

굴피나무 수피의 플라보노이드 화합물

이재환, 권용수, 김창민*

강원대학교 약학대학

Flavonoids from the Stem Bark of *Platycarya strobilacea*

Jae Hwan Lee, Yong Soo Kwon and Chang Min Kim*

College of Pharmacy, Kangwon National University, Chun Cheon, 200-701, Korea

Abstract – Seven flavonoids were isolated from the BuOH extract of the stem bark of *Platycarya strobilacea* (Juglandaceae). On the basis of spectroscopic evidences, the structures of these compounds were established as quercetin, 3', 4', 5', 5, 6, 7-hexahydroxyflavone, morin, myricetin, myricitrin, quercitrin and afzelin, respectively

Key words – *Platycarya strobilacea*: Juglandaceae: quercetin: 3', 4', 5', 5, 6, 7-hexahydroxyflavone: morin: myricetin: myricitrin: quercitrin: afzelin.

굴피나무 *Platycarya strobilacea*는 Juglandaceae에 속하는 낙엽활엽의 소교목으로 그 근피는 소염제, 지사제로 쓰여왔고, 그 잎은 응, 저, 절, 창 등의 치료에 쓰여왔다.¹⁾ 이 식물의 성분에 대하여는 최근 김²⁾ 등이 앞으로부터 5-hydroxy-2-methoxy-1,4-naphthoquinone, ursolic acid, gallic acid, 4,8-dihydroxynaphthalene 1-O-β-D-glucoside, eriodictyol, quercetin 3-O(2'-O-galloyl)-β-D-galactoside, quercetin 3-O-α-L-rhamnoside, myricetin 3-O-rhamnoside를 분리하여 그 항암활성을 검색한 보고가 있으나 수피의 성분에 관한 연구는 아직 찾아보지 못하였다. 이에 저자 등이 이 식물의 수피를 대상으로 그 화학적인 조성에 대한 기초자료를 제시코자 본 연구에 착수하였다. 그 결과 BuOH층에서 quercetin, 3', 4', 5', 5, 6, 7-hexahydroxyflavone, morin, myricetin, myricitrin, quercitrin 및 afzelin을 분리구명 하였기에 보고한다.

재료 및 방법

*교신저자 : Fax 0361-55-7865

실험재료 – 실험에 사용한 굴피나무(*Platycarya strobilacea*)의 수피는 1995년 8월 중순 대전광역시 유성구에서 채집, 사용하였으며 표본은 강원대학교 약학대학 생약학교실에 보관중이다.

기기-용점은 Fisher-Johns의 melting point apparatus를 사용하였으며 온도는 보정하지 않았다. Infrared spectrum은 Bio-Rad FTS-7 spectrophotometer를 사용하여 KBr disc 법으로 측정하였고, UV spectrum은 Hitachi U-2000 spectrophotometer를 사용하였다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR은 Varian Gemini-200을 이용하여 측정하였다. Lobar column은 Merck의 Lobar Lichroprep RP-18 size B를 사용하였다.

시약 – 각 분획의 추출용매 및 칼람 크로마토그래피용 용매는 공업용 용매를 재증류하여 사용하였다. TLC 전개용매 및 기타 시약은 일급 및 특급을 사용하였고, TLC plate는 Merck의 precoated Kieselgel 60F₂₅₄, RP-18 F_{254s}를 사용하였으며, TLC plate의 발색시약으로는 20% H₂SO₄를 사용하였다. 칼람 크로마토그래피의 충전제는 Merck의 Kieselgel 60(No. 7734, 9385) 및 Pharmacia Biotech의 Sephadex LH-20을 사용하였다.

추출 및 분리 - 음건하여 세절한 수피에 MeOH을 가지고 70°C의 수욕상에서 4시간씩 3회 반복 추출하여 메탄올 농축물을 얻었으며, 이 메탄올 농축물을 물에 분산하여 hexane, CHCl₃, EtOAc 및 BuOH 순으로 추출 분획하여 BuOH 가용분획(23.19 g)을 얻었다.

얻어진 BuOH 가용분획을 실리카겔을 충전제로 EtOAc(100)에서 EtOAc-MeOH(1:1)까지 step-wise 칼럼 크로마토그래피를 행하여 3개의 분획으로 나누었다. 이 중 Fr. 1에 대해 실리카겔을 충전제로 CHCl₃-MeOH(6:1)에서 CHCl₃-MeOH(4:1)까지 linear gradient 칼럼 크로마토그래피를 행하여 화합물 1과 2를 얻었다. Fr. 2에 대해 실리카겔을 충전제로 EtOAc(100)에서 EtOAc-MeOH-Water(10:1:0.5)까지 linear gradient 칼럼 크로마토그래피를 행하여 화합물 3과 4를 얻었다. Fr. 3에 대해서는 MeOH-Water(40:60)의 용매로 ODS 칼럼 크로마토그래피를 행하여 화합물 5, 6 및 7을 분리하였다.

