

木材抽出成分에 관한 研究(II)¹

- 플라보노이드化合物의 化學構造 -

黃炳浩² · 崔亨柱² · 尹炳虎²

Studies on the Wood Extractives (II)¹

- Chemical Structures of Flavonoid Compound -

Byung Ho Hwang² · Hyong Joo Choi² · Byung Ho Yoon²

Summary

In order to elucidate chemical structure of the wood extractives, softwood (*Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc.) meal was extracted with 95% ethanol at room temperature for 72 hours. The extract was fractionated with organic solvents such as n-hexane, ether, ethylacetate, and acetone. From the n-hexane and ether soluble fraction of the wood extractives, four flavonoid compounds were isolated and identified as 5-hydroxy-7-methoxyflavone (I), 5-methoxy-7-hydroxyflavone (II), 5-hydroxy-7-methoxyflavanone (III), and 5-methoxy-7-hydroxyflavanone (IV) by UV, IR, ¹H-NMR spectroscopy and MS spectrometry.

Key word; *Pinus Koraiensis* Sieb. et Aucc., flavonoid compounds, UV, IR, ¹H-NMR spectroscopy, MS spectrometry.

緒 論

木材 抽出物의 分類는 3 가지로 大別되는데 첫 째로 aliphatic compound(fat 와 wax), 둘째로 terpenoid, 셋 째로는 phenolic compound 등으로 나누고 있다.

木材 心材部는 pheinol 性 化合物의 蓄積으로 理解되고 있는데 本 研究에서는 flavonoid 化合物에 關하여 論하고저 한다. flavonoid 化合物은 2 個의 benzene 環(A, B) 이 C₃-unit 에 의하여 結合하는 C₆-C₃-C₆ 炭素骨格을 갖는 芳香族 物質이라고 Geissman(1952)⁴ 이 定義하였다. 이 flavonoid 는 植物의 色素, 材의 耐久性, 生理活性, 펄프의 變色, 抗蟻性과 抗菌性을 갖는 것이 알려져 있으며, 配糖體 또는 遊離狀態로서 널리 存在하고 있다.

또한 flavonoid 는 化學的으로는 2-phenyl benzo-

γ-pyrone 의 誘導體를 말하며 生合成的으로는 A 環은 3 個의 acetate, acetate-malonate pathway 에 의하고 B 環은 shikimate pathway 에 의하여 生成되는 物質이라고 알려져 있다. 이 flavonoid 를 化學構造上으로 分類하면 flavone, flavonol, flavanone, flavanonol, isoflavone, neoflavone, chalcone, catechin, anthocyanin, leucoanthocyanidin, aurone 등으로 區別한다. 이中 本 研究와 깊은 관계가 있는 flavone 과 flavonol 을 보면 2-phenylbenzo-γ-pyrone 을 flavone 이라 하며 3-hydroxy flavone 을 특히 flavonol 이라 한다. 一般的으로 이들은 黃色을 나타내며(5 位의 水酸基가 遊離일 때) 5 位의 水酸基가 없거나 methyl 化된 것은 無色~淡黃色을 나타낸다. 또한 flavanone 은 flavone 의 dihydro 體로 說明되며 flavanonol 은 flavonol 의 dihydro 體로서 주로 植物의心

1. 接受 7月4日 Received July 4, 1985.

2. 江原大學校 林科大學 College of Forestry, Kangweon National University, Chun Cheon 200, Korea.

材成分으로서 알려지고 있다(材上, 1983).¹⁹⁾ Flavone 類인 chrysin(5,7-dihydroxyflavone)(V) 과 tectochrysin(5-hydroxy-7-methoxyflavone)(I)은 *Pinus* 屬의 指標成分으로 알려져 있으며, flavanol 類는 *Pinus*, *Eucalyptus*, *Rhus*, *Acacia*, *Distylium*, *Pistacia* 등에 存在하며 材의 着色成分 中의 하나이다(佐藤, 1982).²⁰⁾

그리고 flavanone 類中 pinocembrin(VI)은 *Pinus* 屬에 널리 分布하고 있으며, pinostrobin(III), strobopine은 soft pine 의 指標成分으로 알려져 있다. 또한 flavonol 類는 Leguminosae, Rosaceae, Moraceae, Pinaceae 등의 樹木에서 잘 보여진다고 하며 2,3 位에 不整炭素原子를 갖으므로 光學活性을 나타내며, 無色の 것이 많고, 특히 Pinobanksin(VII)은 *Pinus* 屬에서 보여진다고 報告되고 있다. 그러나 韓國의 固有樹種인 잣나무에서는 아직 이러한 研究가 全無한 狀態이다. 본 實驗에서는 잣나무 心材의 抽出成分을 밝힐 目的으로 木粉을 ethanol로 抽出하고 各種 column을 使用하여 flavonoid 物質을 單離하고 有機機器의 分析에 의하여 그 化學構造를 決定하여 낙후된 木材化學分野의 基礎資料를 얻기 위하여 實施하였다.

