

윤노리나무 과실의 페놀성 성분

이현진 · 안달래 · 이은별 · 이태관 · 김대근*
우석대학교 약학대학

Phenolic Components from the Fruits of *Pourthiaea villosa*

Hyun Jin Lee, Dalrae Ahn, Eun Byeol Lee, Tae Gwan Lee and Dae Keun Kim*

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

Abstract – The fruits of *Pourthiaea villosa* were extracted with methanol and its extract was fractionated with *n*-hexane, methylene chloride, ethyl acetate and *n*-butanol. Repeated column chromatography of silica gel, sephadex LH-20 and HPLC led to the isolation of nine phenolic compounds from ethyl acetate soluble fraction. The chemical structures were elucidated as kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside (astragalín) (1), isorhamnetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside (2), kaempferol-3-*O*- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)- α -L-rhamnopyranoside (3), caffeic acid (4), quercetin-3-*O*- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)- α -L-rhamnopyranoside (5), quercetin-3-*O*- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside (6), quercetin-3-*O*- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranoside (7), quercetin-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside (quercitrin) (8), and kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside (afzelin) (9) by spectroscopic techniques. These compounds were isolated from this plant for the first time.

Key words – *Pourthiaea villosa*, Rosaceae, Phenolic compounds

윤노리나무(*Pourthiaea villosa*)는 장미과(Rosaceae)에 속하며 우리나라의 남부지방에 넓게 분포하고 있다. 전통 놀이인 윷놀이 재료가 쓰였다고하여 붙여진 이름으로 외관이 수려하여 관상목으로 심는다. 잎은 호생하며 도란형이고 길이 3-8 cm로 양면에 털이 있으며, 꽃은 산방화서로 지름 3-5 cm이며 5월경에 백색으로 핀다. 열매는 타원형이며 길이 8 mm로서 9월에 적색으로 익는다.^{1,2)} 윤노리나무와 그 과실에 대한 식물 화학적 연구와 약리학적 연구는 지금까지 보고된 바가 없다. 따라서 본 식물의 기초적인 식물 화학적 성분 연구와 이들의 생리활성 연구의 필요성을 인식하여 먼저 성분 연구의 일환으로 먼저 과실에 대한 연구를 하였다. 그 결과 윤노리나무 과실의 methanol 추출물 중 ethyl acetate분획을 몇 가지 silica gel column, Sephadex LH-20 및 HPLC 등을 이용하여 9종의 페놀성 성분을 분리하였으며, 이들의 물리화학적 성상과 spectral data로부터 그 구조를 확인·동정하였기에 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 – 본 실험에 사용한 윤노리나무(*Pourthiaea*

villosa Decne., Rosaceae) 과실은 2011년 10월에 전북 전주시에서 채취하였으며, 정확히 감정한 후에 음건하여 실험에 사용하였다(WSU-11-021).

시약 및 기기 – 본 실험에 사용한 기기는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR은 Jeol JMN-EX 400 spectrometer(Japan)를 이용하였다. 추출과 분획에 사용한 시약은 1급 용매를 사용하였으며, TLC 및 column용 시약 등은 1급 용매를 재증류하여 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60(Art. 1.07734, 230-400 mesh, Merck)을 사용했으며, molecular sieve column chromatography용 packing material은 Sephadex LH-20(Pharmacia)을 사용하였다. TLC plate는 Kiesel gel 60 F₂₅₄(Art. 1.07752, Merck)를 사용하였으며, prep-HPLC용 column은 JAI GS-310 column(Tokyo, Japan)을 사용하였다. 발색시약은 10% H₂SO₄(in EtOH) 시액을 사용하였으며, 254와 365 nm에서 UV로 검색하였다.

