

누리장나무 꽃의 배당체 성분

이종욱¹ · 배종진² · 곽종환^{1*}

¹성균관대학교 약학대학, ²우석대학교 한약학과

Glycosides from the Flower of *Clerodendrum trichotomum*

Jong-Wook Lee¹, Jong Jin Bae² and Jong Hwan Kwak^{1*}

¹School of Pharmacy, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

²Department of Oriental Pharmacy, Woosuk University, Jeonju 565-701, Korea

Abstract – Four phenylpropanoid glycosides and a monoterpene glycoside were isolated from the flower of *Clerodendrum trichotomum*. Structures of the isolated compounds were identified as acteoside (1), martynoside (2), leucosceptoside A (3), isoacteoside (4) and neohancoside A (5) by spectroscopic analysis. Compounds 1-4 were isolated from the flower of *C. trichotomum* for the first time. Compound 5 was first obtained from genus *Clerodendrum* as well as family Verbenaceae. The antioxidant activity of compounds 1-5 were evaluated by the DPPH free radical scavenging assay. Compounds 1-4 exhibited strong antioxidant activity.

Key words – *Clerodendrum trichotomum*, Flower, Phenylpropanoid glycoside, Monoterpene glycoside, Antioxidant activity, DPPH assay

마편초과(Verbenaceae)의 누리장나무(*Clerodendrum trichotomum* Thunb.)는 강원도 및 황해도 이남의 산기슭이나 계곡 또는 바닷가에서 자라는 낙엽관목으로서 백색의 꽃은 취산화서로 새가지 끝에 달리며, 둥근 열매는 벽색으로 익고 적색의 꽃받침으로 싸여있다가 나타나며 꽃과 열매는 관상학적인 가치가 있어 조경수로 심기도 한다.^{1,2)} 누리장나무의 꽃은 취오동화(臭梧桐花)라고 하며 거풍, 강압, 지리의 효능을 가지고 있어 풍기두통, 고혈압병, 이질, 산기(疝氣)의 치료에 사용되고 있고, 취오동(臭梧桐)이라고 하는 어린 가지와 잎은 거풍제습, 평간강압, 해독살충을 효능으로 각종 질환의 치료에 적용되고 있다.³⁾

누리장나무의 식물화학적 성분연구는 줄기와 뿌리, 잎에서 주로 diterpenoid³⁻⁶⁾와 phenylpropanoid glycoside⁷⁻¹⁰⁾가 분리되었고 또한, flavonoid,¹¹⁻¹⁴⁾ alkaloid¹⁵⁻¹⁷⁾ 및 steroid^{18,19)} 등의 화합물이 보고되었다. 누리장나무의 추출물 및 그 함유성분의 효능연구에서는 항산화, 항고혈압, 진통, 진정, 항암, 항균작용 등의 다양한 약리활성이 보고되었다.^{3,5)} 누리장나무 꽃의 식물화학적 및 약리활성 연구는 현재까지 휘

발성물질에 관한 GC-MS분석²⁰⁾과 flavonoid 7종의 분리 확인²¹⁾이 전부이다.

이상에서 기술한 바와 같이 식물화학적 연구가 거의 이루어지지 않은 누리장나무의 꽃으로부터 지속적인 식물화학적 성분연구를 진행하여 4종의 phenylpropanoid glycoside와 1종의 monoterpene glycoside 성분을 분리, 확인하였다. 얻어진 모든 화합물은 누리장나무의 꽃에서 처음 분리되었으며, 특히 화합물 5는 *Clerodendrum*속 뿐만 아니라 마편초과(Verbenaceae)의 식물에서도 최초로 확인되었다. 분리된 화합물의 항산화 활성은 DPPH free radical scavenging assay법으로 확인하였다.

재료 및 방법

실험재료 – 누리장나무(*Clerodendrum trichotomum* Thunb.) 꽃은 2007년 8월 경기도 수원에서 채취하여 정확히 감정한 후 사용하였고, 기준표본은 성균관대학교 약학대학에 보관하였다(표본번호: SKKU-Ph-07-23).

