

굴피나무(*Platycarya strobilacea*) 수피의 Flavonol glycosides

이학주^{1*} · 이상극¹ · 최윤정² · 조현진¹ · 강하영¹ · 최돈하¹

¹국립산림과학원 화학미생물과, ²충북대학교 산림과학부

Extractives from the Bark of *Platycarya strobilacea*

Hak-Ju Lee^{1*}, Sang-Keug Lee¹, Yun-Jeong Choi², Hyun-Jin Jo¹,
Ha-Young Kang¹ and Don-Ha Choi¹

¹Div. Wood Chemistry & Microbiology, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

²School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

요 약: 굴피나무 수피를 채취하여 건조시킨 후 분말로 제조하여 95% EtOH로 추출하고 여기서 얻어진 EtOH 조추출물의 하나는 헥산(*n*-hexane), 디클로로메탄(CH₂Cl₂)으로, 또 하나는 석유에테르(petroleumether), 디에틸에테르(Et₂O) 및 에틸아세테이트(EtOAc)를 사용하여 순차적으로 분획하였다. 이중 디클로로메탄(CH₂Cl₂) 가용부(6.0 g)는 EtOH-CHCl₃ (7:3, v/v)를 용출용매로 한 Sephadex LH-20 칼럼(72.0×5.0 cm)을 사용한 칼럼크로마토그래피를 실시하였다. 또한 디에틸에테르(Et₂O) 가용부는 CHCl₃-MeOH (9:3, v/v)을 용출용매로 한 silica gel 칼럼(42.0×3.5 cm)을 사용하여 칼럼크로마토그래피를 실시하였다. 단리된 화합물들은 TLC로 확인한 후 ¹H-, ¹³C-NMR, HMBC 등의 스펙트럼을 사용하여 화학구조를 규명하였고 EI-MS로써 분자량을 측정하였다. 추출물로부터 3, 3', 4', 5, 7-pentahydroxyflavone (quercetin), 3, 3', 4', 5, 5', 7-hexahydroxyflavone (myricetin), flavonoids 배당체인 kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranoside (afzelin), quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside (quercitrin), myricetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside (myricitrin) 등을 단리할 수 있었다.

Abstract: The dried bark of *Platycarya strobilacea* were ground, extracted with 95% EtOH, concentrated, and one of EtOH extracts was fractionated with a series of *n*-hexane, dichloromethane and another was fractionated with a series of petroleumether, Et₂O, ethyl acetate on a separatory funnel. A portion of dichloromethane soluble was chromatographed on a Sephadex LH-20 column (72.0×5.0 cm) using EtOH-CHCl₃ (7:3, v/v) as eluent and A portion of Et₂O soluble was chromatographed on a silica gel column (42.0×3.5 cm) using CHCl₃-MeOH (9:3, v/v) as eluent. The isolated compounds were identified by TLC, ¹H-, ¹³C-NMR, HMBC and EI-MS. Two flavonoids and three flavonoid glycosides were isolated from the bark of *P. strobilacea*. The structures were determined to quercetin (compound 1), myricetin (compound 2) as flavonol compounds and afzelin (compound 3), quercitrin (compound 4), myricitrin (compound 5) as flavonol glycosides, respectively, on the basis of spectroscopic data.

Key words : *Platycarya strobilacea*, *Juglandaceae*, bark, quercetin, myricetin, afzelin, quercitrin, myricitrin

서론

굴피나무(*Platycarya strobilacea* S. et)는 가래나무과(*Juglandaceae*)에 속하는 낙엽교목으로 경기도 이남의 산지(山地), 특히 수성암(水成岩) 겉에서 많이 자라고 높이가 12 m, 지름 53 cm까지 자란다. 잎은 기수우상복엽(奇數羽狀複葉)이고 길이 15~30 cm로서 7~19개의 대가 없는 소엽(小葉)으로 되며 소엽은 타원상(圓狀) 피침형(披針形) 또는 난상(卵狀) 피침형(披針形)이다. 꽃은 5~6월에 피며 열

매는 9월에 익으며 예로부터 열매와 뿌리는 약용(藥用)으로 주로 이용하였다(이창복, 1985). 굴피나무에 대한 최근 연구에서는 김미경 등(1999)에 의한 아실코에이(Acyl-coA) 저해제 탐색과정에서 저해활성이 우수한 것으로 나타났으며 이 외에 최용화 등(2003)은 굴피나무 지상부로부터 5-hydroxy-2methoxy-1,4-naphthoquinone을 단리하여 항진균 활성물질임을 규명한 바 있다. 또한 김양일 등(1996)은 굴피나무 잎으로부터 항암활성 물질을 개발하기 위한 연구에서 몇 가지 flavonoid 배당체 등을 단리하여 인체 고형암세포에 대한 세포독성을 실험한 결과 어느 정도 활성이 있는 것을 밝혀냈으며 이재환 등(1998)은 굴피나무