추출 및 분리 – 잘 익은 윤노리나무 과실을 음건한 후 시료 약 320 g을 methanol로 가끔 진탕하면서 5시간씩 50°C에서 3회 온침 추출하였다. 그 추출액을 수욕상에서 감압농축하여 methanol 엑스 약 75 g을 얻었으며, 이 methanol 엑스에 증류수 500ml를 가하여 현탁시키고 상법에 따라 동량의 *n*-hexane(7.5 g), methylene chloride(6.4 g), ethyl acetate(4.6 g) 및 *n*-butanol(16.7 g)의 순으로 용매 분획하였다. 이

*교신저자(E-mail): dkkim@mail.woosuk.ac.kr
(Tel): +82-063-290-1574

중 ethyl acetate 가용분획을 silica gel 및 Sephadex LH-20 등을 사용한 column chromatography와 JAI GS-310 column 을 이용한 HPLC를 실시하여 화합물을 단리하였다.

Ethyl acetate 가용분획 3.0 g을 Sephadex LH-20 column (MeOH)을 통과시켜 5개 분획(E1-E5)으로 나누었으며, 그 중 분획 E3(500 mg)을 CHCl₃:MeOH:H₂O (40:10:120:10:1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 10개의 소분획(E31-E310)으로 분획하였다. 소분획 E34 (30 mg)를 JAI GS-310 column (MeOH)을 이용한 HPLC로 정제하여 화합물 **1**(6.8 mg)과 화합물 **2**(3.8 mg)를 각각 얻었다. 소분획 E37(43.0 mg)을 JAI GS-310 column(MeOH)을 이용한 HPLC로 정제하여 화합물 **3**(4.8 mg)을 얻었으며, 소분획 E39(55 mg)를 또한 HPLC(JAI GS-310 column, MeOH)로 정제하여 화합물 **4**(4.8 mg)와 화합물 **5**(9.6 mg)를 각각 얻었다. 소분획 E310(50 mg)을 HPLC(JAI GS-310 column, MeOH)로 정제하여 화합물 **6**(7.1 mg)과 화합물 **7**(7.8 mg)을 각각 얻었다. 분획 E4(550 mg)를 CHCl₃:MeOH:H₂O (40:10:120:10:1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 8개의 소분획(E41-E48)으로 분획하였다. 소분획 E46(35 mg)을 HPLC(JAI GS-310 column,

MeOH)로 정제하여 화합물 **8**(7.4 mg)과 화합물 **9**(8.8 mg)를 각각 얻었다.

Kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside (1) – yellow powder, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 8.04 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-6), 5.25 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-1''), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

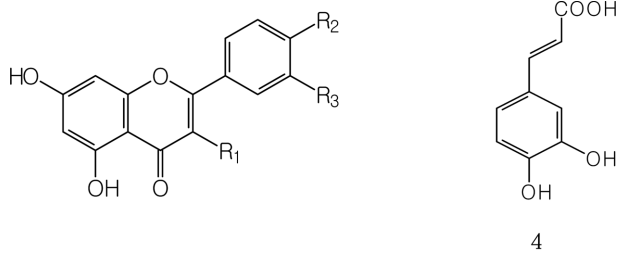
Isorhamnetin-3-O-β-D-glucopyranoside (2) – yellow powder, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 8.05 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd, *J*=8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 5.41 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-1''), 3.94 (3H, s, OCH₃), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

Kaempferol-3-O-β-D-xylopyranosyl(1→2)α-L-rhamnopyranoside (3) – yellow powder, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.77 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 5.42 (1H, d, *J*=1.3 Hz, H-1''),

