

2D-NMR 기법을 이용한 (20S)-와 (20R)-ginsenoside Rh₂의 ¹H- 및 ¹³C-NMR Signals의 완전 동정

백남인^{1*} · 김동선² · 이유희¹ · 박종대¹ · 정소영¹ · 이천배² · 김신일¹

¹한국인삼연초연구원 인삼효능부, ²충남대학교 자연과학대학 생화학과

초록 : 인삼의 다이올계 조사포닌 분획으로 부터 몇 단계의 화학반응을 이용하여 (20S)-ginsenoside Rh₂ 및 그 입체이성체인 (20R)-ginsenoside Rh₂를 제조하였다. 또한 DEPT, ¹H-¹H COSY, HMQC, HMBC 및 NOESY와 같은 NMR 기법을 이용하여 두 화합물의 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR의 signal들을 완전히 동정하였다(1995년 2월 23일 접수, 1995년 3월 21일 수리).

서 론

사포닌은 인삼의 약리 효능을 나타내는 주요 물질 중의 하나로 지금까지 30종의 사포닌이 인삼으로 부터 분리되어¹⁾ ginsenoside로 명명²⁾되어 있다. 그 중에서 ginsenoside Rh₂는 홍삼에만 함유되어 있는 사포닌으로 함량이 낮아³⁾ 약리효능연구에 필요한 시료의 공급이 제한되어 있어 연구 보고된 바가 아주 적다. 그러나 최근 들어 ginsenoside Rh₂가 암세포주인 3LL, MH₁C₁, B16, HeLa의 성장을 억제하며,³⁾ nude mice에 사람의 자궁 암세포 HRA를 이식한 쥐의 수명을 대조군에 비해 농도 의존적으로 연장시켰다는 보고⁴⁾와, 또한 미량사포닌인 ginsenoside Rh₁과 더불어 ginsenoside Rh₂가 B16 melanoma⁵⁾와 F9 teratocarcinoma stem cells⁶⁾의 정상세포로의 분화작용을 유도한다는 보고도 있어, 항암작용과 관련 지어 상당한 관심을 모으고 있다. 이에 따라 저자들은 ginsenoside Rh₂를 대량 제조하기 위하여 인삼의 조사포닌 분획으로 부터 가수분해하여 제조하는 방법⁷⁾과 유사 비당부로 부터 화학적으로 합성하는 방법⁸⁾을 확립한 바 있다. 이렇게 얻어진 ginsenoside Rh₂의 화학 구조를 구명하는 과정에서 이전에 보고되었던 NMR data⁹⁾에 불분명한 점이 많음을 알게 되었다. 따라서 인삼의 diol계 조사포닌 분획으로 부터 산 및 알칼리로 가수분해하여(20S)-ginsenoside Rh₂ 및 그 입체 이성체인 (20R)-ginsenoside Rh₂를 제조하였고, ¹H-¹H COSY(Correlation Spectroscopy), HMQC(Heteronuclear Multiple Quantum Correlation), HMBC(Heteronuclear Multiple Bonding Connectivity), NOESY(Nuclear Overhauser Spectroscopy)와 같은 2D-NMR 기법을 이용하여 이 화합물들에 대한 ¹H- 및 ¹³C-NMR signal을 완전히 동정하였기에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

홍삼

찾는말: (20S)-ginsenoside Rh₂, (20R)-ginsenoside Rh₂, 2D-NMR, ¹H-¹H COSY, HMQC, HMBC, NOESY

*연락처

Ginsenosides의 분리를 위해 사용한 홍삼은 한국담배 인삼공사 고려인삼창에서 6년근 수삼(*Panax ginseng*)으로 제조한 것을 제공받아 사용하였다.

시약

Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60 (70~230 mesh, Merck)을, 그외의 시약은 모두 일급, 또는 특급을 사용하였다.

기기

녹는점은 Fisher-John Apparatus를 사용하여 측정하였고, 미보정하였다. ¹H- (400 MHz) 및 ¹³C-NMR(100 MHz) spectra는 BRUKER Model AMX 400으로 측정하였고, FAB-MS spectra는 VG-VSEQ(EBqQ type)/VG Analytical로 측정하였다. Optical rotation은 JASCO, DIP-370로 측정하였고, Elemental analysis는 Perkin-Elmer Model 240C로 수행하였으며, IR spectra는 Perkin-Elmer Model 599B로 측정하였다.

추출 및 분리

분말로 만든 홍삼시료 200 g을 실온에서 95% ethanol (1L×3)로 추출하여, 여과, 감압농축하고, 얻어진 추출물에 물 750 ml를 가한 후 *n*-butanol 300 ml로 3회 추출하고 감압농축하여 추출물 21.1 g을 얻었다. 이 추출물을 silica gel column chromatography(eluents: CHCl₃-MeOH-H₂O=65:35:10 & *n*-BuOH-EtOAc-H₂O=15:1:4)로 분리하여 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc 및 Rd 혼합물 11.5 g을 얻었다.