研 究 史

Flavonoid는 配糖體의 非糖成分(aglycon)으로서 약 300 種이상의 flavone, flavanol이 分離되어 있는데, 全然 水酸基를 갖지 않는 flavone 으로부터 8개의 水酸基를 갖는 digicitin까지 있다. flavone은 Audier(1966),¹⁾ Kasahara(1974),⁹⁾ 등이 그 構造를 밝혔으며, 3-hydroxyflavone은 Jose(1974),⁸⁾ 와 Smith(1968)⁵⁾가 發見하였으며, flavanone은 最近에는 Pelter(1976)⁴⁾가 alpinone은 *Alpinia Saponica*의 씨속에서 lzysu 會社 研究팀이 발견하였다(Kotake 1950).¹⁰⁾ 또한 *Scutellaria barcalensis*의 根으로부터 Wogonin(5,7-dihydroxy-8-methoxyflavone)을 Hattori(1933)⁷⁾가 發見하였다. Carlberg와 Kurth(1960)³⁾는 ether로 抽出한 잣나무 alcohol 可溶部로부터 phlobaphenes와 flavonoid를 分離하였고, Barton과 Gardner(1958)²⁾는 Douglas-fir와 Western larch에서 比色법으로 taxifolin을 檢出한 바 있으며, Hergert와 Goldschmid(1958)⁶⁾는 methanol 抽出에서 dihydroquercetin과 quercetin-3-glucoside의 存在를 알아냈다. Neu(1960)¹²⁾는 flavanol과 dihydro誘導

體 chalcone, flavanone 등을 polyamide column으로 分離하였다. 또한 Geissman(1962)⁵⁾은 PPC로 天然 flavonoid 化合物의 棕色反應과 그 Rf 值에 關하여 要約 發表한바 있다. 그리고 最近 Labosky와 Sellers(1980)¹¹⁾는 Virginia pine의 樹皮 flavonoid를 HPLC를 利用하여 分離한 結果를 發表한 바 있다.

또한 Nomura(1978)¹³⁾ 등은 日本産 *Morus alba*에서 血壓降下成分을 檢索하여 biflavone 類를 單離하였다. 한편 우리나라에서는 본 研究室에서 朴, 黃(1984)¹⁸⁾ 등이 잣나무(*Pinus Koraiensis* S. et Z.)의 ethanol 抽出物에서 3種의 flavonoid를 單離하였는데, 즉, 그림 2의 化合物의 化學構造를 밝힌바 있다. (chrysin), VI (pinocembrin), VII (pinobanksin) 등이 바로 그것이다.

材 料 및 方 法

1. 供試材料

1.1 供試木

供試 잣나무材는 江原大學校 演習林(江原道 春城郡 東山面 崩鳴 2里, 2林班)의 單純林으로 造林된 人工造林地에서 採取하였으며, 供試木의 性狀은 表 1과 같다.

Table 1. Sample tree

Species	<i>Pinus Koraiensis</i> Sieb. et Zucc.
Location	Bongmeongri, Dongsanmeon, Chunseongkoon, Kangweondo
Age	50 years
D.B.H.	34 cm
Height	18 m
Clear length	11 m

1.2 木粉調製

잣나무原木을 剝皮하여 邊材와 心材部로 區分하여 心材部 木粉을 만들어 數日間 通風이 양호한 實驗室에서 氣乾시킨후 磨碎機로 粉碎하여 40 mesh 以下の 木粉 5 kg을 調製하였으며, 含水率은 木材分析法에 準하여 3回 反復實施한 結果 8.6%였다.

2. 實驗方法

2.1 分析機器

2.1.1 融點(melting point)測定

單離된 結晶試料를 vacuum desiccator 中에서 잘

乾燥시킨 후 극히 적은량을 취하여 Yanagimoto 社의 M P-53 type 인 micro melting point apparatus 를 利用하여 3回 反復 測定하였다.

2.1.2 紫外線(Ultraviolet) 吸收曲線 測定

單離된 試料 0.0002 ~ 0.00025g 을 취하여 10 ml volumetric flask 에 넣고 95% - ethanol 로 정확 하게 10 ml 까지 채운 후 잘 溶解시켜서 Shimazu 社의 UV spectrophotometer 240 을 使用하여 測定하였다. 또 0.1N NaOH 3drop 을 넣어서 alkali 曲線을 測定하였다. 測定條件은 Scale(nm / cm):20, Speed:fast, Chart wl(nm):500, End wl(nm): 200 으로 하였다.

2.1.3 赤外線(Infrared) 吸收曲線 測定

單離된 試料 0.0005 ~ 0.0009g 을 天秤하여 KBr (分光分析用) 150 ml 과 混合磨碎하여 KBr pallet apparatus 를 利用하여 700 kg/cm 에서 10 ~ 12 分間 vacuum 下에서 壓縮하여 만든 후, Jasco 社의 IR spectrometer A 302 로 auto scale 條件으로 測定하였다.

2.1.4 質量(Mass) 分析

單離한 試料를 충분히 眞空 desiccator 中에서 乾燥시킨 후 소량 취하여 다음과 같은 條件下에서 Hewlett Packard 社의 GC/MS spectrometer 를 利用하여 質量을 分析하였다.

Mode:E,I, Ion:Positive, E.I.energy:70eV, Source temp:200°C, EMV:1800 V.

2.1.5 核磁氣共鳴(Nuclear Magnetic Resonance) 吸收 測定

單離精製한 試料를 20 ml 정도 소형의 flask 에 취하고 acetic anhydride-pyridine(1:1) 을 2cc 정도 넣어서 하루밤 暗所에서 放置하여 acetylation 한 후, 濾過하여 乾燥하고 溶媒 CDC₂에 溶解시켜서 標準物質을 TMS 로 하여 80MHz Bruker 社의 ¹H-NMR spectrometer 로 測定하였다. ¹H-NMR 解析中, s = singlet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet 등과 MS 解析中의 m/e는 mass/electron 의 略語를 使用하였다.

