

정금나무의 Lignan Glycoside 성분

김성진 · 이정주 · 이사임 · 박희욱 · 이재혁¹ · 박정숙² · 김성훈³
백남인⁴ · 권영이 · 양재현 · 채병숙 · 임종필 · 신태용 · 전 훈 · 은재순 · 김대근*
우석대학교 약학대학, ¹남부대학교 한방제약개발학과, ²남부대학교 동양대체요법학과,
³경희대학교 한의학과, ⁴경희대학교 생명공학원 및 식물대사연구센터

Lignan Glycosides of *Vaccinium oldhami* Miquel

Seong Jin Kim, Jeong Joo Lee, Sa Im Lee, Hee Wook Park, Jae Hyeok Lee¹, Jeong-Suk Park²,
Sung-Hoon Kim³, Nam-In Baek⁴, Young Ee Kwon, Jae Heon Yang, Byeong-Suk Chae, Jong Pil Lim,
Tae-Yong Shin, Hoon Jeon, Jae Soon Eun, and Dae Keun Kim*

College of Pharmacy, Woosuk University, Samrye 565-701, Korea

¹Department of Oriental Pharmaceutical Development, Nambu University, Gwangju 506-706, Korea

²Department of Oriental Alternative Medicine, Nambu University, Gwangju 506-706, Korea

³College of Oriental Medicine, Kyung Hee University, Seoul 131-701, Korea

⁴Graduate School of Biotechnology & Plant Metabolism Research Center, Kyung Hee University, Suwon 446-701, Korea

Abstract – Two lignan glycoside compounds were isolated from the twigs of *Vaccinium oldhami* (Ericaceae) through repeated column chromatography. Their chemical structures were elucidated as lyoniside and ssioriside, respectively, by spectroscopic analysis.

Key words – *Vaccinium oldhami*, Ericaceae, lyoniside, ssioriside

정금나무 *Vaccinium oldhami*는 진달래과(Ericaceae)에 속하는 낙엽관목으로 한국에 자생한다^{1,2)}. 정금나무 과실은 민간에서 방부, 수렴, 건위, 이뇨 등의 효능이 있어 방광염, 구토, 임질, 하리, 발진 등의 치료에 사용하여 왔다.^{3,4)}

본 식물에 대한 연구는 저자 등이 acetylcholinesterase 저해활성 성분으로 taraxerol과 scopoletin을 분리하여 보고한 적이 있다.⁵⁾ 본 연구는 기초적인 식물화학적 성분연구의 일환으로 methanol 추출물의 butanol 분획에서 몇 가지 column chromatography를 실시하여 2종의 lignan 화합물을 분리하고, 이들 화합물의 spectral data로부터 그 구조를 확인·동정하였기를 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 – 실험에 사용한 정금나무는 2005년 10월에 전북 완주군에서 채취하였으며, 정확히 감정한 후에 음건세절

하여 실험에 사용하였다(WSU-05-033).

시약 및 기기 – ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR의 spectrum은 Bruker DMX 600 spectrometer를 이용하고, FAB-MS spectrum은 Jeol 700 mass spectrometer를 이용하여 측정하였다. 추출 및 분획용 시약은 1급 용매를 사용하였으며, TLC 및 column용 시약 등은 1급 용매를 재증류하여 사용하거나, 특급시약을 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60(Art. 1.07734, 230-400 mesh, Merck)이며, molecular sieve column chromatography용 packing material은 Sephadex LH-20(Pharmacia)을 사용하였다. TLC plate는 Kiesel gel 60 F₂₅₄(Art. 1.07752, Merck), HPLC용 column은 JAI GS-310(JAI Co. Ltd.) column을 사용하였다. 발색시약으로는 10% H₂SO₄(in EtOH) 시약을 사용하였으며, UV의 검색은 254, 365 nm에서 확인하였다.

추출 및 분리 – 정금나무 가지 600 g을 음건 세절하여 methanol로 기침 진탕하면서 50°C에서 5시간씩 3회 추출하였다. 그 추출액을 수욕상에서 감압농축하여 methanol 엑스 약 35 g을 얻었으며, 이 methanol 엑스에 증류수 500 ml를

*교신저자 (E-mail): dkkim@mail.woosuk.ac.kr
(FAX): 063-290-1812

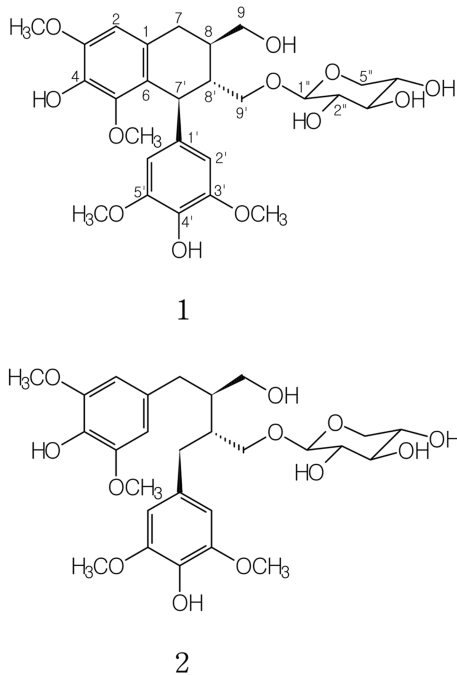


Fig. 1. Structures of compounds **1** and **2**.

