

참새귀리 지상부의 페놀성 성분

도초 · 안달래 · 형명명 · 이은별 · 김대근*
우석대학교 약학대학

Phenolic Components from the Aerial Parts of *Bromus japonicus* Thunb.

Chao Tao, Dalrae Ahn, Ming Ming Xing, Eun Byeol Lee and Dae Keun Kim*
College of Pharmacy, Woosuk University, Jeonju 565-701, Korea

Abstract – Six phenolic compounds were isolated from the aerial parts of *Bromus japonicus* (Gramineae) through repeated column chromatography. Their chemical structures were elucidated as luteolin (1), caffeic acid (2), luteolin-7-*O*- β -D-glucopyranoside (3), quercetin-3-*O*- β -D-galactopyranoside (4), quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside (5), and luteolin-4'-*O*- β -D-glucopyranoside (6), respectively, by spectroscopic analysis. These compounds were isolated for the first time from this plant.

Key words – *Bromus japonicus*, Gramineae, Phenolic compounds

참새귀리 *Bromus japonicus*는 벼과 (Gramineae)에 속하는 높이 30-70 cm에 달하는 일년초로서 우리나라 전도에 나며, 아시아, 유럽, 아프리카 등에 두로 분포한다. 잎은 호생하며 선형이고 길이 15-30 cm, 나비 3-7 mm까지 자라며, 꽃은 원추화서로 6-7월에 피며, 화서는 길이 15-25 cm까지 자란다. 제1포영은 3맥이 있고, 제2포영은 7-9맥이 있으며, 호영은 둥글고 오목하게 들어간 곳에서 까락이 나온다.^{1,2)} 본 식물은 잡초로서 식물화학적 연구나 성분에 대한 약리학적 연구가 없어 식물화학적 기초연구의 일환으로 진행하여 ethyl acetate 및 *n*-BuOH 가용분획에서 몇 가지 column chromatography를 실시하여 6종의 페놀성 화합물을 단리하였으며, 이들 화합물의 spectral data로부터 그 구조를 확인·동정하였기에 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 – 본 실험에 사용한 참새귀리는 2011년 7월에 전북 완주군에서 지상부를 채취하였으며, 정확히 감정한 후에 음건세절하여 실험에 사용하였다(WSU-11-022).

시약 및 기기 – 실험에 사용한 기기로 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR은 Jeol JMN-EX 400 spectrometer (Japan)를 이용하였다. 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), low pressure liquid chromatography (LPLC)용 column은 Lobar-A Lichroprep RP-18 (Merck) column을 사용하였다. 발색시약으로는 10% H₂SO₄ (in EtOH) 시약을 사용하였으며, UV의 검색은 254, 365 nm에서 하였다.

추출 및 분리 – 신선한 참새귀리를 음건 세절한 시료 약 700 g을 MeOH로 가끔 진탕하면서 5시간씩 50°C에서 3회 온침 추출하였다. 그 추출액을 수욕상에서 감압농축하여 MeOH 엑스 약 68 g을 얻었으며, 이 MeOH 엑스에 증류수 500 ml를 가하여 현탁시키고 상법에 따라 동량의 *n*-hexane (31.5 g), ethyl acetate (3.0 g) 및 *n*-BuOH (3.2 g)의 순으로 용매 분획하였다. 이 중 ethyl acetate 및 *n*-BuOH 가용분획을 TLC상에서 10% H₂SO₄ 및 FeCl₃ 발색시약 등으로 패턴을 확인한 결과 비슷한 양상을 나타내어 담체로 silica gel 및 Sephadex LH-20 등을 사용한 column chromatography와 Lobar-A Lichroprep RP-18 column을 사용한 low pressure liquid column chromatography를 반복 실시하여 화합물을 단리하였다.

Ethyl acetate 가용분획 1.0 g을 Sephadex LH-20 column (MeOH)을 통과시켜 5개 분획(E1-E5)으로 나누었으며, 그

*교신저자(E-mail): dkkim@mail.woosuk.ac.kr
(Tel): +82-63-290-1574

중 E4 분획을 $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}(12:1)$ 를 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 4개의 소분획(E41-E44)으로 분획하였다. E42를 Sephadex LH-20 column(MeOH)으로 정제하여 화합물 **1**을 9 mg을 얻었다. *n*-BuOH 가용분획 2.0 g을 Sephadex LH-20 column(MeOH)을 통과시켜 7개 분획(B1-B7)으로 나누었으며, 그 중 TLC 상에서 주요 물질이 확인된 B5 분획을 Lobar-A Lichroprep RP-18 column(MeOH:H₂O = 5:5)을 통과시켜 8개의 소분획(B51-B58)으로 분획하였다. 소분획 B51, B53을 Sephadex LH-20 column(MeOH)으로 각각 정제하여 화합물 **2**(10 mg)와 **3**(12 mg)을 각각 얻었다. B55를 MeOH:H₂O(4:6)을 유출용매로 Lobar-A Lichroprep RP-18 column chromatography를 반복 실시하여 화합물 **4**(11 mg)와 **5**(5 mg)을 각각 얻었다. B56을 Sephadex LH-20 column(MeOH)으로 정제하여 화합물 **6**(6 mg)을 얻었다.