기기 및 시약 – ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR spectra는 Varian Unity INOVA 500 spectrometer로 측정하였고, ESI-MS는 Agilent 1100LC/MSD trap classic을 이용하였다. HPLC는

*교신저자(E-mail): jhkwak@skku.edu
(Tel): +82-31-290-7745

Knauer Smartline system [Manager 5000, Pump 1000(x 2), UV Detector 2500, Injector, and Column Thermostat 4000]과 Phenomenex Luna 10 μ C18(2) column(250 \times 10 mm)을 사용하였고, recycling HPLC는 JAIGEL-GS310 column(500 \times 20 mm)이 장착된 JAI LC-908 Recycling Preparative HPLC에서 수행하였다. Column chromatography 용 충전제는 Silica gel 60(230-400mesh, Merck), Sephadex LH-20(25-100 μ , Sigma-Aldrich)와 LiChroprep RP-18(40-63 μ m, Merck)을 사용하였으며 TLC plate는 TLC Silica gel 60 F₂₅₄(Merck)와 TLC Silica gel 60 RP-18 F_{254s}(Merck)을 사용하였다. 추출 및 column chromatography용 용매는 1급 시약을 증류하여 사용하였고 HPLC에는 HPLC급 용매를 적용하였으며 그 밖의 시약은 1급 또는 특급을 사용하였다.

추출 및 분리 - 누리장나무의 꽃은 냉동한 후 동결 건조하였고(건조중량: 476 g), 이를 MeOH로 실온에서 3회 반복 추출하고 감압 농축하여 MeOH 추출물(126 g)을 얻었다. MeOH 추출물을 증류수에 현탁한 후 *n*-hexane, CH₂Cl₂, EtOAc 및 *n*-BuOH로 순차적으로 용매 분획하여 *n*-hexane (18.3 g), CH₂Cl₂(1.6 g), EtOAc(7.9 g), *n*-BuOH(41.8 g) 및 H₂O(56.2 g)분획물을 얻었다. EtOAc 분획물을 CH₂Cl₂:MeOH:H₂O(50:10:1, 40:10:1) 혼합용매의 silica gel column (40 \times 6 cm)에 적용하여 6개의 소분획(E1~E6)으로 나누었고, 소분획 E5로부터 화합물 **1**(4.85 g)을 얻었다. 소분획 E2는 MeOH를 용매로 Sephadex LH-20 column chromatography (70 \times 3 cm)하여 5개의 소분획(E2D~E2E)을 얻었고, 이 중 E2B 분획을 reverse phase C-18 column chromatography (25 \times 2.5 cm, 45% MeOH)하여 6개의 소분획(E2B1~E2B6)으로 나누었다. E2B4 분획과 E2B5 분획을 silica gel column (CH₂Cl₂:EtOAc:MeOH=50:10:5)으로 정제하여 화합물 **2**(82 mg)를 분리하였다. 소분획 E3를 40% MeOH 용매로 reverse phase C-18 column chromatography하여 3개의 소분획(E3A~E3C)을 얻었고, E3B 분획을 Sephadex LH-20 column (70 \times 3 cm, MeOH only)에 통과시켜 4개의 소분획(E3B1~E3B4)을 얻었다. 최종적으로 E3B3 분획을 silica gel column (35 \times 2 cm, CH₂Cl₂:MeOH:H₂O=80:10:1, 60:10:1, 10:10:1)으로 정제하여 화합물 **3**(21 mg)을 수득하였다. 또한 소분획 E3B4를 reverse phase C-18 HPLC(40% MeOH) 및 JAIGEL GS-310 column이 장착된 recycling HPLC(MeOH only)에 순차적으로 적용하여 화합물 **4**(9 mg)과 **5**(7 mg)를 분리하였다.

화합물 1 - White amorphous powder; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.97 (3H, d, *J*=6.0 Hz, H-6"), 2.71 (2H, m, H-7), 3.08-3.95 (9H, m, sugar-H), 3.57-3.95 (2H, m, H-8), 4.36 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-1'), 4.72 (1H, t, *J*=9.8 Hz, H-4'), 5.04 (1H, brd, *J*=1.5 Hz, H-1"), 6.19 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-8"), 6.50 (1H, dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, H-6),