가하여 현탁시키고 상법에 따라 동량의 chloroform(15 g), ethyl acetate(2 g) 및 *n*-butanol(12 g)의 순으로 용매 분획하였다. 이 중 *n*-butanol 가용분획을 TLC상에서 10% H₂SO₄ 발색시약과 UV로 검색하면서 Sephadex LH-20을 사용한 molecular sieve column chromatography와 silica gel column chromatography 및 HPLC를 이용하여 화합물을 분리 및 정제하였다.

n-Butanol 가용분획 12 g을 Sephadex LH-20 column (MeOH)을 통과시켜 3개 분획(B1-B3)으로 나누고 이 중 B1 가용분획을 CHCl₃:EtOAc:MeOH(3:1:1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하고 TLC 양상에 따라 4개의 subfraction으로 분획하였다(B11-B14). 그 중 반점이 뚜렷한 B11 분획을 JAI gel GS-310 column을 이용하여 정제한 결과 화합물 **1**(10 mg)과 화합물 **2**(18 mg)를 각각 얻었다.

화합물 1 - Colorless solid (MeOH), mp 156-157°C, FAB-MS *m/z* 575 [M+Na]⁺, [α]_D²⁴ +0.13° (c 1.5, MeOH), ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.54 (1H, s, H-2), 6.40 (2H, s, H-2', 6'), 4.35 (1H, d, *J*=6.6 Hz, H-8'), 4.19 (1H, d, *J*=7.8 Hz, H-1''), 3.82 (3H, s, 7-OCH₃), 3.75 (1H, m, H-9'), 3.72 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.62 (1H, m, H-9), 3.53 (1H, m, H-9), 3.44 (1H, m, H-9'), 3.30 (3H, s, 5-OCH₃), 2.67 (1H, m, H-7), 2.62 (1H, m, H-7), ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) see Table I.

화합물 2 - Colorless solid (MeOH), mp 100-101°C, FAB-MS *m/z* 577 [M+Na]⁺, [α]_D²⁴ +3.52° (c 0.4, MeOH),

Table I. ¹³C-NMR spectral data of compounds **1** and **2**

C	1	2
1/1'	130.1/139.4	133.2/133.0
2/2'	107.7/106.9	107.2/107.2
3/3'	148.6/148.9	148.9/148.9
4/4'	138.9/134.4	134.3/134.3
5/5'	147.6/148.9	148.9/148.9
6/6'	126.4/106.9	107.2/107.2
7/7'	33.9/43.0	36.3/36.1
8/8'	40.4/46.7	41.4/43.9
9/9'	66.0/70.9	70.8/62.7
1''	105.5	105.3
2''	74.9	75.1
3''	78.0	78.0
4''	71.2	71.3
5''	67.0	67.0
OCH ₃	60.0(×2)/56.8/56.6	56.6(×2)/56.5(×2)

Recorded at 125 MHz in CD₃OD.

¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.32 (2H, s, H-2, 6), 6.30 (2H, s, H-2', 6'), 4.15 (1H, d, *J*=7.8 Hz, H-1''), 3.73 (6H, s, OCH₃×2), 3.72 (6H, s, OCH₃×2), 3.75 (1H, m, H-9'), ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) see Table I.

결과 및 고찰

정금나무 가지의 methanol 엑스를 chloroform, ethyl acetate 및 *n*-butanol로 계통분획을 실시하여 각각의 엑스를 제조하였다. 이 중 *n*-butanol 분획물을 silica gel과 Sephadex LH-20 column chromatography를 반복 실시하여 2종의 lignan 화합물을 분리하였다.

화합물 **1**은 무색의 결정성 물질(MeOH)로 FAB-MS에서 [M+Na]⁺ ion peak가 575로 나타났다. ¹³C-NMR spectrum에서 aromatic 영역에서 12개의 carbon peak가 확인되었고, DEPT spectrum에서 4개의 methylene peak (δ 70.9, 33.9, 67.0, 66.0)가 관찰되었으며, δ 78.0, 74.9, 71.2에서 3개의 oxygenated methine carbon peak와 δ 46.7, 43.0, 40.4에서 3개의 methine carbon peak가 확인되었다. 또한 δ 60.0(×2), 56.8, 56.6에서 4개의 methoxy carbon으로 추정되는 peak가 관찰되었다. ¹H-NMR spectrum에서는 δ 6.54 (1H, s, H-2), 6.40 (2H, s, H-2', 6')에서 3개의 aromatic proton이 확인되었고, δ 3.82 (3H, s, 7-OCH₃), 3.72 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.30 (3H, s, 5-OCH₃)에서 4개의 methoxy signal이 관찰되었으며, δ 4.19 (1H, d, H-1'')에서 coupling constant 값이 7.8 Hz로 β-glycoside 결합을 하고 있는 1개의 anomeric proton이 확인되었다. 이상의 자료를 토대로 화합물 **1**은 당 1분자를 β결합으로 가지고 있는 lignan 화합물로 예상되었으며, 문헌⁶⁻⁹⁾상의 data와 비교하여 본 결과 lyoniside로 확인·동정하였다. 화합물 **1**은 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl

(DPPH) radical 소거활성 실험에서 항산화활성이 있음이 보고^{6,9)}되어 있다.