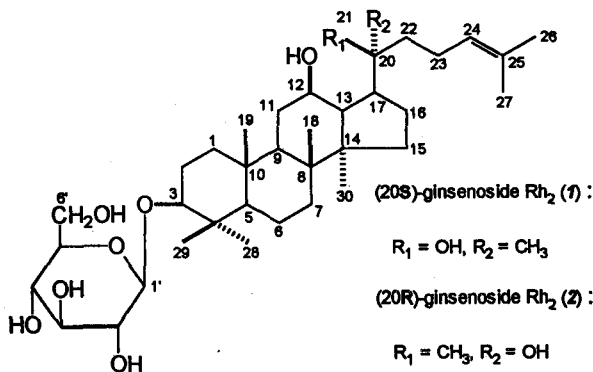
(20R)- & (20S)-ginsenoside Rh₂의 제조

위에서 얻어진 diol계 조사포닌 분획(5 g)으로 부터 저자들이 확립한 방법⁹⁾을 이용하여 (20S)-ginsenoside Rh₂ (1, 210 mg)와 (20R)-ginsenoside Rh₂ (2, 132 mg)를 제조하였다. (20S)-ginsenoside Rh₂: colorless needles(MeOH-

H₂O), mp 219~221°C, [α]_D+20.6° (c=1.91, MeOH), pos. FAB-MS(*m/z*): 623(M+H)⁺, 443, 426, Anal. Calcd. C₃₆H₆₂O₈·H₂O: C, 67.45, H, 10.07; Found: C, 67.21, H, 10.27, IR ν (KBr, cm⁻¹): 3328, 2937, 1637, 1452, 1375, 1074, ¹H- and ¹³C-NMR: Table 1 and 2. (20R)-ginsenoside Rh₂: colorless fine crystals(MeOH-aq. dioxane), mp 208~210°C, [α]_D-6.2°(c=3.08, pyridine), pos. FAB-MS(*m/z*): 623(M+H)⁺, 443, 426, Anal. Calcd. C₃₆H₆₂O₈·H₂O: C, 67.45, H, 10.07; Found: C, 67.33, H, 10.19, IR ν (KBr, cm⁻¹): 3330, 2941, 1635, 1450, 1375, 1072, ¹H- and ¹³C-NMR: Table 1 and 2.

결과 및 고찰

홍삼중에 함유되어 있는 dammarane계 사포닌의 비당부는 C-20의 입체구조가 S배치를 하고 있다. 20번의 수산기에 결합하고 있는 당을 산으로 가수분해하면 당이 이탈되면서 C-24(25)의 이중결합과의 사이에서 새로운 환구조를 형성하게 되고, 알칼리로 가수분해하면 SN1 반응기작에 의해 당이 이탈되며 평면구조를 가지는 탄소 양이온을 형성하고, 이어서 수산기가 양쪽에서 접근하여 (20S)-ginsenoside Rh₂와 함께(20R)-ginsenoside Rh₂가 얻어진다. 본 실험에서는 먼저 홍삼의 *n*-BuOH 분획으로부터 column chromatography하여 인삼의 diol계 주요 사포닌인 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc 및 Rd 혼합물을 제조하였고, 이 혼합물을 초산으로 가수분해하여 20번 수산기에 결합하고 있던 당을 제거함으로써 ginsenoside Rg₃의 (20R&S)-라세미 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 acetyl화 하면 silica gel column으로도 용이하게 이들 이성체를 분리할 수 있었고, 이어 각각으로부터 알칼리 가수분해하여(20S)-ginsenoside Rh₂(1)와 (20R)-ginsenoside Rh₂(2)를 제조하였다. 각각의 물리화학적 자료와 스펙트럼 data를 문헌^{8,9}과 비교하여 구조를 확인하였고, NMR signals의 동정은 다음과 같이 여러가지 NMR 기법을 이용하여 수행하였다.



(20S)-ginsenoside Rh₂(1)와 (20R)-ginsenoside Rh₂(2)의 화학구조

(20S)-Ginsenoside Rh₂(1)의 ¹H-NMR (400 MHz, d₅-Py.)

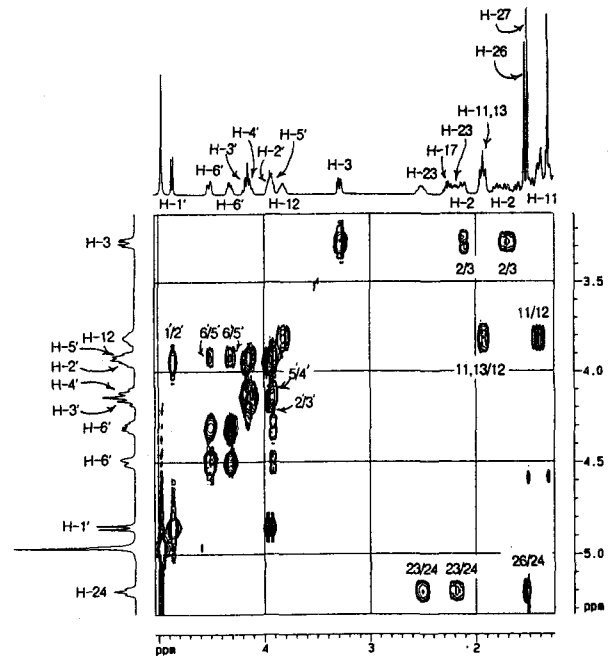


Fig. 1-1. ¹H-¹H COSY Spectrum of (20S)-ginsenoside Rh₂(1).