2.2 Ethanol 抽出

木粉 5 kg 을 95% - ethanol 로 室溫에서 24 時間 沈積시킨 후 ethanol 을 分離하고 evaporator 로 濃縮

하여 抽出物을 얻었으며, 이 過程을 3回 反復하여 抽出物 199.5g 을 얻었다.

2.3 Thin layer chromatography(T.L.C.) 製造

T.L.C.用 silica gel(Merck, kiesel gel 60)과 蒸溜水를 1:1 (1/1)로 잘 混合하여 이것을 applicator 로 유리판(20×20, 20×10, 20×5 cm) 위에 두께 0.25 mm 로 塗布한 후 105 ± 2°C 의 drying oven 에서 1夜 活性化시켜 使用하였다. 試料는 acetone 에 溶解시켜 capillary 로 試料液을 3-5 번 spot 하고, 展開溶媒(toluene:formic acid:ethylformate, 5:1:4 v/v) 中에서 spot 한 點으로부터 上方向 10 cm 까지 展開시킨 후 이를 氣中에서 風乾하고 發色溶液(50% - H₂SO₄ 溶液)으로 均일하게 분무한 후 drying oven 에 넣어 약 5 분후 꺼내서 呈色反應 및 Rf 值를 調査하였으며, Rf 值는 다음式에 依해 求하였다.

$$R_f \text{ 值} = \frac{\text{試料의 展開높이 (cm)}}{\text{展開溶媒의 展開높이 (cm)}}$$

2.4 有機溶媒 抽出

濃縮한 ethanol 抽出物에 n-hexane 을 300ml 정도씩 넣어 1ℓ-separating funnel 로 잘 混合하여 抽出한 후 放置하여 두면 n-hexane 에 可溶部를 얻게되는데 이를 fraction A 라 하였고, 이를 vacuum evaporator 로 濃縮하여 79.05mg 을 얻었다. n-hexane 不可溶部를 다시 濃縮하여 溶媒를 휘발시킨 후, ethyl-ether 로 上記와 같은 方法으로 抽出을 行하여 ether 에 可溶部를 fraction B(20g) 로 하였으며, 이하 ethylacetate 可溶部를 fraction C(2.8g) 로, 이어서 acetone 可溶部를 fraction D(24.94g) 로 하였으며 이러한 抽出過程은 다음 그림 1 과 같다.

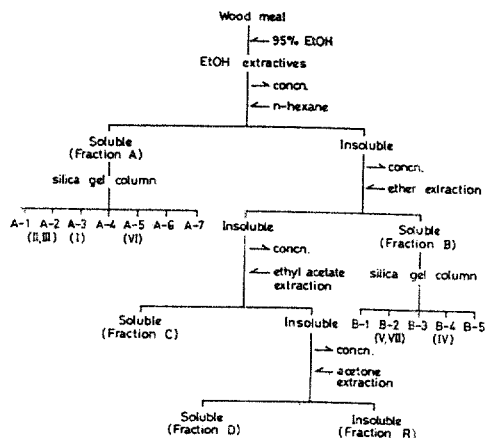


Fig. 1. Fractionation of ethanol extractives.

3. Flavonoid 化合物的 單離

3.1 化合物 I 的 單離

Fraction A(79.05 g)를 택하여 silica gel column (5 × 74 cm)을 사용하여 展開溶媒 n-hexane-acetone (7:1)의 混合液으로 分離시켜 100ml - 삼각 flask에 一定量씩 받아 濃縮한 후 TLC의 spot를 조사하고 Rf 值別로 grouping하여 fraction A-1~A-7로 粗分別하였다. 그중 A-3 fraction에서 沈澱모양의 結晶性物質이 생겨서 이를 分離濾過한 후 ethanol로 再結晶시켜서 206ml의 黃色針狀結晶을 얻었다. 이 化合物의 melting point는 104.5 ~ 105.5 C였고 Rf 值는 0.83 이었으며 그때의 呈色反應은 yellow 色이었다.

3.2 化合物 II 的 單離

Fraction A에서 粗分別한 A-2 fraction 에서는 Rf 值 0.81과 0.93의 2개의 物質의 spot가 보였는데 이중 沈澱性物質이 보이므로 이를 分離한 후, ethanol로 再結晶시켜서 277mg의 白色結晶을 얻었으며, Rf 值는 0.81, TLC의 呈色反應은 yellow 色 이었고, melting point는 122.5 ~ 123.5 C였다.

3.3 化合物 III 的 單離

上記 fraction A-2에서 結晶을 分離한 후의 나머지 部分에서 Rf 值 0.93의 物質을 單離하기 위하여 silica gel column(3 × 50cm)를 사용하여 展開溶媒 n-hexane-ethylacetate(2:1)로 分別하여 Rf 值 0.89의 物質을 單離하였다. 역시 ethanol로 再結晶시켜서 86.5mg의 白色結晶을 얻었으며 TLC上的 呈色反應은 yellow 色이었고, melting point는 109-110 C였다.