화합물 1 - MP: 313~314°C: UV λ_{\max} (MeOH) nm(log ϵ): 256(2.33), 372.5(2.31), UV λ_{\max} (MeOH+NaOH) nm(log ϵ): 243(2.30), 330(2.53), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc) nm(log ϵ): 256(2.28), 376.5(2.29), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) nm(log ϵ): 259.5(2.41), 386(2.41), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃) nm(log ϵ): 269.5(2.39), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃+HCl) nm(log ϵ): 266(2.38), IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3446(-OH), 1666(C=O), 1518, 1496 (aromatic C=C): ¹H-NMR(200 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 6.18(1H, s, H-6), 6.41(1H, s, H-8), 6.89(1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5'), 7.54(H, d, *J*=8.5 Hz, H-6'), 7.68(1H, s, H-2'): ¹³C-NMR(50 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 93.19(C-8), 98.03(C-6), 102.85(C-10), 114.91(C-2'), 115.48(C-5'), 119.85(C-6'), 121.83(C-1'), 135.64(C-3), 144.97(C-3'), 146.70(C-4'), 147.62(C-2), 156.06(C-5), 160.69(C-9), 163.84(C-7), 175.80(C-4).

화합물 2 - MP: >340°C: UV λ_{\max} (MeOH) nm(log ϵ): 254(2.34), 375(2.42), UV λ_{\max} (MeOH+NaOH) nm(log ϵ): 284(2.31), 319(2.24), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc) nm(log ϵ): 254(2.53), 376(2.58), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) nm(log ϵ): 256(2.57), 390.5(2.64), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃) nm

(log ϵ): 270(2.58), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃+HCl) nm(log ϵ): 266.5(2.61), IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3407(-OH), 1635(C=O), 1569, 1511, 1493, 1443 (aromatic C=C): ¹H-NMR(200 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 6.16(1H, s, H-8), 6.35(1H, s, H-3), 7.23(2H, s, H-2', H-6'): ¹³C-NMR(50 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 93.05(C-8), 98.01(C-3), 102.83(C-10), 107.02(C-2' and C-6'), 120.66(C-1'), 135.79(C-6), 145.65(C-3' and C-5'), 146.76(C-4'), 156.01(C-7), 160.68(C-5, C-9), 163.83(C-2), 175.74(C-4).

화합물 3 - MP: 303~304°C: UV λ_{\max} (MeOH) nm(log ϵ): 256(2.17), 350(2.02), UV λ_{\max} (MeOH+NaOH) nm(log ϵ): 271.5(1.77), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc) nm(log ϵ): 265(2.12), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) nm(log ϵ): 260(2.17), 368(1.91), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃) nm(log ϵ): 274.5(2.01), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃+HCl) nm(log ϵ): 270.5(1.86), IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3403(-OH), 1635(C=O), 1514, 1434, 1271(aromatic C=C): ¹H-NMR(200 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 6.18(1H, d, *J*=1.8 Hz, H-8), 6.37(1H, d, *J*=1.8 Hz, H-6), 6.82(1H, d, *J*=8.26 Hz, H-2'), 7.22(1H, dd, *J*=8.26 Hz and *J*=2.1 Hz, H-3'), 7.31(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-5'): ¹³C-NMR(50 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 93.53(C-8), 98.66(C-6), 101.67(C-3'), 103.79(C-10), 115.48(C-5'), 120.58(C-1'), 120.99(C-6'), 134.07(C-3), 145.16(C-2), 148.43(C-4'), 156.42(C-9), 157.17(C-2'), 161.23(C-5), 164.57(C-7), 177.65(C-4).

화합물 4 - MP: 356~360°C: UV λ_{\max} (MeOH) nm(log ϵ): 254(2.00), 376(1.78), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc) nm(log ϵ): 254(1.61), 376.5(1.75), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) nm(log ϵ): 257(1.22), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃) nm(log ϵ): 269.5(1.83), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃+HCl) nm(log ϵ): 266.5(1.54), IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3446(-OH), 1666(C=O), 1518, 1496(aromatic C=C): ¹H-NMR(200 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 6.17(1H, d, *J*=1.9 Hz, H-8), 6.36(1H, d, *J*=1.9 Hz, H-6), 7.23(2H, s, H-2' and H-6'): ¹³C-NMR(50 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 93.2(C-8), 98.5(C-6),

103.1(10), 107.33(C-2'), 107.69(C-6'), 121.01(C-1'), 136.02(C-4'), 136.2(C-3), 145.1(C-3', C-5'), 146.8(C-2), 156.22(C-9), 160.83(C-5), 164.17(C-7), 177.24(C-4).