Table I. ¹³C-NMR spectral data of compounds **1-3, 5-9**

C	1	2	3	5	6	7	8	9
2	159.1	158.7	159.2	158.5	158.3	158.2	158.5	158.5
3	135.5	135.3	136.8	136.8	135.2	135.2	136.2	136.2
4	179.5	179.4	179.7	179.8	179.6	179.7	179.7	179.5
5	163.1	163.1	163.3	163.2	163.2	163.1	163.2	163.1
6	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8	99.8	99.8	99.8
7	166.1	166.0	166.0	165.9	165.8	165.9	165.9	165.8
8	94.8	94.7	94.8	94.8	94.6	94.6	94.7	94.8
9	158.5	158.5	158.6	159.2	158.4	158.4	159.3	159.2
10	105.7	105.8	105.9	105.8	105.8	105.7	106.0	105.9
1'	122.8	123.1	122.5	122.7	123.2	123.0	123.0	122.6
2'	132.3	116.1	131.9	116.8	116.1	116.2	116.4	131.9
3'	116.1	150.9	116.6	146.5	146.1	146.0	146.4	116.5
4'	161.6	148.4	161.7	149.9	149.7	149.8	149.8	161.5
5'	116.1	114.4	116.6	116.5	117.3	117.4	116.9	116.5
6'	132.3	123.8	131.9	122.8	123.4	123.4	122.9	131.9
1''	104.1	103.6	103.2	103.2	100.9	101.4	103.6	103.5
2''	75.7	75.9	82.7	82.7	82.3	80.1	72.0	72.0
3''	78.1	78.6	71.0	71.0	78.4	74.7	72.1	72.1
4''	71.4	71.5	73.6	73.7	71.1	70.3	73.3	73.2
5''	78.4	78.1	71.9	71.9	77.0	75.2	71.9	71.9
6''	62.6	62.5	17.7	17.7	62.4	61.9	17.7	17.6
1'''			107.8	107.8	105.4	105.4		
2'''			75.3	75.3	74.9	76.9		
3'''			77.8	77.8	78.2	77.1		
4'''			71.8	71.8	71.0	71.0		
5'''			67.1	67.0	66.6	66.6		
OCH ₃		56.8						

Recorded at 100 MHz in CD₃OD



	R ₁	R ₂	R ₃
1	glc	OH	H
2	glc	OH	OCH ₃
3	xyl(1→2)rha	OH	H
5	xyl(1→2)rha	OH	OH
6	xyl(1→2)glu	OH	OH
7	xyl(1→2)gal	OH	OH
8	rha	OH	OH
9	rha	OH	H

Fig. 1. Structures of compounds 1-9.

4.28 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''), 4.19 (1H, brs, H-2''), 0.99 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6''), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

Caffeic acid (4) – yellowish solid, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.56 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 7.03 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.28 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8), ¹³C-NMR (100MHz, CD₃OD) δ : 169.0 (C-9), 149.5 (C-4), 146.8 (C-7), 146.7 (C-7), 127.9 (C-1), 122.9 (C-6), 116.5 (C-5), 115.6 (C-8), 115.1 (C-2)

Quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl(12)- α -L-rhamnopyranoside (5) – yellow powder, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.35 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.23 (1H, dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.36 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.34 (1H, d, $J=1.3$ Hz, H-1''), 4.24 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'''), 4.17 (1H, brs, H-2''), 1.01 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6''), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

Quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl(1→2)- β -D-glucopyranoside (6) – yellow solid, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.63 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.62 (1H, dd, $J=8.8, 2.0$ Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.49 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''), 4.74 (1H, d, $J=6.8$ Hz, H-1'''), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

Quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl(1→2)- β -D-galactopyranoside (7) – yellow needles, ¹H-NMR (400 MHz,

CD₃OD) δ : 7.70 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, $J=8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.39 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''), 4.74 (1H, d, $J=6.8$ Hz, H-1'''), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

8 (Quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside, Quercitrin) – yellow needles, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.33 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.29 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.36 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.34 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-1''), 0.92 (3H, d, $J=5.6$ Hz, H-6''), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

Kaempferol-3-O-L-rhamnopyranoside, Afzelin (9) – yellow needles, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.74 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.34 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.36 (1H, d, $J=1.4$ Hz, H-1''), 0.92 (3H, d, $J=5.6$ Hz, H-6''), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) see Table I

Acidic hydrolysis of compounds 3, 5-7 – 화합물 3, 5-7을 각각 2 mg을 취하여 1N HCl/MeOH에 용해시키고 수 욕상에서 1시간 가열하여 완전히 용해시켰다. Methanol을 제거한 후에 반응물을 증류수로 현탁시킨 후 ethyl acetate 로 분획하였다. 수층과 ethyl acetate분획물을 농축한 후에 kaempferol, quercetin, glucose, galactose, rhamnose 및 xylose의 표준품과 TLC를 전개시켜 비교하였다.

