفوریک اسید و جیوه استات تهیه شد. سپس، هم‌بسپارهای جدید وینیل پروتوکاچنیک اسید با آکرلیک اسید، متاآکرلیک و استایرن تحت شرایط رادیکالی در حضور AIBN تهیه شدند. سپس، هم‌بسپارهای تهیه شده با دستگاه خشک کن انجمادی به نانوذرات تبدیل شدند. با توجه به ویژگی دارویی پروتوکاچنیک اسید چگونگی آزاد شدن این دارو از نانوهم‌بسپارها به طور جداگانه در محیط‌های بافر با pH های برابر با ۱ و ۷٫۴ مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که نانوهم‌بسپارهای سنتز شده با وینیل پروتوکاچنیک اسید و متاآکرلیک اسید با نسبت ۳:۱ حساسیت زیادی به pH دارد.

### سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان که پژوهشگران را در انجام این پژوهش کاربردی یاری کردند، کمال سپاسگزاری را دارند.

که با نتایج کار ما هم‌خوانی داشت و به عنوان یک ضد اکسیدان مؤثر دارای ویژگی ضد التهابی، ضد میکروبی و مسکن هستند [۲۵]. گیاه شاه‌افسر و آنغوزه به دلیل مقادیر بالای ترکیبات فنلی و فلاونوئیدی و ویژگی ضد اکسیدانی قوی در کاهش رادیکال‌های آزاد و پروکسیددار کردن لیپیدها مؤثر بوده و می‌تواند جایگزین ضد اکسیدان‌های مصنوعی شوند. همچنین، به‌عنوان ضد التهاب، درمان واریس، تسکین دردهای مفصلی، عفونت زخم‌های پای بیماران دیابتی مورد استفاده قرار گیرند [۲۶].

### نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج این پژوهش و دیگر پژوهش‌ها مشخص شد که روش‌های استخراج در کمیت و کیفیت مواد مؤثره دارویی گیاه و عملکرد ضد اکسیدانی آن تأثیر می‌گذارد. یافته‌های این پژوهش نشان داد فعالیت‌های ضد اکسیدانی با مقدار فنل و فلاونوئید کل رابطه مستقیمی داشته و فعالیت ضد اکسیدانی عصاره متانولی برگ سماق را می‌توان به بیشتر بودن ترکیب‌های فنلی و فلاونوئیدی نسبت داد که این یافته‌ها در تأیید دارویی این گیاه به عنوان

### مراجع

- [1] Jamshidi, M.; Ahmadi-Ashtiani, H.R.; Reza-zadeh, S.H.; J. Med. Plant. 2(34), 177-182, 2010.
- [2] Salehian, T.; Safdary, F.; Pirak, A.; Atarodi, Z.; J. Herbal. Drugs. 4, 57-63, 2011.
- [3] Khoshbakht, K.; Hammer, K.; Genet Resour Crop Evol. 53(3), 641-651, 2006.
- [4] Özcan, M.; Haciseferogullari, H.; Bulg. J. Plant Physiol. 30, 74-84, 2004.
- [5] Abu-Reidah, I.M.; Jamous, R.M.; Ali-Shtayeh, M.S.; Jordan J. Biol. Sci. 7(4), 233-244, 2014.
- [6] Ali-Shtayeh, M.S.; Al-Assali, A.A.; Jamous, R.M.; Afr. J. Microbiol. Res. 7(21), 2560-2573, 2013.
- [7] Shabbir, A.; J. Anim. Plant. Sci. 22(2), 505-512, 2012.
- [8] Mohammadi, S.; Kouhsari, S.M.; Feshani, A.M.; Daru, J. Pharm. Sci. 18(4), 270-275, 2010.
- [9] Panico, A.; J. Med. Plant Res. 3(11), 855-861, 2009.
- [10] Monavari, H.; Iran J. Med. Microbiol. 1(2), 49-59, 2007.
- [11] Moazeni, M.; Mohseni, M.; Surgical Science 3, 452-456, 2012.
- [12] Aliakbarlu, J.; Mohammadi, S.; Khalili, S.; J.