*Corresponding author
E-mail: hakju99@hanmail.net

수피에서 몇 가지 flavonoid 화합물을 분리 하여 보고하였다. Tanaka 등(1997)은 굴피나무의 목부에서 몇 가지 ellagic acid 유도체와 diarylheptanoid 화합물을 분리하여 sapwood와 heartwood 중의 분포를 조사하여 보고하였으나 이 외에 굴피나무 수피의 성분분석에 관한 연구는 그리 많지 않은 실정이다.

따라서 본 연구는 굴피나무의 효율적 이용에 관한 연구의 하나로써 굴피나무 수피의 추출성분을 분리, 정제하고 NMR, EI-MS 등의 기기분석을 이용하여 화학구조를 규명하고자 하였으며 이러한 활성이 알려진 천연물들을 약리적 및 기능적으로 응용하기 위한 기초 자료를 얻기 위하여 수행하였다.

재료 및 방법

1. 공시재료

공시수종으로는 2000년 5월 경상남도 남해(금산)에서 채취한 직경 28 cm인 30년생 굴피나무를 박피하여 음건시킨 후, 분쇄기로 분쇄하여 추출시료로 사용하였다.

2. 추출 및 용매분획

굴피나무 수피 분말 10 kg을 95% EtOH을 사용하여 실온에서 72시간 동안 침적시켜 3회 추출하였다. EtOH 조 추출물의 하나는 헥산(*n*-hexane), 디클로로메탄(dichloromethane, CH₂Cl₂)으로, 또 하나는 석유에테르(petroleum ether), 디에틸에테르(Et₂O) 및 에틸아세테이트(EtOAc)를 사용하여 순차적으로 분획하였으며 헥산 가용부 15 g, 디클로로메탄 가용부 6 g, 석유에테르 가용부 20 g, 디에틸에테르 가용부 35 g, 에틸아세테이트 가용부 30 g을 얻을 수 있었다. 이중 CH₂Cl₂ 가용부를 EtOH-CHCl₃ (7:3, v/v)을 용출용매로 한 Sephadex LH-20 칼럼(72.0×5.0 cm)을 사용하여 15 ml씩 253개의 분취물을 얻었다. 또한 디에틸에테르(Et₂O) 가용부는 CHCl₃-MeOH(9:3, v/v)을 용출용매로 한 silica gel 칼럼(42.0×3.5 cm) 크로마토그래피 방법을 이용하여 150 ml씩 90개의 분취물로 나누었다. 이들 분취물들은 박층크로마토그래피(TLC; Silica gel 60 F₂₅₄, 전개용매; toluene-ethyl formate-formic acid = 5:4:1, v/v) 상에서 UV(254 nm) 및 50% H₂SO₄로 확인하여 전자의 CH₂Cl₂ 가용부로부터 7개(D-1~D-7), 그리고 후자의 Et₂O 가용부로부터 6개의 분획물(G-1~G-6)로 각각 나누었다.

3. 기기분석

단리 화합물들의 질량(MS) 스펙트럼은 JEOL JMS-600W, 핵자기공명(NMR) 스펙트럼은 일본총합연구소의 JEOL Alpha 500 및 기초과학지원연구원 서울분소의 Varian UI 500를 사용하여 측정하였다.

4. 각 성분의 분리

1) 화합물 1(quercetin)

굴피나무 수피 CH₂Cl₂ 가용부의 D-5 분획물(30 mg)로부터 생성된 물질을 여과하여 화합물 1(10 mg)을 분리 하였다.

EI-MS *m/z*: 302 (M⁺, base ion), 285, 273, 245, 229, 153, 137, 109. ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) : δ 6.18 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.39 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.88 (1H, *d*, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 7.63 (1H, *dd*, *J* = 2.2, 8.5 Hz, H-6'), 7.73 (1H, *d*, *J* = 2.2 Hz, H-2'). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) : δ 93.22 (*d*, C-8), 98.05 (*d*, C-6), 103.34 (*s*, C-10), 114.81 (*d*, C-2'), 115.04 (*d*, C-5'), 120.49 (*d*, C-6'), 122.96 (*s*, C-1'), 136.05 (*s*, C-3), 145.04 (*s*, C-3'), 146.81 (*s*, C-2), 147.59 (*s*, C-4'), 157.05 (*s*, C-9), 161.33 (*s*, C-5), 164.39 (*s*, C-7), 176.15 (*s*, C-4).