결과 및 고찰

윤노리 과실로부터 얻은 methanol 엑스를 통상적인 방법으로 분획하여 *n*-hexane, methylene chloride, ethyl acetate 및 *n*-butanol 엑스를 제조하였다. 이 중 ethyl acetate 가용 분획을 silica gel, Sephadex LH-20 column 및 HPLC 등을 반복 실시하여 9종의 페놀성 성분을 단리하였다.

화합물 1은 FeCl₃ 시액에 양성으로 페놀성 화합물임을 알 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서 aromatic 영역에서 δ 6.39 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-8)와 6.19(1H, d, $J=1.6$ Hz, H-6)에서 2개의 *meta*-coupled doublet peak가 확인되어 화합물 1은 aromatic A ring이 AX system을 갖는 5,7-dihydroxyflavonoid 화합물로 추정되었다. δ 8.04(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6')와 6.87(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5')에서 2개의 *ortho*-coupled doublet peak가 확인되어 A₂B₂ splitting pattern을 갖는 B ring이 확인되어 화합물 1은 aglycone이 kaempferol로 추정되었다. Anomeric proton signal이 δ 5.25(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'')에서 관찰되었으며, coupling constant가 7.6 Hz로 β -D-configuration의 당이 결합되어 있음이 확인되었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 179.5에서 한 개의 carbonyl signal

이 나타났다. 이상의 결과를 검토한 결과 화합물 **1**은 kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside(astragaloside)으로 추정하였으며, 기존 문헌^{3,4)}의 data와 비교하여 확인·동정하였다.

화합물 **2**는 FeCl₃ 시액에 양성으로 페놀성 화합물임을 알 수 있었다. 화합물 **2**의 ¹H-NMR spectrum의 δ 6.19(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)와 6.39 (1H, d, $J=2.0$, H-6)에서 2개의 meta-coupled signal과 δ 8.05(1H, d, $J=2.0$ H-2'), 7.57 (1H, dd, $J=8.4$, 2.0 Hz, H-6') 및 6.89 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5')에서 B ring proton에 기인한 3개의 ABX type proton signal이 관찰되었다. 그 외에 δ 5.41(1H, d, $J=7.6$ Hz)에서 한 개의 anomeric proton이 확인되었고, 한 개의 methoxyl singlet proton(δ 3.94)이 관찰되었다. 이상의 결과로 화합물 **2**는 isorhamnetin monoglycoside로 추정되었다. Isorhamnetin과 화합물 **2**의 ¹³C-NMR chemical shifts를 비교해 본 결과 화합물 **2**의 C-2(δ 158.7)와 C-3(δ 135.3)의 glycosidation shift가 확인되어 glucose unit가 isorhamnetin의 C-3에 결합되어 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과로 화합물 **2**는 isorhamnetin 3-*O*- β -D-glucopyranoside로 추정하였으며, 기존 문헌⁵⁾의 data와 비교하여 확인·동정하였다.