3.4 化合物 IV 的 單離

Fraction B(209)를 silica gel column(5 × 77cm)을 사용하여 展開溶媒 n-hexane-acetone(2:1, 3:1)의 混合液을 傾斜展開시켜 100ml 삼각 - flask로 一定量씩 分別하였다. TLC로 區分하여 Rf 值別로 fraction B-1 ~ B-5 까지 粗分別하였다. 이중 B-4를 다시 silica gel column(2.5 × 35 cm)를 사용하여 展開溶媒 benzene-methanol(19:1)의 混合液으로 分別하여 B-4-1 ~ B-4-3 까지 分別하던 중 fraction B-4-2에서 單一한 spot가 보이므로 이를 ethanol로 再結晶시켜서 82.9mg을 單離하였다. TLC上的 Rf 值

는 0.88 이었고 呈色反應은 역시 yellow 色이었으며, melting point는 152-153 C였다.

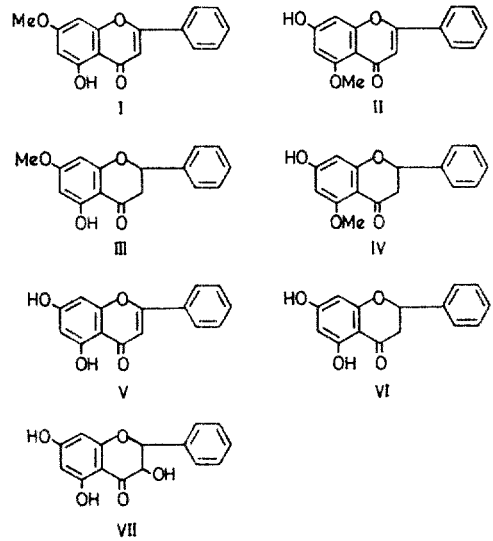


Fig. 2. Flavonoid compounds isolated and identified from *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc.

結果 및 考察

I. 5-Hydroxy-7-methoxyflavone(化合物 I)

化合物 I 的 UV spectra 에서는 95% ethanol 溶液中에서 214nm (log ε = 4.16)와 287nm (log ε = 4.22)에 最大值를 나타내며, 244nm (log ε = 3.18)에 最小值가 보이고, 0.1N NaOH 溶液中에서는 286nm (log ε = 4.02)와 359nm (log ε = 3.72)에서 最大值를, 260nm (log ε = 2.11)와 311nm (log ε = 2.91)에서 最小值를 나타낸다. 이러한 吸收 pattern은 一般의인 flavonoid 化合物의 典型的인 모양이라고 생각된다.

IR spectra 에서는 各 吸收帶는 3,450 cm⁻¹에서 hydroxyl 基의 O-H 伸縮振動 (stretching) 이, 3,050 ~ 2,850 cm⁻¹에서 methyl, methylene 基의 伸縮振動的 吸收가 나타난다. 1,660 cm⁻¹에서 4-位의 carbonyl 基의 伸縮振動을, 1,610, 1,500, 1,430 cm⁻¹ 에서는 aromatic 環의 骨格振動 (skeletal vibration)의 吸收가 보이며, 1,460 cm⁻¹ 非對稱 C-H 的 骨格振動이 1,330 cm⁻¹에서는 methoxyl 基에 起因하는 C=O 伸縮振動的 吸收가 나타난다. 855, 815, 770 cm⁻¹ 에서는

aromatic 環의 面外變角振動(out-of-plane deformation)의 吸收가 보이며, 그의 1,350, 1,210, 1,160, 1,130, 1,110, 1,040, 910 cm^{-1} 등의 吸收가 나타나고 있다.

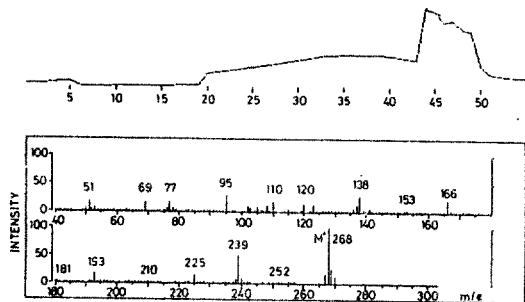


Fig. 3. Mass spectrum of 5-hydroxy-7-methoxyflavone (compound I),

Mass spectra (그림 3)에서는 分子 ion peak와 base ion peak가 同時에 m/e 268 (100%)에 나타나는데 이는 이化合物이 매우 안정한 物質임을 잘 나타내는 것이며, 그의 主要한 fragment ion은 m/e 252 (1.5%), 239(50.0%), 225(16.6%), 210(3.1%), 193(18.0%), 166(23.2%), 138(28.7%), 137(13.6%), 123(13.8%), 120(15.3%), 110(17.0%), 103 (7.9%), 102(10.5%), 95(30.5%), 77(18.1%) 등이다.

그림 4의 1H -NMR spectra의 各 signal은 다음과 같이 歸屬(assignment)된다. δ (ppm) 2.45(3H,

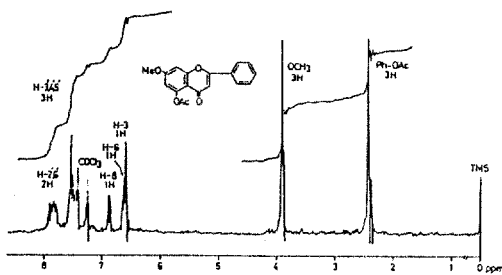


Fig. 4. 1H -NMR spectrum of 5-hydroxy-7-methoxyflavone (compound I),

s, Ph-OAc), 3.93(3H, s, OCH_3), 6.58(1H, s, H-3), 6.65(1H, s, H-6), 6.88(1H, d, H-8), 7.43 ~ 7.55 (3H, m, B-3', 4', 5'), 7.78 ~ 7.93 (2H, m, B-2', 6') 등으로 各各 解析된다. 또 한 그림 7에서는 이 化合物 I의 可能한 fragmentation