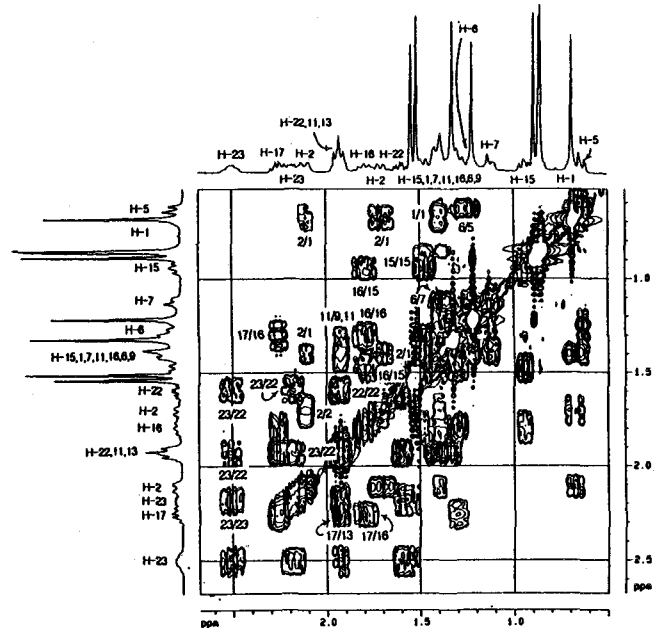


Fig. 1-2. ¹H-¹H COSY Spectrum of (20S)-ginsenoside Rh₂(1).

에 있어서 H-3와 H-12 signal은 결합 산소원자에 의한 비차폐효과 때문에 상대적으로 저자장에서 관측이 되고, H-24의 olefinic signal도 저자장에서 관측되기 때문에 용이하게 동정할 수 있었으며, 또한 이러한 수소 signal을 단서로 하여 ¹H-¹H COSY(Fig. 1-1, 1-2)를 소상히 검토함으로써 다른 수소들을 동정하였다. 3.27 ppm에서 관측된 H-3 signal로부터 H-2와 H-1 methylene signal을 동정하였고, 3.82 ppm에서 관측이 된 H-12 signal로부터 H-11, H-9 및 H-13, H-17, H-16, H-15 signal들을 차례로 동정할 수 있었다. H-24 olefinic 수소는 5.21 ppm에서

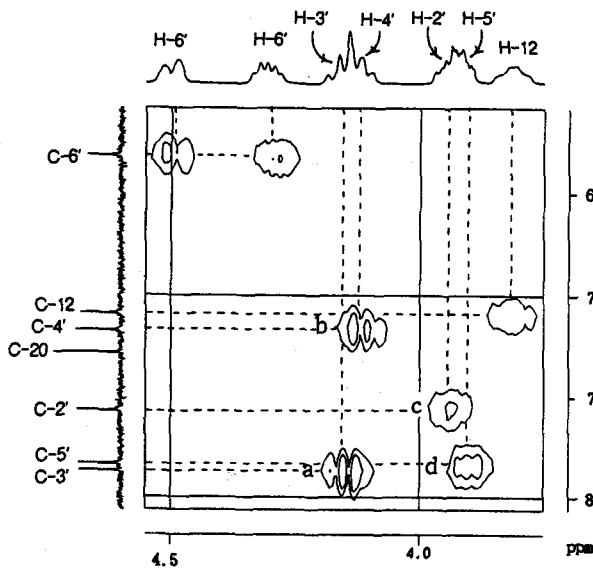


Fig. 2. HMQC Spectrum of (20S)-ginsenoside Rh₂(1).

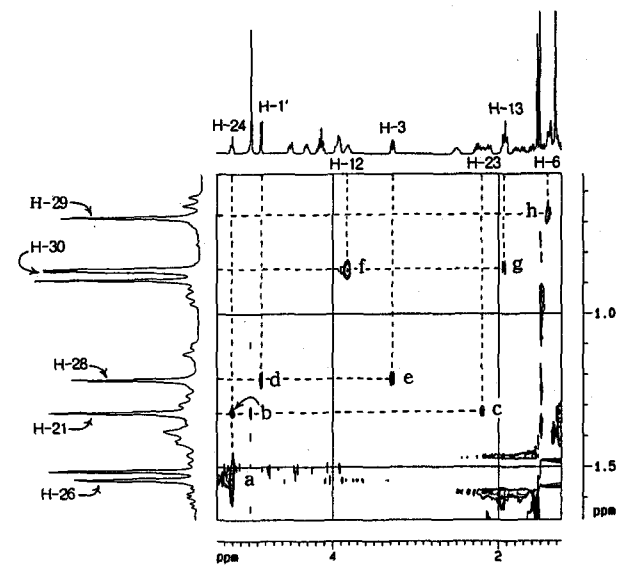


Fig. 3. NOESY Spectrum of (20S)-ginsenoside Rh₂(1).