화합물 **3**은 FeCl₃ 시액에 양성으로 페놀성 화합물임을 알 수 있었다. 화합물 **3**의 가수분해물은 kaempferol과 함께 rhamnose와 xylose가 확인되었다. 화합물 **3**의 ¹H-NMR spectrum에서는 kaempferol의 A-ring에 기인하는 peak가 δ 6.37(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)과 6.20(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)에서 관찰되었다. 또한 δ 7.77(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6')과 6.94(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5')에서 B-ring의 signal들이 관찰되었다. 2개의 당에 기인하는 anomeric proton이 δ 5.42 (1H, d, $J=1.3$ Hz, H-1'')와 4.28(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''')에서 확인되었으며, δ 0.99(3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6''')에서 rhamnosyl methyl peak가 관찰되었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 103.2(C-1'')와 107.8(C-1''')에서 rhamnose와 xylose에서 기인하는 2개의 anomeric carbon이 확인되었다. 화합물 **3**의 glycosidic linkage는 ¹³C-NMR data로 확인하였는데 rhamnose의 C-2(δ 82.7)의 chemical shift 값이 glycosidation effect에 의해 down field로 이동되었음을 화합물 **9**(C-2, δ 72.0)와 비교하여 확인할 수 있었다. 이상의 결과와 기존 문헌⁶⁾ 자료와 직접 비교해 본 결과 화합물 **3**은 kaempferol-3-*O*- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)- α -L-rhamnopyranoside로 확인·동정하였다.

화합물 **4**는 무색의 결정으로 분리되었으며, FeCl₃ 시액에 양성으로 페놀성 화합물임을 알 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서 2개의 olefinic proton이 δ 7.56(1H, dd, $J=16.0$ Hz, H-7)과 6.28(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8)에서 trans-configuration이 확인되었다. 또한 δ 7.03(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.94(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. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 169.0에서 한 개의 carbonyl carbon을 포함하여 9개의 carbon이 확인되었다. 이상의 결과를 검토한 결과 화합물 **4**는 caffeic acid로 추정하였으며, 기존 문헌⁷⁾의 data와 비교하여 확인·동정하였다.

화합물 **5**는 FeCl₃ 시액에 양성으로 페놀성 화합물임을 알 수 있었다. 화합물 **5**의 가수분해물은 quercetin과 함께 rhamnose와 xylose가 확인되었다. 화합물 **5**의 ¹H-NMR spectrum에서는 quercetin의 A-ring에 기인하는 peak가 δ 6.36(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)과 6.19(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)에서 관찰되었다. 또한 d 7.35(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.23(1H, d, $J=8.4$, 2.4 Hz, H-6') 및 6.92(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5')에서 전형적인 1,3,4-trisubstituted aromatic signal이 확인되었다. 2개의 당에 기인하는 anomeric proton이 d 5.34(1H, d, $J=1.3$ Hz, H-1'')와 4.24(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''')에서 확인되었으며, d 1.01(3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6''')에서 rhamnosyl methyl peak가 관찰되었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 103.2(C-1'')와 107.8(C-1''')에서 rhamnose와 xylose에서 기인하는 2개의 anomeric carbon이 확인되었다. ³C-NMR spectrum에서 화합물 **5**의 2개의 당부분의 chemical shift값은 화합물 **3**과 완전히 일치하였다. 이상의 결과와 기존 문헌^{6,8)} 자료와 직접 비교해 본 결과 화합물 **5**는 quercetin-3-*O*- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)- α -L-rhamnopyranoside로 확인·동정하였다.

화합물 **6**은 FeCl₃ 시액에 양성으로 페놀성 화합물임을 알 수 있었다. 화합물 **6**의 가수분해물은 quercetin과 함께 glucose와 xylose가 확인되었다. 화합물 **6**의 ¹H-NMR spectrum에서는 quercetin의 A-ring에 기인하는 peak가 δ 6.37(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)과 6.18(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)에서 관찰되었다. 또한 δ 7.63(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.62(1H, d, $J=8.8$, 2.0 Hz, H-6') 및 6.86(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5')에서 전형적인 1,3,4-trisubstituted aromatic signal이 확인되었다. 2개의 당에 기인하는 anomeric proton이 δ 5.49(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'')와 4.74(1H, d, $J=6.8$ Hz, H-1''')에서 확인되었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 100.9(C-1'')와 105.4(C-1''')에서 glucose와 xylose에서 기인하는 2개의 anomeric carbon이 확인되었다.