6.63 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-2), 6.64 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5), 6.77 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5"), 6.97 (1H, dd, *J*=8.5, 2.0 Hz, H-6"), 7.03 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2"), 7.46 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-7"); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 18.8 (C-6"), 35.7 (C-7), 61.4 (C-6'), 69.4 (C-5"), 69.9 (C-4'), 70.9 (C-3"), 71.1 (C-2"), 71.2 (C-8), 72.4 (C-4"), 75.2 (C-2'), 75.2 (C-5'), 79.8 (C-3'), 101.9 (C-1"), 103.0 (C-1'), 114.3 (C-8"), 115.4 (C-2"), 116.2(C-5), 116.5 (C-5"), 117.0 (C-2), 120.2 (C-6), 122.1 (C-6"), 126.2 (C-1"), 129.8 (C-1), 144.3 (C-4), 145.7 (C-3), 145.7 (C-3"), 146.3 (C-7"), 149.2 (C-4"), 166.4 (C-9"); ESI-MS (positive mode), *m/z* 647 [M+Na]⁺; ESI-MS (negative mode), *m/z* 623 [M-H]⁻

화합물 2 - White amorphous powder; ¹H-NMR (500 MHz, MeOH-*d*₄) δ : 1.12 (3H, d, *J*=6.5 Hz, H-6"), 2.84 (2H, m, H-7), 3.27-3.95 (9H, m, sugar-H), 3.70-4.12 (2H, m, H-8), 3.83 (3H, s, OCH₃), 3.90 (3H, s, OCH₃), 4.39 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-1'), 4.94 (1H, t, *J*=9.3 Hz, H-4'), 5.22 (1H, d, *J*=1.5 Hz, H-1"), 6.39 (1H, d, *J*=15.5 Hz, H-8"), 6.70 (1H, dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2), 6.83 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5), 6.84 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5"), 7.10 (1H, dd, *J*=8.3, 2.0 Hz, H-6"), 7.21 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2"), 7.67 (1H, d, *J*=15.5 Hz, H-7"); ¹³C-NMR (125 MHz, MeOH-*d*₄) δ : 17.3 (C-6"), 35.4 (C-7), 55.3 (OCH₃), 55.4 (OCH₃), 61.2 (C-6'), 69.2 (C-5"), 69.5 (C-4'), 70.9 (C-3"), 70.9 (C-2"), 71.2 (C-8), 72.6 (C-4"), 74.9 (C-2'), 75.0 (C-5'), 80.4 (C-3'), 101.8 (C-1"), 103.1 (C-1'), 110.7 (C-2"), 111.8 (C-5), 114.0 (C-8"), 115.4 (C-5"), 115.9 (C-2), 120.0 (C-6), 123.2 (C-6"), 126.5 (C-1"), 131.8 (C-1), 146.2 (C-4), 146.4 (C-3), 146.7 (C-7"), 148.2 (C-3"), 149.6 (C-4"), 167.1 (C-9"); ESI-MS (positive mode), *m/z* 675 [M+Na]⁺; ESI-MS (negative mode), *m/z* 651 [M-H]⁻

화합물 3 - White amorphous powder; ¹H-NMR (500 MHz, MeOH-*d*₄) δ : 1.04 (3H, d, *J*=6.0 Hz, H-6"), 2.78 (2H, m, H-7), 3.15-3.97 (9H, m, sugar-H), 3.65-4.05 (2H, m, H-8), 3.81 (3H, s, OCH₃), 4.36 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-1'), 4.93 (1H, t, *J*=9.8 Hz, H-4'), 5.19 (1H, brs, H-1"), 6.38 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-8"), 6.67 (1H, dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.71 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2), 6.78 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5), 6.80 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5"), 7.04 (1H, dd, *J*=8.0, 1.8 Hz, H-6"), 7.16 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-2"), 7.62 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-7"); ¹³C-NMR (125 MHz, MeOH-*d*₄) δ : 17.3 (C-6"), 35.4 (C-7), 55.3 (OCH₃), 61.2 (C-6'), 69.2 (C-5"), 69.5 (C-4'), 70.9 (C-3"), 70.9 (C-2"), 71.2 (C-8), 72.6 (C-4"), 74.9 (C-2'), 75.0 (C-5'), 80.4 (C-3'), 101.8