관측이 되었는데, 이로 부터 H-23과 H-22 methylene signal을 동정했으며, 뿐만 아니라 원격 coupling 하고 있는 H-26과 H-27의 methyl signal도 동정할 수 있었다. H-5의 methine signal은 가장 고자장에서 (δ 0.63)에서 관측이 되었는데, 이 signal로 부터 H-6과 H-7의 methylene signal이 확인되었다.

한편, D-glucopyranosyl의 anomeric 수소는 4.85 ppm에서 관측이 되었는데, 이 signal로 부터 당부 유래의 다른 수소들을 동정하였다. 이때 H-3'와 H-4'가, 그리고 H-2'와 H-5' signal이 각각 겹쳐서 관측되어 명확하게 동정이 안되었는데, HMQC(Fig. 2)에 의해 이들을 확인하였다. β -D-Glucopyranose의 ¹³C-NMR에 있어서의 각 탄소의 chemical shift는 잘 알려져 있고,¹⁰⁾ 또한 배당체로 되어도 그다지 큰 변화를 보이지 않기 때문에 (20S)-ginsenoside Rh₂ (1)의 당부 탄소도 용이하게 동정할 수 있었으며, 따라서 Fig. 2의 HMQC의 peak a로 부터 H-3'를, peak b로 부터 H-4'를, 그리고 peak c와 d로 부터 H-2'와 H-5'을 각각 동정할 수 있었다. 비당부에 있어서, 겹쳐서 관측되기 때문에 ¹H-¹H COSY로는 분별이 용이하지 않은 몇개의 signal과 또한 singlet으로 관측이 된 8개의 methyl기를 확인하기 위하여 NOESY(Fig. 3)를 측정하였다.

H-26은 NOESY spectrum(Fig. 3) 상의 peak a(H-24/H-26)로 부터, H-21은 peak b(H-24/H-21) 및 peak c(H-23/H-21)로 부터, H-28은 peak d(H-1'/H-28)와 peak e(H-3/H-28)로 부터, H-30은 peak f(H-12/H-30)와 peak g(H-13/H-30)로 부터, H-29는 peak h(H-6/H-29)로 부터 각각 동정하였다. 남은 3개의 methyl기는 HMBC(Fig. 4)로 부터 판별하였다.

H-27은 HMBC(Fig. 4)의 peak a (H-27/C-26)로 부터, H-21은 peak b(H-21/C-22) 및 peak c(H-21/C-17)로 부터, H-19는 peak d(H-19/C-28), peak e(H-19/C-4) 및 peak f

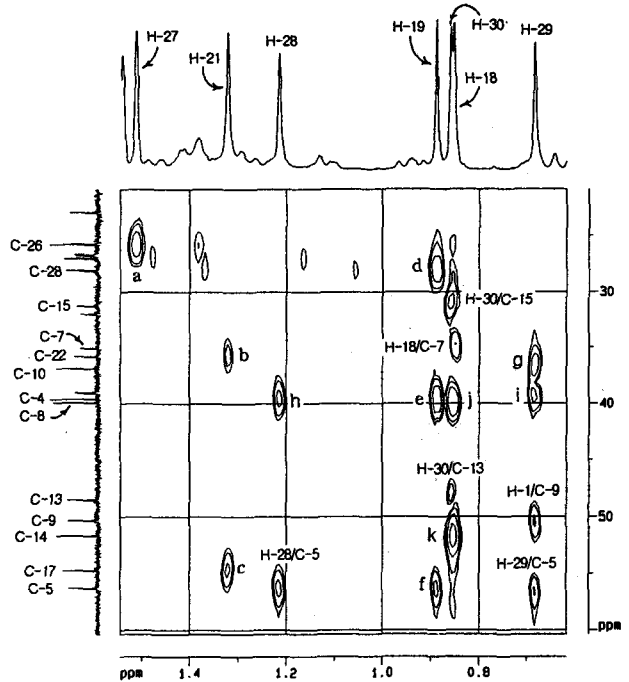


Fig. 4. HMBC Spectrum of (20S)-ginsenoside Rh₂(1).

(H-19/C-5)로 부터 동정하였다. 위의 결과로 부터(20S)-ginsenoside Rh₂(1)의 전 수소에 대하여 ¹H-NMR data를 동정하여 Table 1에 정리하였다.