화합물 **6**의 glycosidic linkage는 ¹³C-NMR data로 확인하였는데 glucose의 C-2(δ 82.3)의 chemical shift 값이 glycosidation effect에 의해 down field로 이동되었음을 화합물 **2**(C-2, δ 75.9)와 비교하여 확인할 수 있었다. 이상의 결과와 기존 문헌⁹⁾ 자료와 직접 비교해 본 결과 화합물 **6**은 quercetin-3-*O*- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)- α -L-glucopyranoside로 확인·동정하였다.

화합물 **7**은 FeCl₃ 시액에 양성으로 페놀성 화합물임을 알 수 있었다. 화합물 **7**의 가수분해물은 quercetin과 함께

galactose와 xylose가 확인되었다. 화합물 7의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 quercetin의 A-ring에 기인하는 peak가 δ 6.37(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)과 6.18(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)에서 관찰되었다. 또한 δ 7.70(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 7.65(1H, d, $J=8.4$, 2.4 Hz, H-6') 및 6.86(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5')에서 전형적인 1,3,4-trisubstituted aromatic signal이 확인되었다. 2개의 당에 기인하는 anomeric proton이 δ 5.39(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'')와 4.74(1H, d, $J=6.8$ Hz, H-1''')에서 확인되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 δ 101.4(C-1'')와 105.4(C-1''')에서 galactose와 xylose에서 기인하는 2개의 anomeric carbon이 확인되었다.

화합물 7의 glycosidic linkage는 $^{13}\text{C-NMR}$ data로 확인하였는데 galactose의 C-2의 chemical shift 값이 glycosidation effect에 의해 down field로 이동되어 xylose가 C-2와 결합되어 있음을 추정할 수 있었다. 이상의 결과와 기존 문헌¹⁰⁾ 자료와 직접 비교해 본 결과 화합물 7은 quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl(12)- α -L-galactopyranoside로 확인·동정하였다.

화합물 8은 FeCl_3 시액에 양성으로 폐놀성 화합물임을 알 수 있었다. 화합물 8의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 전형적인 flavonoid의 A-ring에 기인하는 meta-coupled signals이 δ 6.36(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)과 6.19(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)에서 관찰되었다. 또한 δ 7.33(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.29(1H, d, $J=8.0$, 2.0 Hz, H-6') 및 6.90(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5')에서 전형적인 1,3,4-trisubstituted aromatic signal이 확인되었다. 1개의 당에 기인하는 anomeric proton이 δ 5.34(1H, d, $J=1.2$ Hz, H-1'')에서 확인되었다. J 값이 1.2 Hz로 나타나 당이 α -L-configuration으로 결합되어 있는 것으로 추정되었다. δ 0.92에서 rhamnose의 전형적인 methyl기가 나타났다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 δ 179.7의 carbonyl signal과 6개의 sugar signal을 포함하는 21개의 carbon signal이 관찰되었다. 이상의 결과와 기존 문헌^{11,12)} 자료와 직접 비교해 본 결과 화합물 8은 quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside(quercitrin)로 확인·동정하였다.

화합물 9은 FeCl_3 시액에 양성으로 폐놀성 화합물임을 알 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 aromatic 영역에서 δ 6.34(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)와 6.17(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)에서 2개의 meta-coupled doublet peak가 확인되어 화합물 9은 aromatic A ring이 5,7-dihydroxyflavonoid 화합물임을 알 수 있었다. δ 7.74(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6')와 δ 6.91(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5')에서 2개의 ortho-coupled doublet peak가 확인되어 A_2B_2 splitting pattern을 갖는 B ring이 확인되어 화합물 9은 aglycone이 kaempferol로 추정되었다. Anomeric proton signal이 δ 5.36(1H, d, $J=1.4$ Hz, H-1'')에서 관찰되었으며, coupling constant가 1.4 Hz로 α -D-configuration의 당이 결합되어 있음이 확인되었다. δ 0.92에서 rhamnose의 전형적인 methyl기가 관찰되었으며, $^{13}\text{C-}$

NMR spectrum에서는 δ 179.5에서 한 개의 carbonyl signal이 확인되었다. 이상의 결과를 검토한 결과 화합물 9은 kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranoside(afzelin)로 추정하였으며, 기존 문헌^{13,14)}의 data와 비교하여 확인·동정하였다.