을 나타낸 것으로 M^+ 268(100%)에서 a部分이 關裂되어 m/e 193(18.0%)이, b部分이 關裂되어서 m/e 166(23.2%)와 m/e 103(18.7%)가 되며, c部分이 關裂되어 m/e 103(7.9%)의 fragment ion으로 된다. 또한 M^+ 268에서 脫 carbonyl 化와 脫水素化가 일어나서 m/e 239(50.0%)로 되며, m/e 166에서 脫 carbonyl 化가 일어나서 m/e 138(28.7%)로 되고, 계속 하여서 脫 carbonyl 化가 일어나서 m/e 110(17.0%)으로 되며, 또 脫 methylation 되어 m/e 95(30.5%) 등의 fragment ion으로 分裂되고 있는 것을 알 수 있다. 以上의 結果로부터 化合物 I은 5-hydroxy-7-methoxyflavone 으로 그 構造를 解析하였다. 이 化合物은 tectochrysin이라고 命名한 바 있으며, 本物質과 化合物 V (chrysin) 등은 *Pinus*屬의 指標成分으로 알려져 있다. 또 이는 生理的으로 利尿劑의 效果가 있는데 1964년 미국의 Perrault (1976)¹⁷⁾가 特許로서 報告한 바 있다.

2. 5-Methoxy-7-hydroxyflavone(化合物 II)

化合物 II의 UV spectra에서는 95% ethanol 溶液中에서 214 nm ($\log \epsilon = 4.22$)와 269 nm ($\log \epsilon = 4.30$)에서 最大值를, 240 nm ($\log \epsilon = 3.88$)에서 最小值를 나타내며, 0.1N NaOH 溶液에서는 230 nm ($\log \epsilon = 4.14$)와 283 nm ($\log \epsilon = 4.27$)에서 最大值를, 253 nm ($\log \epsilon = 3.95$)에서 最小值를 나타내었다. IR spectra에서 各 吸收帶는 3,450 cm^{-1} 에서 hydroxyl 基의 伸縮振動이, 2,950 cm^{-1} 附近에서 methylene, methyl 基의 伸縮振動的 吸收가 보이며, 1,660 cm^{-1} 는 carbonyl 基의 伸縮振動이, 1,595, 1,505, 1,430 cm^{-1} 에서는 aromatic 環의 骨格振動的 吸收가 보이고 있다. 또한 1,460 cm^{-1} 에서는 非對稱 C-H의 變角振動이, 1,365 cm^{-1} 는 aromatic 環의 對稱 C-H의 變角振動的 吸收가, 855, 815, 770, 750 cm^{-1} 등에는 aromatic 環의 面外變角振動的 吸收가, 그의 主要한 吸收는 1,205, 1,165, 1,110 cm^{-1} 등이 나타나고 있다.

Mass spectra (그림 5)에서는 分子 ion과 base ion이 M^+ 268(100%)로서 化合物 I과 같이 매우 安定한 物質로 생각되며, 그의 主要한 fragment ion은 m/e 256 (15.2%), 239(50.9%), 225(15.2%), 210 (4.1%), 193(49.7%), 179(19.3%), 166(45.6%), 152(19.9%), 138(39.2%), 123(19.3%), 110(22.2%), 95(46.8%), 77(32.7%), 69(32.7%), 51(34.5

%) 등의 peak가 보인다.

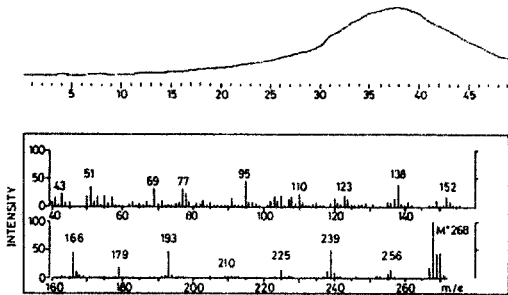


Fig. 5. Mass spectrum of 5-methoxy-7-hydroxy-flavone (compound II).

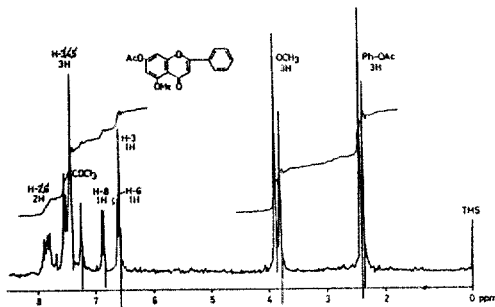


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of 5-methoxy-7-hydroxy-flavone (compound II).