(20S)-ginsenoside Rh₂(1)의 ¹³C-NMR(100 MHz, d₅-Py.)에 있어서의 각 탄소 signal은 DEPT 실험 및 위에서 동정한 수소 signal을 이용하여 HMQC와 HMBC를 측정하여 동정하였다. (20S)-ginsenoside Rh₂에 대하여 이전에 보고되었던 자료⁸⁾들과 비교해 보면, C-18, C-19, C-29 및 C-21의 methyl기 탄소와, C-2, C-7, C-22의 methylene 탄소, 그리고 C-10, C-4, C-8의 4급 탄소들의 che-

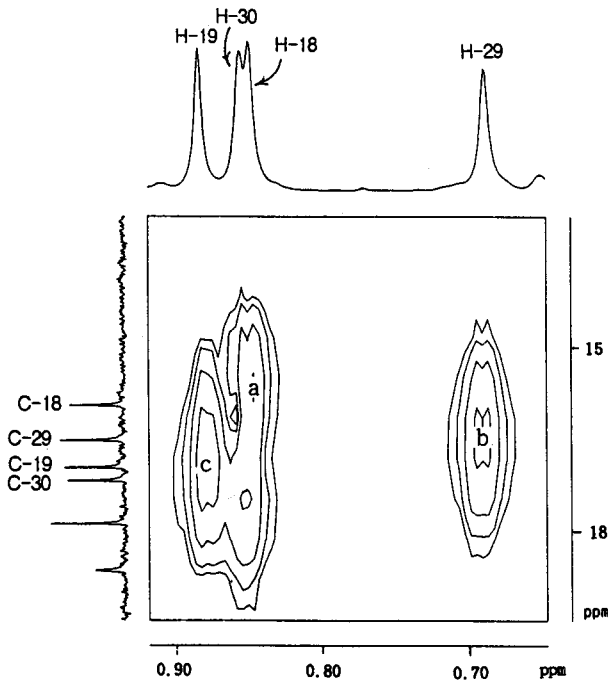


Fig. 5-1. HMOC Spectrum of (20S)-ginsenoside Rh₂(1)

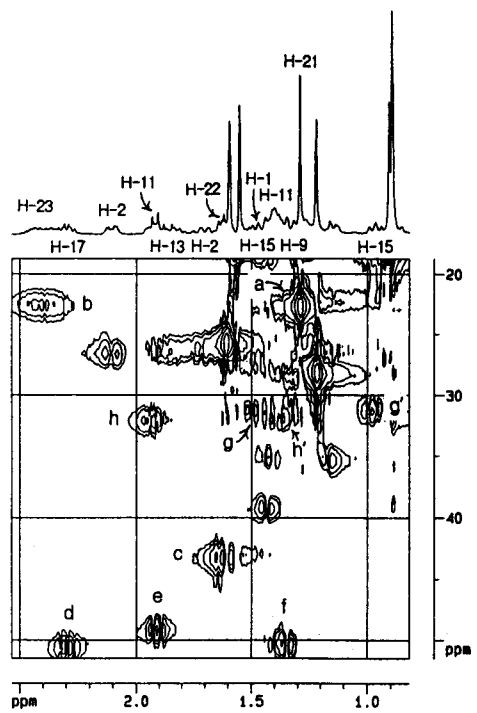


Fig. 6. HMOC Spectrum of (20R)-ginsenoside Rh₂ (2).

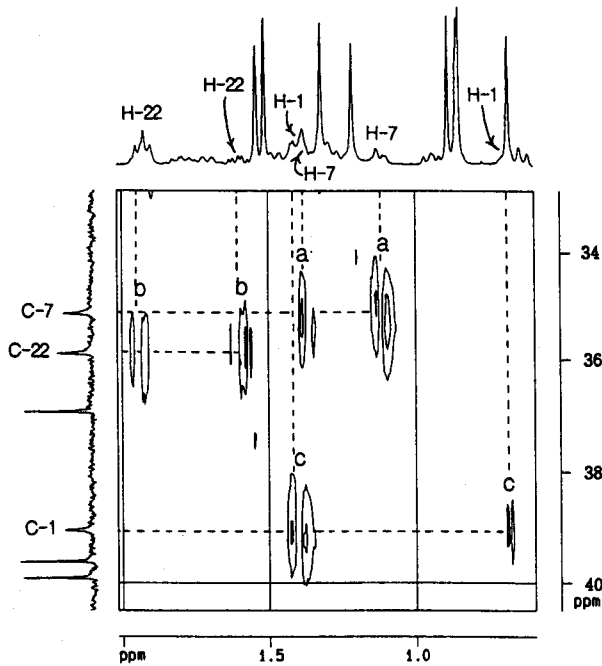


Fig. 5-2. HMOC Spectrum of (20S)-ginsenoside Rh₂(1).