2) 화합물 2 (myricetin)

굴피나무 수피 CH₂Cl₂ 가용부의 D-6 분획물로부터 화합물 2 (7.8 mg)을 분리하였다. EI-MS *m/z* : 318 (M⁺, base ion), 289, 261, 245, 216, 153, 136, 69. ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) : δ 6.18 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.38 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz, H-8), 7.35 (2H, *s*, H-2',6'). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) : δ 93.17 (*d*, C-8), 98.02 (*d*, C-6), 103.30 (*s*, C-10), 107.32 (*d*, C-2', 6'), 121.90 (*s*, C-1'), 135.75 (*s*, C-4'), 136.18 (*s*, C-3), 145.54 (*s*, C-3', 5'), 146.81 (*s*, C-2), 157.01 (*s*, C-9), 161.31 (*s*, C-5), 164.40 (*s*, C-7), 176.10 (*s*, C-4).

3) 화합물 3 (afzelin)

굴피나무 수피 Et₂O 가용부의 G-3 분획물(5.07 g)을 MeOH를 용출용매로 한 Sephadex LH-20 칼럼(29.0×6.5 cm)으로 12 ml씩 분취하여 110개의 분취물을 얻었으며, UV검색에 의해 5개의 분획물(G-3-1~G-3-5)로 나누었다. 이중 G-3-3(1.81 g) 분획물을 EtOAc-MeOH-H₂O (30:0.5:5, v/v/v)를 용출용매로 한 silica gel 칼럼(46.0×3.5 cm) 크로마토그래피 방법을 사용하여 15 ml씩 분취 162개의 분취물로 나눈 후, UV검색 결과 5개의 분획물(G-3-3-1~G-3-3-5)을 얻었다. 다시 G-3-3-3 분획물로부터 prep. TLC (EtOAc-MeOH-H₂O = 4:1:5의 upper layer, v/v/v)로부터 화합물 3 (15 mg)을 분리 하였다.

EI-MS *m/z* : 286 (M⁺-142), 258, 229, 213, 184, 143, 121, 73. ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) : δ 0.90 (3H, *d*, *J* = 5.4 Hz, CH₃-6"), 3.30 (1H, *dd*, *J* = 1.2, 4.8 Hz, H-4"), 3.32 (1H, *dd*, *J* = 4.8, 7.9 Hz, H-5"), 3.70 (1H, *dd*, *J* = 3.7, 9.2 Hz, H-3"), 4.21 (1H, *t*, *J* = 1.8 Hz, H-2"), 5.36 (1H, *d*, *J* = 1.2 Hz, H-1"), 6.17 (1H, *d*, *J*

= 1.8 Hz, H-6), 6.34 (1H, *d*, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.92 (2H, *d*, *J* = 9.1 Hz, H-3', 5'), 7.75 (2H, *d*, *J* = 9.1 Hz, H-2', 6'). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) : δ 17.66 (*q*, C-6"), 71.93 (*d*, C-2"), 72.03 (*d*, C-5"), 72.13 (*d*, C-3"), 73.21 (*s*, C-4"), 95.06 (*d*, C-8), 100.27 (*d*, C-6), 103.51 (*s*, C-1"), 105.57 (*s*, C-10), 116.54 (*d*, C-3',5'), 122.66 (*s*, C-1'), 131.88 (*d*, C-2',6'), 136.14 (*s*, C-3), 158.68 (*s*, C-9), 159.14 (*s*, C-2), 161.62 (*s*, C-4'), 163.17 (*s*, C-5), 167.21 (*s*, C-7), 179.50 (*s*, C-4). HMBC correlations : H-8→C-6/C-7/C-9/C-10. H-6→C-5/C-7/C-8/C-10. H-2',6'→C-2/C-2'/C-6'/C-4', H-3',5'→C-1'/C-3'/C-4'/C-5'. H-1"→C-3/C-5". H-2"→C-3"/C-4", H-3"→C-4", H-4"→C-3"/C-5", H-5"→C-3"/C-4", H-6"→C-4"/C-5".