화합물 **2**는 무색의 결정성 물질(MeOH)로 FAB-MS에서 $[M+Na]^+$ ion peak가 577로 나타났다. ^{13}C -NMR spectrum에서 aromatic 영역에서 12개의 carbon peak가 확인되었고, DEPT spectrum에서 5개의 methylene peak (δ 70.8, 67.0, 62.7, 36.3, 36.1)가 관찰되었으며, δ 78.0, 75.1, 71.3에서 3개의 oxygenated methine carbon peak와 δ 43.9, 41.4에서 2개의 methine carbon peak가 확인되었다. 또한 δ 56.6($\times 2$), 56.5($\times 2$)에서 4개의 methoxy carbon으로 추정되는 peak가 관찰되었다. 1H -NMR spectrum에서는 δ 6.32 (2H, s, H-2, 6), 6.30 (2H, s, H-2', 6')에서 4개의 aromatic proton이 확인되었고, δ 3.73 (6H, s, $OCH_3 \times 2$), 3.72 (6H, s, $OCH_3 \times 2$), 에서 4개의 methoxy signal이 관찰되었으며, δ 4.15 (1H, d, H-1'')에서 coupling constant 값이 7.8 Hz로 β -glycoside 결합을 하고 있는 1개의 anomeric proton이 확인되었다. 이상의 자료로 화합물 **2**는 당 1분자를 β 결합으로 가지고 있는 화합물 **1**과 유사한 구조의 lignan 화합물로 예상하였으며, 문헌^{9,11)}상의 data와 비교하여 본 결과 ssioriside로 확인·동정하였다. 화합물 **2**는 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical 소거활성 실험에서 항산화활성이 있음이 보고⁹⁾되어 있다.

결 론

정금나무 가지의 methanol 추출물 중 *n*-butanol 분획에서 2종의 lignan 화합물을 분리하였으며, 이들의 물리화학적 성상과 spectral data로부터 구조를 확인한 결과 lyoniside (**1**)와 ssioriside (**2**)로 각각 확인·동정하였다. 이 화합물들은 본 식물로부터 처음 보고되는 화합물이다.

사 사

본 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원(지방대학육성사업/헬스케어기술개발사

업단)과 한국과학재단 특정기초연구사업(R01-2005-000-10993-0)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. Lee, T. B., (1986) *Illustrated flora of Korea*, 603, Hyangmoonsa, Seoul.
2. Lee, W. T. (1996) *Coloured standard illustrations of Korean plant*, 268, Academy, Seoul.
3. Kim, T. J. (1996) *Korean resources plants* III. 230, Seoul National Univ., Seoul.
4. Song, J. T. (1989) *The sauras of Korean resources plants* II. 48-49, Il-heung, Seoul.
5. Lee, J. H., Lee K. T., Yang, J. H., Baek, N. I. and Kim, D. K. (2004) Acetylcholinesterase inhibitors from the twigs of *Vaccinium oldhami* Miquel. *Arch. Pharm. Res.* **27**: 53-56.
6. Kanchanapoom, T., Kamel, M. S., Kasai, R., Yamasaki, K., Picheansoonthon, C. and Hiraga, Y. (2001) Lignan glucosides from *Acanthus ilicifolius*, *Phytochemistry* **56**: 369-372.
7. Ohashi, K., Watanabe, H., Okumura, Y., Uji, T. and Kitagawa, I. (1994) Indonesian medicinal plants. XII. Four isomeric ligna-glucosides from the bark of *Aegle marmelos* (Rutaceae). *Chem. Pharm. Bull.*, **42**: 1924-1926.
8. Thongphasuk, P., Suttisri, R., Bavovada, R. and Verpoorte, R. (2004) Antioxidant lignan glucosides from *Strychnos vanprukii*. *Fitoterapia* **75**: 623-628.
9. Lee, J. H., Jeon, W. J., Yoo, E. S., Kim, C. M. and Kwon, Y. S. (2005) The chemical constituents and their antioxidant activity of the stem of *Rhododendron mucronulatum*. *Nat. Prod. Sci.* **11**: 97-102.
10. Yoshinari, K., Sashida, Y. and Shimomura, H. (1989) Two new lignan xylosides from the barks of *Prunus ssiiori* and *Prunus padus*. *Chem. Pharm. Bull.* **37**: 3301-3303.
11. Shibuya, H., Takeda, Y., Zhang, R. S., Tanitame, A., Tsai, Y. L. and Kitagawa, I. (1992) Indonesian medicinal plants. IV. On the constituents of the bark of *Fagara rhetza* (Rutaceae). (2). Lignan glycosides and two apioglucosides. *Chem. Pharm. Bull.* **40**: 2639-2646.

(2007년 8월 28일 접수)