mical shift가 서로 다른 것을 알 수 있다. 가장 고자장 영역에서 서로 근접하여 관측되고 있는 C-18, C-29 및 C-19 signal은 0.85, 0.69 및 0.89 ppm에서 관측된 H-18, H-29 및 H-19 signals을 이용하여 Fig. 5-1의 HMOC spectrum상의 peak a, b 및 c로 부터 각각 동정하였다. C-2 methylene과 C-21 methyl signal은 chemical shift 값의 차이가 아주 작아 HMOC로는 구별이 어려웠으나, DEPT 측정의 의해 동정할 수 있었으며, C-7, C-22 및 C-1 me-

thylene signal들은 HMOC(Fig. 5-2) spectrum의 peak a 및 a' (C-7), peak b 및 b' (C-22), peak c 및 c' (C-1)로부터 각각 판명되었다. 4급 탄소의 경우는 산소가 결합하고 있는 C-20이나, olefinic 탄소인 C-25들은 상대적으로 저자장에서 관측이 되므로 용이하게 판별이 가능하나, 그외의 4개의 4급탄소는 HMOC로는 동정할 수 없어서 HMBC를 측정하였다. C-10은 HMBC spectrum (Fig. 4)상의 peak g(H-1/C-10)로부터, C-4는 peak h(H-28/C-4) 및 peak i(H-29/C-4)로부터, C-8은 peak j(H-18/C-8), C-14는 peak k(H-30/C-14)로부터 각각 동정할 수 있었다. 이상의 결과로부터 (20S)-ginsenoside Rh₂ (1)의 ¹³C-NMR에 있어서 모든 탄소에 대하여 chemical shift가 Table 2와 같이 동정되었다. Ginsenoside Rh₂ (1)의 ¹³C-NMR의 chemical shift를 그 비당부인 (20S)-protopanaxadiol의 chemical shift값¹¹⁾과 비교해 보면 대부분의 signal에 있어서 큰 차이가 없었으나, glycosidation 효과¹⁰⁾에 의해 C-3가 10.74 ppm 저자장으로, C-2가 1.47 ppm 고자장으로 이동하여 관측된 것을 알 수 있다.

한편, (20R)-ginsenoside Rh₂(2)를 (20S)-ginsenoside Rh₂(1)의 NMR data와 비교해 보면, C-20 주변의 입체적 형태가 변한 것을 알 수 있다. C 환과 D 환의 경우는 환구조의 입체적 장애때문에 그다지 큰 변화를 보이지 않았지만, C-20에서 C-27까지의 사슬구조의 경우는 변화를 보였다.

(20R)-ginsenoside Rh₂(2)의 ¹H-NMR(400 MHz, d₅-Py.)에 있어서의 대부분의 signal들은 ¹H-¹H COSY를 소상히 검토하여 동정하였고, 당부 유래의 signal들은 HMOC를 이용하여 판별하였으며, 비당부에 있어서 겹쳐서 관측

Table 1. ¹H-NMR of (20*S*)-(1) and (20*R*)-ginsenoside Rh₂ (2) (400 MHz, d₅-Py.)

NO of H	(20 <i>S</i>)-ginsenoside Rh ₂ (1)	(20 <i>R</i>)-ginsenoside Rh ₂ (2)
1	0.70(1H)* 1.41(1H)*	0.67(1H)* 1.39(1H)*
2	1.70(1H, m) 2.11(1H, m)	1.70(1H, m) 2.10(1H, m)
3	3.27(1H, dd, J=4.5, 11.5)	3.27(1H, dd, J=4.2, 12.2)
5	0.63(1H, dd, J=2.0, 11.3)	0.64(1H, dd, J=2.0, 11.1)
6	1.27(1H, m) 1.42(1H, m)	1.28(1H, m) 1.38(1H, m)
7	1.12(1H, ddd, J=2.8, 2.8, 7.4) 1.40(1H)*	1.14(1H, ddd, J=2.5, 2.5, 8.5) 1.43(1H)*
9	1.36(1H)*	1.36(1H)*
11	1.43(1H)* 1.90(1H)*	1.37(1H)* 1.93(1H)*
12	3.82(1H)*	3.83(1H, ddd, J=5.1, 9.9, 9.9)
13	1.92(1H)*	1.91(1H)*
15	0.94(1H, ddd, J=2.5, 10.0, 10.0) 1.47(1H)*	0.96(1H, ddd, J=2.4, 10.1, 10.1) 1.48(1H)*
16	1.33(1H, m) 1.79(1H, m)	1.23(1H, m) 1.83(1H, m)
17	2.25(1H, ddd, J=7.4, 10.6, 10.6)	2.29(1H)*
18	0.85(3H, s)	0.91(3H, s)
19	0.89(3H, s)	0.89(3H, s)
21	1.32(3H, s)	1.29(3H, s)
22	1.59(1H, ddd, J=4.8, 12.6, 12.6) 1.95(1H)*	1.62(1H)* 1.64(1H)*
23	2.19(1H)* 2.49(1H)*	2.35(1H, m) 2.42(1H, m)
24	5.21(1H, dd, J=7.0, 7.0)	5.22(1H, dd, J=6.8, 6.8)
26	1.54(3H, s)	1.60(3H, s)
27	1.51(3H, s)	1.55(3H, s)
28	1.22(3H, s)	1.22(3H, s)
29	0.69(3H, s)	0.71(3H, s)
30	0.86(3H, s)	0.89(3H, s)
1'	4.85(1H, d, J=7.7)	4.85(1H, d, J=7.7)
2'	3.95(1H, dd, J=7.7, 8.5)	3.94(1H, dd, J=7.7, 8.5)
3'	4.17(1H, dd, J=8.5, 9.0)	4.16(1H, dd, J=8.5, 8.8)
4'	4.12(1H, dd, J=9.0, 9.5)	4.11(1H, dd, J=7.9, 8.8)
5'	3.92(1H, ddd, J=3.2, 5.5, 9.5)	3.92(1H, ddd, J=1.3, 5.4, 7.9)
6'	4.31(1H, dd, J=5.5, 11.3) 4.50(1H, dd, J=3.2, 11.3)	4.30(1H, dd, J=5.4, 11.2) 4.49(1H, dd, J=1.3, 11.2)

*Coupling patterns are not assignable.