4) 화합물 4 (quercitrin)

굴피나무 수피 Et₂O 가용부의 G-3-3-2 분획물로부터 prep. TLC (EtOAc-MeOH-H₂O = 4:1:5의 upper layer, v/v/v)로부터 화합물 4 (5.2 mg)를 단리 하였다.

EI-MS *m/z* : 302 (M⁺-142, base ion), 285, 274, 245, 228, 199, 153, 137, 128, 113. ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) : δ 0.88 (3H, *d*, *J* = 6.1 Hz, CH₃-6"), 3.34 (1H, *d*, *J* = 9.7 Hz, H-4"), 3.36 (1H, *m*, H-5"), 3.70 (1H, *d*, *J* = 6.7 Hz, H-3"), 4.16 (1H, *s*, H-2"), 5.29 (1H, *s*, H-1"), 6.12 (1H, *s*, H-6), 6.29 (1H, *s*, H-8), 6.85 (1H, *d*, *J* = 7.93 Hz, H-5'), 7.25 (1H, *d*, *J* = 7.93 Hz, H-6'), 7.28(1H, *s*, H-2'). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) : δ 17.64 (*q*, C-6"), 71.90 (*d*, C-2"), 72.01 (*d*, C-5"), 72.11 (*d*, C-3"), 73.26 (*d*, C-4"), 94.99 (*d*, C-8), 100.21 (*d*, C-6), 103.51 (*s*, C-1"), 105.55 (*s*, C-10), 116.36 (*d*, C-5'), 116.91 (*d*, C-2'), 122.83 (*d*, C-6'), 122.98 (*s*, C-1'), 136.14 (*s*, C-3), 146.45 (*s*, C-3'), 149.86 (*s*, C-2), 158.61 (*s*, C-9), 159.17 (*s*, C-4'), 163.13 (*s*, C-5), 167.07 (*s*, C-7), 179.52 (*s*, C-4). HMBC correlations : H-8→C-6/C-7/C-9/C-10. H-6→C-5/C-7/C-8/C-10. H-2'→C-1'/C-2'/C-3'/C-4', H-5'→C-1'/C-3'/C-6'. H-6'→C-2/C-5', H-1"→C-3/C-5". H-2"→C-3"/C-4", H-3"→C-4", H-4"→C-3"/C-5", H-5"→C-3"/C-4", H-6"→C-4"/C-5".

5) 화합물 5 (myricitrin)

굴피나무 수피 Et₂O 가용부의 G-3-3-4 분획물로부터 prep. TLC (EtOAc-MeOH-H₂O = 4:1:5의 upper layer, v/v)로 화합물 5 (9.5 mg)를 단리 하였다.

EI-MS *m/z* : 318 (M⁺-142, base ion), 289, 261, 244, 219, 187, 153, 136, 108. ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) : δ 0.92 (3H, *d*, *J* = 6.1 Hz, CH₃-5), 3.26 (1H, *dd*, *J* = 1.2, 3.1 Hz, H-4"), 3.47 (1H, *m*, H-5"), 3.74 (1H,

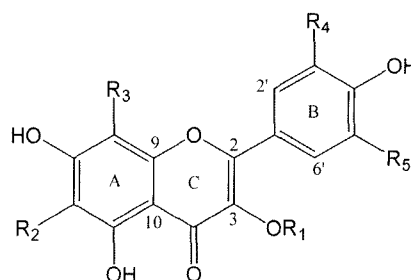
dd, *J* = 3.4, 9.5 Hz, H-3"), 4.18 (1H, *dd*, *J* = 1.8, 3.4 Hz, H-2"), 5.27 (1H, *d*, *J* = 1.8 Hz, H-1"), 6.16 (1H, *d*, *J* = 2.1 Hz, H-6), 6.32 (1H, *d*, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.90 (2H, *s*, H-2', 6'). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) : δ 17.66 (*q*, C-6"), 71.86 (*d*, C-2"), 72.03 (*d*, C-5"), 72.11 (*d*, C-3"), 73.33 (*d*, C-4"), 94.66 (*d*, C-8), 99.78 (*d*, C-6), 103.61 (*d*, C-1"), 105.87 (*s*, C-10), 109.57 (*d*, C-2',6'), 121.91 (*s*, C-1'), 136.30 (*s*, C-3), 137.88 (*s*, C-4'), 146.83 (*s*, C-3',5'), 158.49 (*s*, C-9), 159.43 (*s*, C-2), 163.20 (*s*, C-5), 165.83 (*s*, C-7), 179.67 (*s*, C-4). HMBC correlations : H-8→C-6/C-7/C-9/C-10. H-6→C-5/C-7/C-8/C-10. H-2'/6'→C-1'/C-2'/C-2'/C-3'/C-4'/C-5'/C-6', H-1"→C-3/C-5". H-2"→C-3"/C-4", H-3"→C-2"/C-4", H-4"→C-3"/C-5", H-5"→C-3"/C-4", H-6"→C-4"/C-5".