또한 그림 6의 ¹H-NMR spectra의 각 signal의 歸屬은 다음과 같다. δ (ppm) 2.38(3H, d, Ph-OAc), 3.83 (3H, d, OCH₃), 6.58 (1H, s, H-3), 6.61 (1H, s, H-6), 6.86 (1H, d, H-8), 7.38-7.58 (3H, m, B-3', 4', 5'), 7.75~7.93(2H, m, B-2', 6') 등으로 각각 解析할 수 있다. 또한 그림 7은 이 化合物의 fragmentation을 나타내는데, M⁺ 268에서 a 부분이 開裂되어 m/e 193(49.7%)로, b 부분이 開裂되면 m/e 166(45.6%)와 m/e 103(18.7%)로 되며, c 부분이 開裂되면 m/e 103(7.9%)의 fragment ion이 生成된다. 또한 M⁺ 268에서 脫 carbonyl 化와 脫水素化가 일어나서 m/e 239(50.9%)로, m/e 166에서 脫 carbonyl 化 되어 m/e 138(39.2%)가, 다시 脫 carbonyl 化 되어 m/e 110 (22.2%)로 되는 것을 알 수 있다. 以上の 結果로부터 化合物 II를 5-methoxy-7-hydroxyflavone으로 解析하였는데, 이는 5,7-dihydroxyflavone의 5位的 methylation에 의한 物質이라고 생각되어 진다.

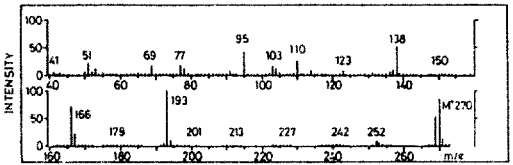
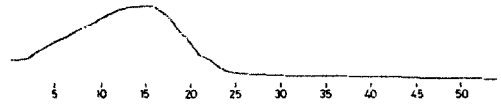


Fig. 7. Mass spectrum of 5-hydroxy-7-methoxy-flavone (compound III).

3. 5-Hydroxy-7-methoxyflavone(化合物 III)

化合物 III의 UV spectra에서는 95% ethanol溶液에서 218 nm(log ε=2.24)와 287 nm(log ε=4.22)에 最大值를, 246 nm(log ε=3.59)에서 最小值를 나타내며, 319 nm(log ε=3.54)는 shoulder를 보이고 있다. 또한 0.1 N NaOH溶液에서는 225 nm(log ε=4.37), 287 nm(log ε=4.15)와 358 nm(log ε=3.83)에서 最大值를, 261 nm(log ε=3.78)과 312 nm(log ε=3.58)에서 最小值의 吸收를 나타낸다.

IR spectra에서는 3,450 cm⁻¹에 hydroxyl基의 伸縮振動이, 2,950과 2,870 cm⁻¹에서 methylene, methyl基의 伸縮振動의 吸收가 나타나며, 1,630 cm⁻¹에서 carbonyl基의 吸收가, 1,575, 1,510, 1,455 cm⁻¹에서 aromatic環의 骨格振動의 吸收가 나타난다. 또한 1,085 cm⁻¹에서 C-O變角振動이, 840, 770 cm⁻¹에는 aromatic環의 面外變角振動의 吸收가 보이며 그외 主要한 복합된 peak는 1,300, 1,205, 1,160 cm⁻¹ 등이 나타나고 있다.

그리고 이物質의 Mass spectra(그림 8)에서는 分子 ion이 M⁺ 270(85.4%)이며, base ion이 193(100%)로 나타나고 있으며, 그외 主要한 fragment ion은 m/e 269(54.6%), 252(6.6%), 242(3.3%), 239(1.0%), 166(73.6%), 138(52.4%), 110(25.1%), 103(18.3%), 95(42.5%), 77(18.7%) 등의 fragment ion이 나타나고 있다.

그림 9의 ¹H-NMR spectra의 각 signal의 歸屬은 다음과 같다. δ (ppm) 2.38(3H, s, Ph-OAc), 2.53~2.97(2H, m, H-3), 3.78 (3H, s, OCH₃), 5.45 (1H, d, H-2), 6.27(1H, d, H-6), 6.44 (1H, d, H-8), 7.49 (5H, s, B-ring) 등으로 解析된다.

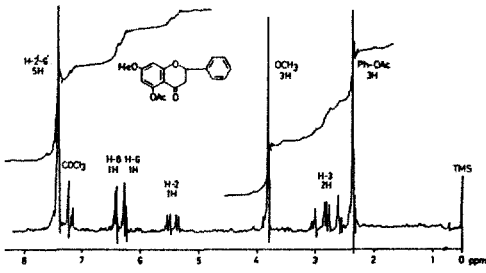


Fig. 8. ¹H-NMR spectrum of 5-hydroxy-7-methoxyflavone (compound III).

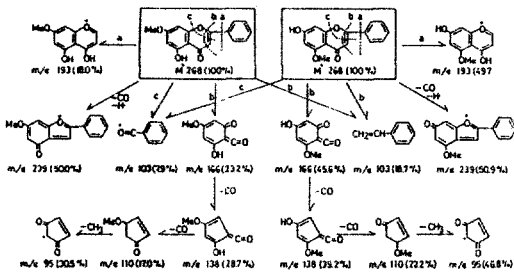


Fig. 9. A probable fragmentation of 5-hydroxy-7-methoxyflavone (comp. I) & 5-hydroxy-7-flavone (comp. II).