- Food Biochem. 38(2), 159-166, 2014.
- [13] Onkar, S.; Mohammed, A.; Nida, A.; Int. Res. J. Pharm. 2, 188-194, 2011.
- [14] Ahmad, H.; Faiyaz, A.; Izharul, H.; Shabbir, A.; Global J. Med. Res. 1, 8-12, 2014.
- [15] Zargarani, A.; Zarshenas, M.M.; Karimi A.; Yarmohammadi, H.; Borhani-Haghighi, A.; Int. J. Cardiol. 169, 233-237, 2013.
- [16] Abu-Reidah, I.M.; Ali-Shtayeh, M.S.; Jamous, R.M.; Arráez-Román, D.; Segura-Carretero, A.; Food chem. 166, 179-191, 2015.
- [17] Chakraborty, A.; Ferk, F.; Simić, T.; Brantner, A.; Dusinská, M.; Kundi, M.; Hoelzl, C.; Nersesyan, A.; Knasmüller, S.; Mutat Res. 661, 10-17, 2009.
- [18] Polat, R.; Cakilcioglu, U.; Satıl, F.; J Ethnopharmacol. 148(3), 951-963, 2013.
- [19] Setorki, M.; Setorki, M.; Rafieian, M.; Heidarian, E.; Ghatreh, K.; Shahinfard, N.; Ansari, R.; Forouzandeh, Z.; Journal of Babol University of Medical Sciences 14(3), 38-45, 2012.
- [20] Shafiei, M.; Nobakht, M.; Moazzam, A.; Int. J. Pharma. Sci. 66(12), 988-992, 2011.
- [21] Ferk, F.; Chakraborty, A.; Simic, T.; Kundi, M.; Siegfried, K.; BMC Pharmacology 32, 53-64, 2007.
- [22] Rayne, S. Mazza, S.; Plant Foods Hum. Nutr. 62(4), 165-175, 2007.
- [23] Moghaddam, P.Z.; Mazandarani, M.; Zolfaghari, M.R.; Badeleh, M.T.; Ghaemi, E.A.; Afr. J. Microbiol. Res. 6(8), 1776-1781, 2012.
- [24] Zhand, S.; Varasteh, M.A.; Mazandarani, M.; J. Med. Plant. 37, 68-75, 2014.
- [25] Arabshahi-Delouee, S.; Urooj, A.; Food Chemistry 102(4), 1233-1240, 2007.
- [26] Hemmatabadi, M.; Abdollahi, M.; Bakhshayeshi, S.; Heshmat, R.; Baeeri, M.; Azimaraghi, O.; Larijani, B.; DARU J. Pharm. Scien. 1, 50-55, 2015.

## **Preparation of protocatechuic acid nanoparticles extracted from sumac plant and evaluation of antioxidant properties, phenolic content and total flavonoid of its leaf extract and their release**

Abdolreza abri<sup>1,\*</sup> and Sahar Mahdizadeh<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of Chemistry Department, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

2. M.Sc. in Phytochemistry, Chemistry Department, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Received: September 2018, Revised: May 2019, Accepted: June 2019

**Abstract:** In this research, the sumac plant was collected from Ahar region trees in the East Azarbaijan province, dried in a shade, was milled and finally extracted by three methods: macerate, soxhlet, and ultrasonic treatment. The active ingredient of Protocatechuic acid and its percentage were determined by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). In the next step, vinyl derivative of Protocatechuic acid was synthesized and polymerization reaction with acrylic acid, methacrylic acid, and styrene monomers in the presence of AIBN was performed, and its nanocopolymers were prepared with a freeze dryer device and the structure of the products with FTIR, <sup>13</sup>CNMR, <sup>1</sup>HNMR, XRD, DSC, TGA and SEM spectra checked and determined. The controlled release of Protocatechuic acid from copolymers was evaluated separately in both simulated stomach conditions and intestinal conditions in buffered media pH=1 and pH = 7.4. In the final part of the work, the antioxidant property of methanolic extract, total phenolic, and flavonoid content was measured.

**Keywords:** Sumac, Extraction, Phenol, Flavonoid, Nanocopolymer, Release of drug