결과 및 고찰

1. 화합물 1 (quercetin)

굴피나무 수피 CH₂Cl₂ 가용부로부터 분리된 화합물 1의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 aromatic field의 signal이 관찰되는 영역인 δ 6.18 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz) 및 δ 6.39 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz)에서 phloroglucinol A환의 H-6과 H-8의 전형적인 *meta* coupling 하는 proton signal이 관찰되었으며 δ 7.73 (1H, *d*, *J* = 2.2 Hz), δ 6.88 (1H, *d*, *J* = 8.5 Hz), δ 7.63 (1H, *d*, *J* = 2.2, 8.5 Hz)에서 B환의 H-2', H-5', H-6'에 기인하는 signal로 H-5'는 이웃한 proton과 *meta*와 *ortho* coupling을 H-6'은 *ortho* coupling, H-2'는 *meta* coupling 하고 있음을 결합정수(*J*)로 확인하였다. 이러한 결과로 B환의 구조가 ABX system 구조를 갖고 있는 catechol 구조임을 확인 할 수 있었다.

또한, C환과 관련된 proton의 signal은 관찰되지 않아 flavonol계열 화합물로 추정할 수 있었으며 ¹³C-NMR 스펙



- Quercetin (1) : R₁=R₂=R₃=R₅=H, R₄=OH
 Myricetin (2) : R₁=R₂=R₃=H, R₄=R₅=OH
 Afzelin (3) : R₁=Rha, R₂=R₃=R₄=R₅=H
 Quercitrin (4) : R₁=Rha, R₂=R₃=R₄=H, R₅=OH
 Myricitrin (5) : R₁=Rha, R₂=R₃=H, R₄=R₅=H

Figure 1. Compounds isolated from the bark of *P. strobilacea*.

트럼 상에서 136.05 ppm과 146.81 ppm의 signal은 각각 C-3과 C-2로 flavonol 화합물의 특징이다. 147.59 ppm과 145.04 ppm은 B환의 C-4'와 C-3'로 hydroxyl group이 결합되어 있는 catechol 구조임을 알 수 있다. A환의 C-8과 C-6은 각각 93.22 ppm과 98.05 ppm에서 나타나며, hydroxyl group이 결합된 C-5, C-7과 C-9는 각각 161.33 ppm, 164.39 ppm과 157.05 ppm에서 나타남으로써 전형적인 phloroglucinol A환으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한 화합물 1의 EI-MS 스펙트럼에서 $[M]^+ m/z$ 302는 이 화합물의 분자량과 일치하였으며 이상의 결과와 문헌(Lee 등, 1997; 이재환 등, 1998; Chang 등, 2000)을 비교하여 화합물 1은 3, 3', 4', 5, 7-pentahydroxyflavone인 quercetin으로 구조를 구명하였다.

2. 화합물 2 (myricetin)

굴피나무 수피 CH_2Cl_2 가용부로부터 분리된 화합물 2의 1H -NMR 스펙트럼에서 B환은 H-3', H-4' 및 H-5'이 hydroxyl group이 치환되어 H-2'와 H-6'이 하나의 signal로 δ 7.35에서 나타났으며 2개의 수소에 대한 적분 값을 보여주고 있다. 또한 H-6과 H-8이 δ 6.18과 δ 6.38에서 $J = 2.0$ Hz로 *meta* coupling 하고 있는 flavonoid 화합물의 전형적인 phloroglucinol 구조를 나타내고 있다.

^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 13개의 carbon값이 관찰되었으며 carbonyl group의 C-4는 176.10 ppm에서 나타나고 있으며 이것은 flavanonol의 C-4보다 약 20.0 ppm 정도 upfield 되어 나타났다(Agrawal, 1989). C-2와 C-3은 146.81 ppm과 136.18 ppm에서 관찰되어 두 carbon이 서로 이중결합하고 있는 flavonol 화합물임을 알 수 있었다. 또한, B환은 C-3', C-4', C-5'에 hydroxyl group이 치환되어 있어 C-2', C-6'와 C-3', C-5'이 107.32 ppm과 145.54 ppm에서 단일 signal로 나타났다(Arot 등, 1996). EI-MS 스펙트럼에서 분자량 $[M]^+ m/z$ 318은 이 화합물의 분자량과 일치하였다. 이상의 기기분석 결과, 화합물 2는 pyrogallol B환과 phloroglucinol A환으로 구성되어 있는 3, 3', 4', 5, 5', 7-hexahydroxyflavone인 myricetin으로 동정하였다.