화합물 1 – yellow powder, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.28 (1H, dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, H-6'), 7.27 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.44 (1H, s, H-3), 6.34 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.11 (1H, $J = 2.4$ Hz, H-6), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

화합물 2 – colorless needles, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.45 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 7.07 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.98 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.23 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8), ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.3 (C-9), 148.3 (C-4), 145.6 (C-7), 144.6 (C-3), 125.5 (C-1), 121.2 (C-6), 115.8 (C-8), 114.7 (C-5), 114.6 (C-2).

화합물 3 – yellow powder, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.40 (1H, dd, $J = 8.0, 2.4$ Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.59 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.06 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

화합물 4 – yellow powder, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.83 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.16 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

화합물 5 – yellow powder, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.71 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.23 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

화합물 6 – yellow powder, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD)

Table I. ¹³C-NMR spectral data of compounds **1**, **3-6**

C	1	3	4	5	6
2	166.0	166.9	158.8	158.8	166.2
3	103.9	104.2	135.8	135.6	105.1
4	183.9	184.1	179.5	179.5	183.9
5	163.2	162.9	163.0	163.0	163.3
6	100.1	101.7	99.9	99.9	100.2
7	166.4	164.8	166.0	166.0	165.5
8	95.0	96.1	94.7	94.7	95.1
9	159.4	159.0	158.4	158.5	159.5
10	105.3	107.1	105.6	105.6	105.4
1'	123.7	123.5	122.9	123.1	127.2
2'	114.2	114.3	116.1	116.0	114.9
3'	147.0	147.1	145.8	145.9	148.7
4'	151.0	151.2	149.9	149.9	150.0
5'	116.8	116.8	117.8	117.6	118.0
6'	120.3	120.5	122.9	123.2	119.8
1"		101.2	105.4	104.4	103.3
2"		74.8	73.2	75.7	74.8
3"		77.9	75.1	78.1	77.6
4"		71.3	70.0	71.3	71.3
5"		78.4	77.2	78.4	78.5
6"		62.5	61.9	62.6	62.4

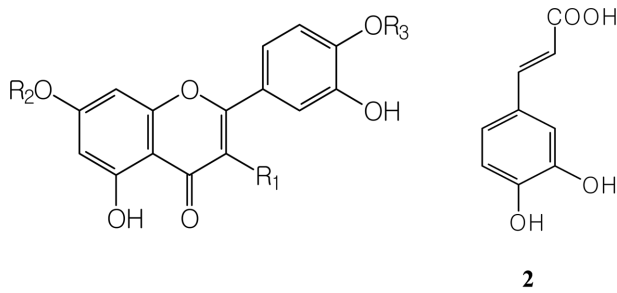
Recorded at 100 MHz in CD₃OD

δ : 7.36 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 7.35 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.22 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.51 (1H, s, H-3), 6.35 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.11 (1H, $J = 2.0$ Hz, H-6), 4.84 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

결과 및 고찰

참새귀리로부터 얻은 MeOH 엑스를 통상적인 방법으로 분획하여 *n*-hexane, ethyl acetate 및 *n*-BuOH 엑스를 제조하였다. 이 중 ethyl acetate와 *n*-BuOH 가용 분획물을 silica gel과 Sephadex LH-20 column chromatography 등을 반복 실시하여 6종의 페놀성 성분을 단리하였다.

화합물 **1**은 FeCl₃ 시액에 양성으로 페놀성 화합물임을 알 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서 aromatic 영역에서 δ 6.34 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8)와 6.11 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6)에서 *meta*-coupling하는 2개의 aromatic proton signal이 관찰되었으며, δ 7.28 (1H, d, $J = 8.8, 2.0$ Hz, H-6'), 7.27 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2') 및 6.80 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5')에서 전형적인 1,3,4-trisubstituted benzene signal이 확인되었다. δ 6.44 (1H, s, H-3)에서는 flavone 골격의 특징적인 C-3 peak로 추정되는 signal이 관찰되었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 183.9에서 한 개의 carbonyl carbon을 포함하여 15개의 carbon이 확인되었다. 이상의 결과를 검토한



	R ₁	R ₂	R ₃
1	H	H	H
3	H	glu	H
4	Ogal	H	H
5	Oglu	H	H
6	H	H	glu

Fig. 1. Structures of compounds 1-6.