또한 그림 12 은 化合物Ⅲ과 Ⅳ의 가능한 fragmentation 이다. 즉, M^+ 270 (85.4%) 에서 a 부분이开裂되어 m/e 193(100%) 와 m/e 77(28.2%) 가 되며, b 부분이开裂되면 m/e 166(73.6%) 와 m/e 103(18.3%) 로 되며, C 부분이开裂되어 m/e 105(6.9%) 로 된다. 또한 M^+ 270 에서 H_2O 1 분자가脱水되어 m/e 252 (6.6%) 로 되며, M^+ 270 에서 demethoxylation 되어 m/e 239(1.0%) 로 됨을 알 수 있으며, M^+ 에서 decarbonylation 되어 m/e 242(3.3%) 의 fragment ion 으로 된다. 또한 m/e 166(73.6%) 에서 decarbonylation 되어 m/e 138(52.4%), 또한번 decarbonylation 되어 m/e 110(25.1%) 로 되고, 다시 demethylation 되어 m/e 95(42.5%) 로 됨을 알 수 있다. 이상의 결과에 의하여 化合物Ⅲ은 5-hydroxy-7-methoxyflavone 으로 同定하였다. 이 化合物은 pinostrobin 이라고도 하며 역시 *Pinus* 屬에 널리 分布하고 있다.

4. 5-Methoxy-7-hydroxyflavone (化合物Ⅳ)

化合物Ⅳ의 UV spectra 에서는 95% ethanol

溶液中에서 213nm ($\log \epsilon = 4.21$) 과 268nm ($\log \epsilon = 4.32$) 에 最大值를, 233nm ($\log \epsilon = 3.88$) 에 最大值를, 246 nm ($\log \epsilon = 3.99$) 와 306nm ($\log \epsilon = 3.97$) 에 shoulder 를 나타내며, 0.1 N NaOH 溶液에서는 230 nm ($\log \epsilon = 3.98$) 과 281nm ($\log \epsilon = 4.20$) 에 最大值를, 251nm ($\log \epsilon = 3.71$) 과 333nm ($\log \epsilon = 2.85$) 에 最小值를, 243nm ($\log \epsilon = 3.79$) 에 shoulder 를 나타내는데 역시 flavonoid 化合物의 一般의인 吸收 pattern 을 잘 나타내고 있다.

IR spectra 에서는 $3,450\text{cm}^{-1}$ 에 hydroxyl 基의 O-H 伸縮振動이, $2,850\text{--}3,000\text{cm}^{-1}$ 에는 methylene, methyl 基의 약한 伸縮振動의 吸收가 보이며, $1,630\text{cm}^{-1}$ 에는 4 位의 carbonyl 基의 伸縮振動이, $1,570, 1,510\text{cm}^{-1}$ 에는 aromatic 環의 骨格振動의 吸收가, $1,450\text{cm}^{-1}$ 의 aromatic 環의 非對稱 C-H 的 變角振動의 吸收가 보인다. 그리고 $1,030\text{cm}^{-1}$ 에 약한 aromatic 環의 C-H 面內變角振動 (in-plane deformation) 的 吸收가, $840, 770\text{cm}^{-1}$ 에 aromatic 環의 面外變角振動의 吸收가 보이며, 그외 복합된 peak 1,340, 1,300, 1,210, 1,160, 1,090 cm^{-1} 등의 吸收가 보이고 있다.

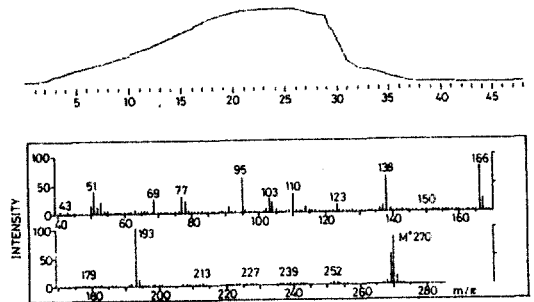


Fig. 10. Mass spectrum of 5-methoxy-7-hydroxyflavone (compound IV).

Mass spectra (그림 10) 에서는 分子 ion 이 M^+ 270(83.2%) 와 base ion 은 m/e 193(100%) 으로 나타나며, 그외 主要한 fragment ion 들은 m/e 252 (6.0%), 242(3.1%), 239(3.7%), 193(100%), 166(80.5%), 138(61.9%), 123(12.8%), 110(32.4%), 103(24.5%), 95(61.9%), 77(28.2%) 등이 보이고 있다.

그리고 試料을 acetylation 한 ¹H-NMR spectra (그림 11) 에서의 各 signal 的 歸屬은 다음과 같다. δ (ppm) 2.38(3H, s, Ph-OAc), 2.83(2H, t, H-2)

3,83(3H, s, OCH₃), 5,41(1H, d-split, H-2), 6,28 (1H, d, H-6), 6,44(1H, d, H-8), 7,43(5H, s, B-ring) 등으로 解析되었다. 마지막으로 이 化合物의 fragmentation 은 그림 12 와 같다. M⁺270(83,2%)에서 a 部分이 開裂되어 m/e 193(100%)와 m/e 77(28,2%)로 되며, b 部分이 開裂되면 m/e 166

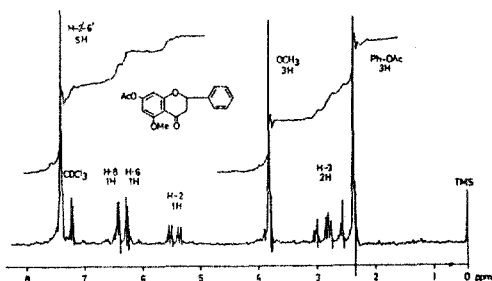


Fig. 11. ¹H-NMR spectrum of 5-methoxy-7-hydroxy-flavone (compound IV)

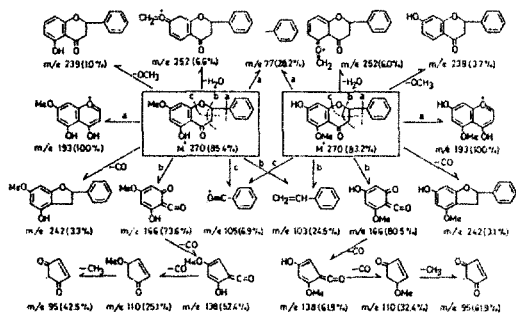


Fig. 12. A probable fragmentation of 5-hydroxy-7-methoxyflavone (comp. III) & 5-methoxy-7-hydroxyflavanone (comp. IV).