3. 화합물 3 (Afzelin)

굴피나무 수피 Et_2O 가용부로부터 분리된 화합물 3의 1H -NMR 스펙트럼에서 aromatic field에 나타나는 δ 6.17와 δ 6.34에서 phloroglucinol A환의 H-6 및 H-8의 전형적인 *meta* coupling ($J = 1.8$ Hz)이 관찰되었고, δ 6.92 (2H, *d*, $J = 9.1$ Hz) 및 δ 7.75 (2H, *d*, $J = 9.1$ Hz)에서 B환의 H-2', H-3', H-5', H-6'의 AA'BB' type이 관찰되어, aglycone은 kaempferol로 예측 할 수 있었다. 또한 aliphatic signal이 δ 3.30~ δ 4.21에서 관찰되었다. 또한

rhamnose의 1번 anomeric center의 입체배위는 δ 5.36에서 나타나는 anomeric proton의 coupling constant가 1.2 Hz인 것으로 입체적으로 aglycone과 α 결합하고 있음을 알 수 있었다(Harborne, 1994).

화합물 3의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 총 19개의 carbon signal이 관찰되었으며 131.88 ppm과 116.54 ppm에서 B환의 C-2', 6'와 C-3', 5'가 서로 대칭인 하나의 signal로 나타났다. 이것은 Harborne(1994), Bilia 등(1993)이 보고한 페놀 type의 B환의 data와 동일한 값을 나타내었다. 103.61 ppm에서 anomeric carbon이 나타나며 71.86 ppm, 72.03 ppm, 75.77 ppm, 72.11 ppm, 73.33 ppm의 signal은 rhamnose의 전형적인 값을 보여주고 있다. 따라서 kaempferol과 rhamnose에서 기인하는 carbon signal임을 확인 할 수 있었다. 또한, ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 김진규(2006)가 보고한 kaempferol과 비교하여 C-3이 1.38 ppm upfield되었으며 C-2는 10.72 ppm downfield되어 rhamnose가 C-3에 치환된 것을 알 수 있었다. Harborn과 Marbry(1982)는 flavonol의 C-3 위치에 당이 결합하면 C-3 signal은 약 2 ppm 정도 upfield되고 C-2 signal은 약 9.2 ppm 정도 downfield되어 나타난다고 보고한 바 있으며 화합물 3도 이러한 결과와 동일한 값을 나타내었다. 이러한 결과는 HMBC 스펙트럼에서도 각 carbon과 proton들의 교차피크를 통해서 정확한 결합위치를 확인할 수 있었다. EI-MS 스펙트럼에서 분자량 $[M]^+ m/z$ 286은 rhamnose의 분자량을 제외한 이 화합물의 aglycone인 kaempferol의 분자량과 일치하였다. 이상의 결과 화합물 3은 kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranoside인 afzelin으로 동정하였다.

4. 화합물 4 (quercitrin)

굴피나무 수피 Et_2O 가용부로부터 분리된 화합물 4의 1H -NMR 스펙트럼에서 δ 6.12와 δ 6.29의 피크들은 H-6과 H-8에 해당이 되며 δ 6.85의 signal은 H-5'으로서 doublet으로 나타났으며 J 값은 7.93 Hz로 H-6'과 *ortho* coupling 되었음을 알 수 있다. δ 7.25 doublet signal은 H-6'의 피크로서 H-5'와 *ortho* coupling, H-2'와 *meta* coupling되어 double doublet으로 보여야 하지만 피크가 잘 개열되지 않아 doublet으로만 나타나고 있으며 J 값은 7.93 Hz 였다. δ 7.28의 signal은 H-2'로 H-6'과 *meta* coupling되어 doublet으로 나타나야 하지만 역시 피크가 잘 개열되지 않아 singlet으로 나타나고 있다. δ 5.29는 anomeric proton의 signal로서 이 화합물에 결합된 rhamnose의 1번 proton이 α 형태를 갖고 있음을 알 수 있었으며 rhamnose의 H-2", 3", 4", 5"에 해당하는 proton은 δ 3.34~ δ 4.16에서 당의 특징적인 signal을 보여주고 있다. 특히, δ 0.88에서 rhamnose의 methyl group의 전형적인 signal이 나타나며 적분 값은 3개의 proton을 나타내고 있다. 이것은 HMBC

스펙트럼에서 carbon과 proton과의 교차피크를 통해서도 rhamnose의 1번이 quercetin의 3번 위치에 결합하고 있음을 알 수 있었다.