화합물 5 - MP: 194~197°C: UV λ_{\max} (MeOH) nm(log ϵ): 256.5(2.56), 354.5(2.50), UV λ_{\max} (MeOH+NaOH) nm(log ϵ): 257(2.57), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc) nm(log ϵ): 262.5(2.55), 355.5(2.49), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) nm(log ϵ): 258(2.60), 374(2.54), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃) nm(log ϵ): 269.5(2.66), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃+HCl) nm(log ϵ): 272(2.60), IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3403(-OH), 1635(C=O), 1583, 1514, 1434 (aromatic C=C): ¹H-NMR(200 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 6.35(1H, d, *J*=0.4 Hz, H-8), 6.19(1H, d, *J*=1.6 Hz, H-6), 6.88(2H, s, H-2', H-6'): ¹³C-NMR(50 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 17.29(C-6''), 69.85(C-5''), 70.21(C-2''), 70.39(C-3''), 71.10(C-4''), 93.39(C-8), 98.55(C-6), 101.82(C-1''), 103.91(C-10), 107.78(C-2', C-6'), 119.50(C-1'), 134.20(C-3), 136.39(C-4'), 145.71(C-3', C-5'), 156.37(C-2), 157.45(C-9), 161.28(C-5), 164.17(C-7), 177.77(C-4).

화합물 6 - MP: 182~185°C: UV λ_{\max} (MeOH) nm(log ϵ): 255.5(2.60), 350.5(2.37), UV λ_{\max} (MeOH+NaOH) nm(log ϵ): 270(2.72), 395.5(2.54), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc) nm(log ϵ): 256.5(2.58), 352.5(2.35), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) nm(log ϵ): 259(2.71), 364(2.42), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃) nm(log ϵ): 267(2.63), 380.5(2.32), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃+HCl) nm(log ϵ): 269.5(2.64), IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3373(-OH), 1623(C=O), 1515(aromatic C=C): ¹H-NMR(200 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 6.20(1H, d, *J*=1.92 Hz, H-6), 6.38(1H, d, *J*=1.9 Hz, H-8), 6.86(1H, d, *J*=8.14 Hz, H-5'), 7.23(1H, dd, *J*=8.32 Hz and *J*=1.92 Hz, H-6'), 7.26(1H, d, *J*=1.98 Hz, H-2'): ¹³C-NMR(50 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 17.26(C-6''), 69.89(C-5''), 70.19(C-2''), 70.42(C-3''), 71.01(C-4''), 93.51(C-8), 98.59(C-6), 101.71(C-1''), 103.92(C-10), 115.36(C-2'), 115.54(C-5'), 120.63(C-6'), 121.02(C-1'), 134.13(C-3),

145.15(C-3'), 148.40(C-4'), 156.41(C-2), 157.24(C-9), 161.26(C-5), 164.27(C-7), 177.72(C-4).

화합물 7 - MP: 184~185°C: UV λ_{\max} (MeOH) nm(log ϵ): 264.5(2.78), 345(2.62), UV λ_{\max} (MeOH+NaOH) nm(log ϵ): 273(2.82), 389.5(2.81), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc) nm(log ϵ): 266(2.79), 347.5(2.60), UV λ_{\max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) nm(log ϵ): 264.5(2.79), 346(2.62), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃) nm(log ϵ): 271.5(2.75), 346(2.62), UV λ_{\max} (MeOH+AlCl₃+HCl) nm(log ϵ): 274(2.77), 344(2.61), IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3409(-OH), 1637(C=O), 1567, 1513(aromatic C=C): ¹H-NMR(200 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 6.20(1H, d, *J*=1.98 Hz, H-8), 6.41(1H, d, *J*=1.98 Hz, H-6), 6.90(2H, d, *J*=8.76 Hz, H-3' and H-5'), 7.74(2H, d, *J*=8.64 Hz, H-2' and H-6'): ¹³C-NMR(50 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 17.22(C-6''), 69.88(C-5''), 70.11(C-2''), 70.46(C-3''), 70.91(C-4''), 93.61(C-8), 101.63(C-6 and C-1''), 103.98(C-10), 115.28(C-3', C-5'), 120.38(C-1'), 130.53(C-2', C-6'), 134.09(C-3), 156.44(C-2), 157.21(C-9), 159.95(C-4'), 161.21(C-5), 164.21(C-7), 177.69(C-4).

결과 및 고찰

문헌³⁾과 비교한 결과 화합물 1은 quercetin으로 동정하였다.

화합물 2의 IR spectrum에서 3407 cm⁻¹에서 -OH, 1635 cm⁻¹에서 C=O, 1569, 1511, 1493, 1443 cm⁻¹에서 aromatic C=C가 존재함을 알 수 있었고, UV spectrum의 흡수대가 375 nm와 254 nm에서 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 flavone 계열⁴⁾임을 추측할 수 있었다.