결 론

윤노리나무 과실의 methanol 추출물 중 ethyl acetate 가용분획에서 9종의 폐놀성 화합물을 분리하였으며, 이들의 물리화학적 성상과 spectral data로부터 구조를 확인한 결과 kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside(astragalol)(1), isorhamnetin-3-O- β -D-glucopyranoside(2), kaempferol-3-O- β -D-xylopyranosyl(12)- α -L-rhamnopyranoside(3), caffeic acid(4), quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)- α -L-rhamnopyranoside(5), quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside(6), quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranoside(7), quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside(quercitrin)(8) 및 kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranoside(afzelin)(9)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*, 462, Hyangmoonsa, Seoul.
2. Lee, W. T. (1996) *Coloured standard illustrations of Korean plant*, 167, Academy, Seoul.
3. Shen, G., Oh S. R., Min B. S., Lee, J., Ahn, K. S., Kim, Y. H. and Lee, H. K. (2008) Phytochemical investigation of *Tiarella polyphylla*. *Arch. Pharm. Res.* **31**: 10-16.
4. Han, J. T., Bang, M. H., Chun, O. K., Kim, D. O., Lee, C. Y. and Baek, N. I. (2004) Flavonol glycosides from the aerial parts of *Aceriphyllum rossii* and their antioxidant activities. *Arch. Pharm. Res.* **27**: 390-395.
5. Kim, H. K., Kang, B. J., Park, K. J., Ko, B. S. and Whang, W. K. (1998) Anti- Herpes simplex virus type 1 (HSV-1) effect of isorhamnetin 3-O- β -D-glucopyranoside isolated from *Brassica rapa*. *J. Pharm. Soc. Korea* **42**: 607-612.
6. Soicke, H., Görlner, K. and Waring, H. (1990) Flavonol glycoside aus *Moghania faginea*. *Planta Med.* **56**: 410-412.
7. Wu, Z. J., Ouyang, M. A. and Yang, C. R. (1999) Polyphenolic constituents of *Salvia onchifolia*. *Acta Bot. Yunnan* **21**: 393-398.

8. Slowing, K., Söllhuber, M., Carretero, E. and Villar, A. (1994) Flavonoid glycosides from *Eugenia jambos*. *Phytochemistry* **37**: 255-258.
9. Webby, R. F. (1991) A flavonol triglycoside from *Actinidia arguta* var. *giraldii*. *Phytochemistry* **30**: 2443-2444.
10. Larsen, L. M., Nielsen, J. K. and Sørensen, H. (1982) Identification of 3-O-[2-O-(β -D-xylopyranosyl)- β -D-galactopyranosyl] flavonoids in horseradish leaves acting as feeding stimulants for a flea beetle. *Phytochemistry* **21**: 1029-1033.
11. Agrawal, P. K. (1992) NMR spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides. *Phytochemistry* **31**: 3307-3330.
12. Markham, K. R., Ternai, B., Stanley, R., Geiger, K. and Mabry, T. J. (1978) Carbon-13 NMR studies of flavonoids-III, naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives. *Tetrahedron* **34**: 1389-1397.
13. Hur, J. M., Park, J. C. and Hwang, Y. H. (2001) Aromatic acid and flavonoids from the leaves of *Zanthoxylum piperitum*. *Nat. Prod. Sci.* **7**: 23-26.
14. Jang, K. G., Oh, H., Ko, E. K., Kang, K. H., Park, S. E., Oh, M. H. and Kim, Y. C. (2002) Free radical scavengers from the leaves of *Albizzia julibrissin*. *Kor. J. Pharmacogn.* **33**, 28-30.

(2013. 2. 28 접수; 2013. 3. 12 심사; 2013. 3. 13 게재확정)