화합물 4의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 hydroxyl group이 결합한 C-5와 C-7은 163.13 ppm, 167.07 ppm으로 저장에서 나타나 전형적인 phloroglucinol A환으로 구성되어 있음을 알 수 있었다. C-3'와 C-4'의 signal이 각각 146.45 ppm과 159.17 ppm에서 나타남으로써 C-3', C-4'에는 hydroxyl group이 결합되어 있으며 116.91 ppm, 116.36 ppm, 122.83 ppm에서 각각 C-2', 5', 6'에 해당하는 signal이 나타나고 있다. 이것은 앞서 설명한 화합물 1과 aglycone이 동일한 구조를 갖고 있음을 나타낸다. 103.51 ppm의 signal은 rhamnose의 C-1"이며 나머지 C-2", 3", 4", 5"에 해당하는 signal이 각각 71.90 ppm, 72.21 ppm, 73.26 ppm, 72.01 ppm에서 나타나고 있고 rhamnose의 가장 큰 특징인 methyl group의 carbon이 17.64 ppm에서 전형적인 signal을 보이고 있다. 한편, C-2와 C-3은 149.86 ppm과 136.14 ppm에서 signal을 관찰할 수 있는데 C-2가 Agrawal(1989)이 보고한 quercetin 보다 10 ppm 정도 더 downfield된 것으로서 rhamnose의 C-3에 결합하고 있는 것을 알 수 있었으며 carbonyl group인 C-4는 인접한 C-2, 3이 이중결합이고 C-3에 결합된 당의 영향으로 downfield 되어 179.52 ppm에서 나타나는 것을 볼 수 있다(Jung 등, 1992). EI-MS 스펙트럼에서 분자량 $[M]^+$ m/z 302는 rhamnose의 분자량을 제외한 이 화합물의 aglycone인 quercetin의 분자량과 일치하였으며 이상의 결과 및 문헌(김양일 등, 1996; 박용양, 1996)과 비교하여 화합물 4는 quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside인 quercitrin으로 구조를 구명하였다.

5. 화합물 5 (myricitrin)

화합물 5의 ^1H -NMR 스펙트럼에서 보는 바와 같이 δ 6.16과 δ 6.32의 피크는 phloroglucinol A환의 H-6과 H-8에 해당되고 서로 meta coupling에 의해 $J_{\text{값}}$ 이 2.1 Hz인 doublet의 signal로 나타났으며 δ 6.90의 단일 signal은 B환의 C-3', C-4', C-5'에 hydroxyl group이 결합되어 있는 형태로 H-2'와 H-6'가 서로 대칭을 이루기 때문에 적분 값이 두 개의 수소를 나타내는 singlet으로 나타났다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 A환의 C-6과 C-8은 99.78 ppm과 94.66 ppm에서 특징적인 signal을 주고 있으며 hydroxyl group이 결합된 C-5와 C-7은 downfield되어 163.20 ppm과 165.83 ppm에서 나타나고 있다. 그리고 B환의 C-2', 6'과 C-3', 5'은 각각 109.57 ppm과 146.83 ppm에서 대칭되는 하나의 큰 signal을 주고 있으며 C-4'는 인접한 C-3', 5'의 수산기에 의해 페놀환의 C-4'보다 크게 upfield되어 137.88 ppm에서 나타나는 차이를 보이고 있다. HMBC 스

펙트럼에서 각각의 carbon에 결합한 proton의 교차피크를 확인하여 수산기 및 당의 결합위치를 확인할 수 있었다. 이상은 harbome과 Mabry(1982) 그리고 Agrawal(1989)이 보고한 화합물과도 동일하게 나타나고 있으며 Sakushima 등(1982)과 Seidel 등(2000)이 보고한 myricetin 배당체 화합물과도 일치함을 알 수 있었다. EI-MS 스펙트럼에서 분자량 $[M]^+$ m/z 318은 rhamnose의 분자량을 제외한 이 화합물의 aglycone인 myricetin의 분자량과 일치하였으며 이상의 결과, 화합물 5는 myricetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside인 myricitrin으로 구조를 구명하였다.