결과 화합물 1은 luteolin으로 추정하였으며, 기존 문헌^{3,4)}의 data와 비교하여 확인·동정하였다.

화합물 2는 무색의 결정으로 분리되었으며, FeCl₃ 시액에 양성으로 페놀성 화합물임을 알 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서 2개의 olefinic proton이 δ 7.45 (1H, dd, J = 15.6 Hz, H-7)과 6.23(1H, d, J = 15.6 Hz, H-8)에서 *trans*-configuration이 확인되었다. 또한 δ 7.07(1H, d, J = 2.4 Hz, H-2), 6.98(1H, d, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6) 및 6.76(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5)에서 전형적인 1,3,4-trisubstituted benzene signal이 확인되었다. δ 6.44 (1H, s, H-3)에서는 flavone 골격의 특징적인 C-3 peak로 추정되는 signal이 관찰되었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 166.3에서 한 개의 carbonyl carbon을 포함하여 9개의 carbon이 확인되었다. 이상의 결과를 검토한 결과 화합물 2는 caffeic acid로 추정하였으며, 기존 문헌의⁵⁾ data와 비교하여 확인·동정하였다.

화합물 3은 FeCl₃ 시액에 양성이었으며, Molish test에서도 양성을 보였다. 화합물 3은 ¹H-NMR spectrum의 aromatic 영역에서 화합물 1과 매우 유사한 양상을 나타냈다. δ 6.78 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8)와 6.48 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6)에서 *meta*-coupling하는 2개의 aromatic proton signal이 관찰되었고, δ 7.40(1H, d, J = 8.0, 2.4 Hz, H-6'), 7.39(1H, d, J = 2.4 Hz, H-2') 및 6.89(1H, d, J = 8.0 Hz, H-5')에서 전형적인 1,3,4-trisubstituted benzene signal이 확인되었으며, δ 6.59 (1H, s, H-3)에서는 flavone 골격의 C-3 signal이 관찰되었다. δ 5.06 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1'')에서 anomeric proton으로 추정되는 한 개의 proton signal이 관찰되었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 184.1에서 한 개의 carbonyl carbon을 포함하여 21개의 carbon이 확인되었으며,

δ 101.2, 74.8, 77.9, 71.3, 78.4 및 62.5에서 glucose에 기인하는 당의 peak가 관찰되었다. 이상의 결과를 검토한 결과 화합물 3은 luteolin glucoside로 추정하였으며, 기존 문헌의^{6,7)} data와 비교하여 luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside로 확인·동정하였다.

화합물 4는 FeCl₃ 시액에 양성이었으며, Molish test에서도 양성을 보였다. ¹H-NMR spectrum에서 aromatic 영역의 δ 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8)와 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6)에서 *meta*-coupling하는 2개의 aromatic proton signal이 관찰되었고, δ 7.83(1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.56(1H, d, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6') 및 6.85(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5')에서 전형적인 1,3,4-trisubstituted benzene signal이 확인되었다. 그리고 δ 5.16 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'')에서 anomeric proton으로 추정되는 한 개의 proton signal이 관찰되었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 179.5에서 한 개의 carbonyl carbon을 포함하여 21개의 carbon이 확인되었으며, δ 105.4, 73.2, 75.1, 70.0, 77.2 및 61.9에서 galactose에 기인하는 당의 peak가 관찰되었다. 이상의 결과를 검토한 결과 화합물 4는 quercetin galactoside로 추정하였으며, 기존 문헌의⁸⁾ data와 비교하여 quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside로 확인·동정하였다.

화합물 5는 FeCl₃ 시액에 양성이었으며, Molish test에서도 양성을 보였다. 화합물 5는 ¹H-NMR spectrum의 aromatic 영역에서 화합물 4와 매우 유사한 양상을 나타냈다. δ 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8)와 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6)에서 *meta*-coupling하는 2개의 aromatic proton signal이 관찰되었고, δ 7.71(1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.57(1H, d, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6') 및 6.85(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5')에서 전형적인 1,3,4-trisubstituted benzene signal이 확인되었다. 그리고 δ 5.23 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'')에서 anomeric proton으로 추정되는 한 개의 proton signal이 관찰되었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 179.5에서 한 개의 carbonyl carbon을 포함하여 21개의 carbon이 확인되었으며, δ 104.4, 75.7, 78.1, 71.3, 78.4 및 62.6에서 glucose에 기인하는 당의 peak가 관찰되었다. 이상의 결과를 검토한 결과 화합물 5는 quercetin glucoside로 추정하였으며, 기존 문헌의⁹⁾ data와 비교하여 quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside로 확인·동정하였다.