되는 몇개의 signal들과 singlet으로 관측되는 8개의 methyl signal들은 NOESY와 HMBC를 이용하여 동정하였다. (20*S*)-ginsenoside Rh₂(1)의 ¹H-NMR과 비교해 보면 대부분이 유사하였으나, C-20 주위의 signal들은 차이를 보였다. 즉, 화합물 1의 경우 22번과 23번 methylene의 각 2개의 수소 signal이 H-22의 경우 1.59 ppm과 1.95 ppm, 그리고, H-23의 경우 2.19 ppm과 2.49 ppm에서 관측이 되어, geminal 위치의 수소들끼리의 chemical shift값의 차가 0.3 ppm 이상으로 비교적 컸으나, 화합물 2의 경우 H-22 methylene의 두개의 수소 signal이 1.63 ppm 부근에서, H-23 methylene의 두개의 수소 signal이 2.19 ppm 부근에서 함께 관측이 되어, geminal 수소간에 chemical shift값의 차이가 아주 작았다. 또한 화합물 2의

Table 2. ¹³C-NMR of (20*S*)-(1) and (20*R*)-ginsenoside Rh₂ (2) (100 MHz, d₅-Py.)

NO of C	(20 <i>S</i>)-ginsenoside Rh ₂ (1)		(20 <i>R</i>)-ginsenoside Rh ₂ (2)	
	Kitagawa ⁸⁾ (d ₅ -Py.)	This study	Morita ¹⁾ (d ₅ -Py.)	This study
1	39.4	39.03	39.12	39.05
2	27.3	26.77	26.70	26.64
3	88.9	88.68	88.77	88.69
4	40.3	39.61	39.68	39.60
5	56.7	56.26	56.36	56.28
6	18.7	18.36	18.46	18.39
7	36.0	35.06	35.16	35.09
8	37.2	39.92	40.02	39.94
9	50.7	50.29	50.38	50.30
10	39.8	36.88	36.94	36.88
11	32.2	31.98	32.15	32.08
12	71.1	70.91	70.85	70.78
13	48.8	48.47	49.19	49.11
14	51.9	51.63	51.69	51.69
15	31.5	31.26	31.42	31.35
16	26.8	26.65	26.62	26.56
17	54.8	54.74	50.62	50.53
18	16.8	15.74	16.77	16.72
19	16.4	16.73	15.82	15.76
20	73.2	72.87	72.96	72.89
21	27.0	27.00	22.75	22.70
22	35.4	35.80	43.24	43.17
23	23.1	22.92	22.95	22.53
24	126.4	126.25	126.05	125.97
25	130.7	130.69	130.76	130.70
26	25.7	25.77	25.62	25.78
27	17.7	17.62	17.69	17.64
28	28.3	28.08	28.13	28.07
29	16.0	16.30	16.37	16.32
30	17.3	16.94	17.31	17.25
1'	106.7	106.93	106.94	106.88
2'	75.9	75.73	75.76	75.69
3'	78.7	78.70	78.72	78.65
4'	72.2	71.76	71.65	71.76
5'	78.0	78.35	78.34	78.28
6'	63.3	62.98	63.05	62.98

8개의 singlet methyl signal 중 5개의 signal이 모두 화합물 1에 비해 약 0.02 ppm에서 0.06 ppm까지 저자장으로 이동되어 관측이 되었고, 2개의 signal은 변화를 보이지 않았으나, 유독 21번의 methyl기 만은 0.03 ppm 고자장으로 이동되어 관측된 것을 알 수 있다.

(20*R*)-protopanaxadiol (2)의 ¹³C-NMR (100 MHz, d₅-Py.)에 있어서의 chemical shift값도 (20*S*)-protopanaxadiol (1)과 거의 유사하였으나, 다만 C-20의 입체구조가 변함에 따라 주위에 위치한 C-17, C-21, C-22의 값이 크게 변하게 되는데, HMQC(Fig. 6)를 이용하여, 각각을 동정하였다. C-21은 HMQC(Fig. 6)의 peak a로부터 동정하였고, 이와 근접하여 관측되는 C-23은 peak b로부터 동정하였다. 이때 두 signal은 chemical shift값의 차이가 0.18 ppm 밖에 나지 않아 HMQC로부터는 확실히 동정하기 어려웠으나, DEPT에 의해 구별할 수 있었다. 또한 C-22는 peak c로부터 동정하였고, C-17 및 그와

유사한 chemical shift 값을 보이는 C-13과 C-9는 각각 peak d, peak e 및 peak f로 부터 동정하였다. 또한 C-15와 C-11의 methylene 탄소는 peak g, g' 및 peak h, h'으로 부터 각각 동정하였다. 위와 같이하여 동정된 ¹H- 및 ¹³C-NMR의 data를 Table 1과 2에 정리하였다.