결론

굴피나무 수피의 EtOH 조추출물로부터 silica gel 및 Sephadex LH-20 칼럼크로마토그래피 방법 등을 이용하여 5종의 페놀성 물질을 분리하였으며, NMR, mass 등의 기기 분석에 의해 화학구조를 구명하였으며 분리된 화합물들은 flavonol인 3, 3', 4', 5, 7-pentahydroxyflavone(quercetin), 3, 3', 4', 5, 5', 7-hexahydroxyflavone(myricetin)과 flavonol 배당체인 kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranoside (Afzelin), quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside(quercitrin), myricetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside(myricitrin)임을 알 수 있었다.

인용문헌

1. 김미경, 권병목, 배기환, 최돈하, 이학주, 김홍은, 김영국. 1999. 천연자원으로부터 아실코에이 : 콜레스테롤아실 전달효소 저해제의 탐색. 한국생약학회지. 30(4): 384-396.
2. 김양일, 이승호, 조태순. 1996. 굴피나무 잎으로부터 항암활성을 갖는 천연물질의 분리. 생약학회지. 27(3): 238-245.
3. 김진규. 2006. 국내산 참나무속 수종의 수피와 잎의 추출성분 및 생리활성에 관한 연구. 강원대학교 박사학위논문.
4. 박용양. 1996. 신나무의 Phenolic 화합물에 관한 화학적 연구(1). 생약학회지. 27(3): 212-218.
5. 이인경, 윤봉식, 김종평, 정성현, 심규섭, 유익동. 1998. 유칼리나무의 수피로부터 분리한 항산화활성 물질. 생약학회지. 29(3): 163-168.
6. 이재환, 권요수, 김창민. 1998. 굴피나무 수피의 플라보노이드 화합물. 생약학회지. 29(4): 353-356.
7. 이창복. 1985. 대한식물도감. 향문사. pp. 265.
8. 최용화, 채상기, 김진호, 강상재, 백남인, 한재택. 2003. 굴피나무(Platycarya strobilacea) 지상부로부터 항진균성 활성물질 분리. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol. 46(3): 268-270.
9. Agrawal, P. K., 1989. Carbone-13 NMR of Flavonoids. Elsevier.
10. Arot, L.O.M., Midiwo, J.O. and Kraus, W. 1996. A fla-

- vonol glycoside from *Myrsine africana* leaves. *Phytochemistry*. 43(5): 1107-1109.
11. Bilia, A.R., S. Catalano, L. Pistelli and I. Morelli. 1993. Flavonoids from *Pyracantha coccinea* roots. *Phytochemistry*. 33(6): 1449-1452.
 12. Chang, Y.C., Chang, F.R. and Wu, Y.C. 2000. The constituents of *Lindera glauca*. *J. Chin. Chem. Soc.* 47: 373-380.
 13. Harborne, J.B. 1994. *The Flavonoids*. Chapman & Hall.
 14. Harborne, J.B. and Marby, T.J. 1982. *The Flavonoids: Advanced in Research*.
 15. Jung, K.Y., Son, K.H. and Do, J.C. 1992. Flavonol glycosides from the leaves of *Kalopanax pictum*. *Kor. J. Pharmacogn.* 23(4): 280-282.
 16. Lee, S.K., Park, W.G. and Bae, Y.S. 1997. Procyanidins from *Lindera obtusiloba* bark. *Mokchaekonhak.* 25(2): 110-116.
 17. Sakushima, A.M., Coskun, S.H. and Nishibe, S. 1983. Flavonoids from *Rhamnus pallasii*. *Phytochemistry*. 22(7): 1677-1678.
 18. Seidel, V., Bailleul, F. and Waterman, P.G. 2000. (*Rel*)-1 β , 2 α -di-(2,4-dihydroxy-6-methoxybenzoyl)-3 β , 4 α -di-(4-methoxyphenyl)-cyclobutane and other flavonoids from the aerial parts of *Goniothalamus gardneri* and *goniothalamus thwaitesii*. *Phytochemistry*. 55: 439-446.
 19. Tanaka, T., Jiang, Z.H. and Kouno, I. 1997. Distribution of Ellagic acid Derivatives and A Diarylheptanoid in Wood of *Platycarya Strobilacea*. *Phytochemistry*. 47(5): 851-854.
-
- (2007년 6월 4일 접수; 2007년 6월 22일 채택)