화합물 5는 FeCl₃ 시액에 양성이었으며, Molish test에서도 양성을 보였다. 화합물 5는 ¹H-NMR spectrum의 aromatic 영역에서 화합물 3과 매우 유사한 양상을 나타냈다. δ 6.35 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8)와 6.11 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6)에서 *meta*-coupling하는 2개의 aromatic proton signal이 관찰되었고, δ 7.36(1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 7.35(1H, d, J = 2.4 Hz, H-2') 및 7.22(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5')에서 전형적인 1,3,4-trisubstituted benzene signal이 확인되었으

며, δ 6.51 (1H, s, H-3)에서는 flavone 골격의 C-3 signal이 관찰되었다. δ 4.84 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1")에서 anomeric proton으로 추정되는 한 개의 proton signal이 관찰되었다. ^{13}C -NMR spectrum에서는 δ 183.9에서 한 개의 carbonyl carbon을 포함하여 21개의 carbon이 확인되었으며, δ 103.3, 74.8, 77.6, 71.3, 78.5 및 62.4에서 glucose에 기인하는 당의 peak가 관찰되었다. 이상의 결과를 검토한 결과 화합물 **6** luteolin glucoside로 추정하였으며, 기존 문헌의¹⁰⁾ data와 비교하여 luteolin-4'-O- β -D-glucopyranoside로 확인·동정하였다.

결 론

참새귀리의 MeOH추출물 중 ethyl acetate와 *n*-BuOH분획에서 6종의 페놀성 화합물을 단리하였으며, 이들의 물리화학적 성상과 spectral data로부터 구조를 확인한 결과 luteolin (**1**), caffeic acid (**2**), luteolin-7-O- β -D-glucopyranoside (**3**), quercetin-3-O- β -D-galactopyranoside (**4**), quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside (**5**) 및 luteolin-4'-O- β -D-glucopyranoside (**6**)로 각각 확인·동정하였다. 이 화합물들은 모두 본 식물로부터 처음 보고되는 화합물이다.

사 사

이 논문은 우석대학교 산학협력선도(LINC)사업단의 지원을 받아 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. Lee, T. B., (1986) *Illustrated flora of Korea*, 94, Hyangmoonsa, Seoul.
2. Lee, W. T. (1996) *Coloured standard illustrations of Korean plant*, 420, Academy, Seoul.
3. Choi, S. H., Hur, J. M., Yang, E. J., Jun, M., Park, H. J., Lee, K. B., Moon, E. M. and Song, K. S. (2008) β -Secretase (BACE1) Inhibitors from *Perilla frutescens* var. *acuta*. *Arch. Pharm. Res.* **31**: 183-187.
4. Kim, J. S. and Kim, J. C. (2006) Chemical constituents of the root of *Dystaenia takeshimana* and their anti-inflammatory activity. *Arch. Pharm. Res.* **29**: 617-623.
5. Wu, Z. J., Ouyang, M. A. and Yang, C.R. (1999) Polyphenolic constituents of *Salvia onchifolia*. *Acta Bot. Yunnan* **21**: 393-398.
6. Park, S. W., Chung, S. K. and Park, J. C. (2000) Active oxygen scavenging activity of luteolin-7-O- β -D-glucoside isolated from *Humulus japonicus*. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **29**: 106-110.
7. Markham, K. R. and Chari, V. M. (1982) Carbone-13 NMR spectroscopy of flavonoids. In Harborne, J. B. and Mabry, T. J. (ed.), *The flavonoids: Advanced in research*, 73, Chapman and Hall, New York.
8. Imperato, F. (1982) Kaempferol 3-sulphate in the fern *Adiantum capillus-veneris*. *Phytochemistry* **8**: 2158-2159.
9. Kim, S. Y., Gao, J. J., Lee, W. C., Ryu, K. S., Lee, K. R. and Kim, Y. S. (1999) Antioxidative flavonoids from the leaves of *Morus alba*. *Arch. Pharm. Res.* **22**: 81-85.
10. Yoshizaki, M., Fujino, H., Masuyama, M., Arisawa, M. and Morita, N. (1987) A chemotaxonomic study of flavonoids in the leaves of six *Trichosanthes species*. *Phytochemistry* **26**: 2557-2558.

(2012. 8. 10 접수; 2012. 9. 10 심사; 2012. 9. 12 게재확정)