인삼의 ginsenoside Rh 계열의 사포닌들은 항암과 관련하여 여러가지 유용한 약리활성이 보고되어 있다. 이번에 (20S)-ginsenoside Rh₂(**1**)와 입체 이성체인 (20R)-ginsenoside Rh₂(**2**)의 NMR 자료를 완전히 동정함으로써 추후 인삼 사포닌의 화학구조와 관련된 연구의 기틀을 마련할 수 있었고, 뿐만 아니라 ginsenoside Rh 계열의 화합물에 있어서의 구조와 약리효능 상관에 관한 연구에 기여를 할 것으로 기대 된다.

감사의 말

저자들은 본 연구를 수행하는데 있어서 NMR을 측정하여 주신 한국인삼연초연구원 분석부의 이운철 선임연구원께 감사드립니다.

참고 문헌

- Morita, T. (1986) Chemical Studies on Panax Genus Plants Grown in Asia. *Hiroshima Univ. Doctoral Thesis*, 6-7.
- Shibata, S., O. Tanaka, T. Ando, M. Sado, S. Tsushima and T. Ohsawa (1966) Chemical studies on the oriental plant drugs XIV. Protopanaxadiol, a genuine saponin of ginseng roots (1). *Chem. Pharm. Bull.* 14, 595-601.
- Kitagawa, I. (1984) Chemical studies on crude drug processing-red ginseng and white ginseng. *4th Int'l Ginseng Symp.* 159-168.
- Tode, T., Y. Kikuchi, J. Hirata, T. Kita, E. Imaizumi and I. Nagata (1994) Inhibitory effects by oral administration of ginseng saponin on human ovarian cancer cell growth in nude mice. *Int'l Ginseng Conference*.
- a) Odashima, S., T. Odha, H. Kohno, T. Matsuda, I. Kitagawa, H. Abe and S. Arichi (1985) Control of phenotypic expression of cultured B16 melanoma cells by plant glycosides. *Cancer Research* 45, 2781-2784. b) Ota, T., K. Fujikawayamamoto, Z. Zong, M. Yamazaki, S. Odashima, I. Kitagawa, H. Abe and S. Arichi (1987) Plant-glycoside modulation of cell surface related to control of differentiation in cultured B16 melanoma cells. *Cancer Research* 47, 3863-3867.
- Lee, H. Y., S. I. Kim, S. K. Lee, H. Y. Chung and K. W. Kim (1993) Differentiation mechanism of ginsenoside in cultured murine F9 teratocarcinoma stem cells. *Proc. 6th Int'l Ginseng Symp.* 127-131.
- 김신일, 박종대, 백남인, 이유희, 정소영 (1994) Ginsenoside의 합성 및 분리 기술개발, 한국인삼연초연구원 인삼 연구보고서 (제품분야), 인쇄중.
- Kitagawa, I., M. Yoshikawa, M. Yoshihara, T. Hayashi and T. Taniyama (1983) Chemical studies on crude drug procession. *Yakugaku Zasshi* 103, 612-619.
- Kim, S. I., N. -I. Baek, D. S. Kim, Y. H. Lee, K. S. Kang and J. D. Park (1991) Preparation of a 20(R)-ginsenoside Rh₂ and the 20(S)-epimer from protopanaxadiol saponins of *Panax ginseng* C.A. Meyer. *Yakhak Hoeji* 35, 432-437.
- Seo, S., T. Yutaka, T. Kazuo and Y. Yoshimura (1978) Determination of the absolute configuration of a secondary hydroxy group in a chiral secondary alcohol using glycosidation shifts in ¹³C-NMR Spectroscopy. *J.A.C.S.* 100, 3331-3339.
- Kim, S. I., J. D. Park, Y. H. Lee, G. Y. Nam and N. -I. Baek (1991) Preparation of 20(R)- and 20(S)-ginsenoside Rh₁ from ginsenoside Re. *Korean J. Ginseng Sci.* 3, 188-191.

Complete Assignment of ¹H- and ¹³C-NMR Signals for (20S)- and (20R)-ginsenoside Rh₂ by 2D-NMR Techniques

Nam-In Baek^{1*}, Dong Seon Kim², You Hui Lee¹, Jong Dae Park¹, So Young Jeong¹, Chun Bae Lee² and Shin Il Kim¹ (¹Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejeon 305-345, Korea, ²Department of Biochemistry, College of Natural Sciences, Chung Nam National University, Taejeon 305-764, Korea)

Abstract: (20S)- and (20R)-Ginsenoside Rh₂ were prepared from crude ginseng saponin by chemical treatments. The ¹H- and ¹³C-NMR signals of these compounds were fully assigned by various NMR techniques such as DEPT, ¹H-¹H COSY, HMQC, HMBC and NOESY.

*Corresponding author