¹H-NMR spectrum에서 6.16 ppm singlet은 H-8에 의한 것이며 7.23 ppm에서 나타나는 2 H에 해당하는 singlet은 H-2'과 H-6'에 의한 것이며 6.35 ppm에서 H-3에 의한 singlet이 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 flavone임을 알 수 있었다.

이상의 결과와 문헌⁵⁾를 비교하여 화합물 2를 3', 4', 5', 6, 7-hexahydroxyflavone으로 동정하였다.

문헌과 비교한 결과 화합물 3³⁾, 4³⁾, 5⁶⁾, 6⁶⁾은 각각 morin, myricetin, myricitrin, quercitrin으로 동정하였다.

화합물 7의 IR spectrum에서 3409 cm⁻¹에서 -OH, 1637 cm⁻¹에서 C=O, 1567, 1513 cm⁻¹에서 aromatic C=C가 존재함을 알 수 있었고, UV spectrum에서 band I과 band II에 의한 흡수대가 345 nm와 264.5 nm에서 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 flavone 계열⁴⁾임을 추측할 수 있었으며, shift reagent로 NaOAc, NaOAc와 H₃BO₃, AlCl₃ 등을 가하여 측정하여도 별다른 영향을 받지 않는 것으로 보아 이 화합물은 C-3의 OH가 치환되었음을 확인할 수 있었다.

¹H-NMR spectrum에서 6.20 ppm에서 나타나는 *J*=1.98 Hz의 doublet은 8번 proton이 6번 proton과 *meta* coupling 하여 나타난 것이며 6.41 ppm에서 나타나는 *J*=1.98 Hz의 doublet은 6번 proton이 8번 proton과 *meta* coupling 하여 나타난 것이다. 6.90 ppm에서 나타나는 2 H에 해당하는 *J*=8.76 Hz의 doublet은 H-3'와 H-5'에 기인한 것이며 7.74 ppm에서 나타나는 2 H에 해당하는 *J*=8.64 Hz의 doublet은 H-2'와 H-6'에 기인하여 나타난 것이다. ¹³C-NMR spectrum에서 당의 각 탄소의 signal이 17.22 ppm에서 C-6'', 69.88 ppm에서 C-5'', 70.11 ppm에서 C-2'', 70.46 ppm에서 C-3'', 70.91 ppm에서 C-4'', 101.63 ppm에서 C-1''이 각각 나타나는 것으로 보아 결합된 당은 rhamnose임을 알 수 있었다.

이상의 결과와 문헌⁷⁾을 비교하여 화합물 7을 3-O- α -L-rhamnopyranosyloxy-4', 5, 7-trihydroxyflavone 즉, afzelin으로 동정하였다.

으로 그 화학적인 조성에 대한 기초자료를 제시코자 연구에 착수하여 BuOH 층을 대상으로 각종 column chromatography를 실시하여 7종의 화합물을 분리하고, UV, ¹H 및 ¹³C-NMR, MS 등의 spectral data를 이용하여 화합물 1, 2, 3, 4, 5, 6 및 7의 구조를 밝혔으며, 그 구조는 각각 quercetin, 3', 4', 5', 5, 6, 7-hexahydroxyflavone, morin, myricetin, myricitrin, quercitrin 및 afzelin 이었다.

인용문헌

1. 육창수. (1990) 원색 한국 약용식물도감. 117. 아카데미서적, 서울.
2. 김양일, 이승호, 조태순. (1996) 굴피 나무 잎으로부터 항암활성을 갖는 천연물질의 분리. 생약학회지 27, 283-245.
3. Marby, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) The systematic identification of flavonoids, Springer-Verlag.
4. Voirin, B. (1983) UV spectral differentiation of 5-hydroxy- and 5-hydroxy-3-methoxyflavones with mono-(4'), di-(3',4') or tri-(3',4',5')-substituted B rings. *Phytochemistry* 22, 2107-2145.
5. Ashok V. V. and Newand B. M. (1986) Polyoxxygenated flavones from *Ageratum conyzoides*. *Phytochemistry* 25, 2625.
6. Ning Z., Hideaki O., Yoshinori I., Eiji H., Anki T. and Yoshio T. (1997) Three flavonol glycosides from leaves of *Myrsine seguinii*. *Phytochemistry* 46, 943.
7. Dulce H. S. S., Massayoshi Y. and Massuo J. K. (1997) Flavonoids from *Iryanthera sagotiana*. *Phytochemistry* 46, 579.

(1998년 9월 25일 접수)

결 론

굴피나무(*Platycarya strobilacea*) 수피를 대상