(80,5%)와 m/e 103(24,5%)로 되며, c 部分이 開裂되어 m/e 105(7,7%)로 된다. 또한 M⁺270에서 脫水되어 m/e 252(6,0%)로, demethoxylation 되어 m/e 239(3,7%)로 되며, decarbonylation 되어 m/e 242(3,1%)로 分裂된다. 또한 m/e 166에서 decarbonylation 되어 m/e 138(61,9%)로, 다시 decarbonylation 되어 m/e 110(32,4%)로, 다시 demethylation 되어 m/e 95(61,9%) 등의 fragmentation 으로 되는 것을 알 수 있다. 以上の 結果로부터 化合物 IV는 5-methoxy-7-hydroxyflavanone 으로 그 構造를 決定하였다. 이 物質은 alpinetin이라고 命名한 바 있으며, *Alnus japonica* Stead.나 *Eucalyptus* spp. 등에서 住本(1984)¹⁷⁾ 등이 發見하였다.

그림 2에서 보는 바와 같이 우리나라의 固有 樹種인 잣나무에서 單離, 同定한 flavonoid 化合物들이다. 즉 I-IV는 本報에서 論한 것들이며, V-VII의 3化合物은 前報¹⁶⁾서 發表한 flavonoid 이다. 잣나무 心材中에서는 이와같이 B環에 hydroxyl 基가 없는 것들만 發見되었는데 이점이 매우 흥미롭다. 즉 他樹種에서는 B環에 여러개의 hydroxyl 혹은 methoxyl 基가 結合되어 있는 것들이 發見되었기 때문이다. 그러나 아직 他 fraction 들이 남아있기 때문에 이러한 것들이 發見되리라 생각하며 研究中에 있다.

結 論

잣나무의 心材抽出成分의 化學構造를 알아보기 위하여 木粉을 ethanol로 72시간 抽出한 抽出物을 各種 有機 溶媒를 使用하여 column chromatography 를 實施하였다.

Fraction A 및 B로 부터 化合物 I-IV를 單離하였으며, UV, IR, ¹H-NMR, MS spectra에 의하여 그 化學構造를 決定한 結果 다음과 같이 flavonoid 化合物로 밝혀지게 되었다.

1. Flavone 類인 5-hydroxy-7-methoxyflavone (I)과 5-methoxy-7-hydroxyflavone(II)이 있고,
2. Flavanone 類인 5-hydroxy-7-methoxyflavanone(III)과 5-methoxy-7-hydroxyflavanone(IV) 등이었으며 이 物質(I-IV) 등은 잣나무 心材色素物質中의 一 群으로 생각되며,
3. 化合物 II의 一般名을 5-methylchrysin 이라고 命名하기로 한다.

謝 辭

本 研究를 遂行함에 있어 化合物의 化學構造 解析에 많은 도움을 준 日本 北海道大學 林産學科 木材化學研究室의 笹谷直志 教授님께 深甚한 感謝를 드린다.

引用文獻

1. Audier, H, et al. 1966. Bull. Soc. Chem. Fr., 9, 2892.
2. Borton, G.M., and J.A.F. Gardner, 1958. And. Chem., 30, 279.
3. Carlberg, G., and E.F. Kurth. 1960. Tappi,

- 43,982.
4. Geissman, T. A. 1952. The chemistry of flavonoid compounds, Pergamon Press.
 5. _____ 1962. _____ New York, MacMillan Press.
 6. Hergert, H.L., and O. Goldschmid. 1958. J. Org. Chem., 23, 700.
 7. Hottori, Y. 1933. J. Chem. Soc., Jpn., 54, 919.
 8. Jose, C.I. 1974. Spectrochem. Acta part 4, 30, 1199.
 9. Kasahara, A. et al. 1974. Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 2526.
 10. Kotake, H. et al. 1954. Chem. Ind. (London), 1562.
 11. Labosky, P., and J.A. Sellers. 1980. Wood Science, 13(1).
 12. Neu, R. 1960. J. Chromatog., 4, 489.
 13. Nomura, T. et al. 1978. Chem. Pharm. Bull., 26, 1394, 1453.
 14. Pelter, A. et al. 1976. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1, 2475.
 15. Perraut, T. 1976. U.S Pat. 3, 155, 579, Merck Index 7, 292(2254).
 16. Smith, M.A. et al. 1968. Heterocycl. Chem., 5, 425.
 17. 住本昌之. 1984. 木材化學, 抽出成分, ユニ出版, 310.
 18. 朴奉寬, 黃炳浩. 1984. 木材抽出成分의 化學構造 (I), 木材科學, 7, 29.
 19. 村上孝夫. 1983. 天然物の構造と化學, 廣川書店, 162.
 20. 佐藤惺. 1982. flavonol, 木材工學辭典, 工業出版, 548.