(C-1"), 103.1 (C-1'), 110.7 (C-2"), 111.8 (C-5), 114.0 (C-8"), 115.4 (C-5"), 115.9 (C-2), 120.0 (C-6), 123.2 (C-6"), 126.5 (C-1"), 131.8 (C-1), 146.2 (C-4), 146.4 (C-3), 146.7 (C-7"), 148.2 (C-3"), 149.6 (C-4"), 167.1 (C-9"); ESI-MS (positive mode), m/z 661 [M+Na]⁺; ESI-MS (negative mode), m/z 637 [M-H]⁻

화합물 4 – White amorphous powder; ¹H-NMR (500 MHz, MeOH-*d*₄) δ: 1.18 (3H, d, $J=6.3$ Hz, H-6"), 2.72 (2H, m, H-7), 3.30-4.02 (8H, m, sugar-H), 3.70-3.95 (2H, m, H-8), 4.33 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 4.37 (1H, dd, $J=12.0, 6.5$ Hz, H-6'), 4.50 (1H, dd, $J=12.0, 1.8$ Hz, H-6'), 5.18 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-1"), 6.30 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8"), 6.58 (1H, d, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6), 6.64 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.65 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.75 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5"), 6.98 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6"), 7.14 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2"), 7.55 (1H, d, $J=16.5$ Hz, H-7"); ¹³C-NMR (125 MHz, MeOH-*d*₄) δ: 17.5 (C-6"), 36.5 (C-7), 62.3 (C-6'), 68.1 (C-5"), 68.8 (C-4'), 70.4 (C-3"), 71.0 (C-2"), 72.1 (C-8), 73.2 (C-4"), 76.1 (C-2'), 76.4 (C-5'), 81.9 (C-3'), 102.3 (C-1"), 104.9 (C-1'), 111.2 (C-2"), 112.3 (C-5), 114.5 (C-8"), 115.9 (C-5"), 116.8 (C-2), 120.7 (C-6), 124.6 (C-6"), 127.2 (C-1"), 133.9 (C-1), 145.2 (C-4), 145.7 (C-3), 147.9 (C-7"), 149.0 (C-3"), 150.8 (C-4"), 166.4 (C-9"); ESI-MS (positive mode), m/z 647 [M+Na]⁺; ESI-MS (negative mode), m/z 623 [M-H]⁻

화합물 5 – White amorphous powder; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 1.28 (3H, s, H-10), 1.50 (2H, dd, $J=9.8, 6.8$ Hz, H-4), 1.55 (3H, s, H-9), 1.64 (3H, s, H-8), 1.96 (2H, p, $J=7.0$ Hz, H-5), 2.90-3.40 (8H, m, sugar-H), 3.52 (1H, dd, $J=11.5, 6.0$ Hz, H-6'a), 3.69 (1H, dd, $J=11.3, 5.3$ Hz, H-5'b), 3.86 (1H, dd, $J=11.5, 1.5$ Hz, H-6'b), 4.17 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 4.21 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1"), 5.08 (1H, brt, $J=7.0$ Hz, H-6), 5.14 (1H, dd, $J=11.0, 1.0$ Hz, H-1a), 5.20 (1H, dd, $J=17.5, 1.0$ Hz, H-1b), 5.89 (1H, dd, $J=17.5, 11.0$ Hz, H-2); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 17.3 (q, C-9), 21.9 (t, C-5), 22.8 (q, C-5), 25.2 (q, C-8), 41.0 (t, C-4), 65.4 (t, C-5"), 68.2 (t, C-6'), 69.4 (d, C-4"), 69.9 (d, C-4'), 73.1 (d, C-2"), 73.4 (d, C-2'), 75.3 (d, C-5'), 76.2 (d, C-3"), 76.7 (d, C-3'), 78.8 (s, C-3), 97.8 (d, C-1'), 103.6 (d, C-1"), 114.4 (t, C-1), 124.5 (d, C-6), 130.2 (s, C-7), 143.3 (d, C-2); ESI-MS (positive mode), m/z 471 [M+Na]⁺; ESI-MS (negative mode), m/z 447 [M-H]⁻

DPPH Free Radical 소거 활성 – 분리된 화합물의 항산화 활성은 DPPH free radical scavenging assay^{22,23)}을 활용하였으며 DPPH solution내 free radical의 소멸에 의한 흡

광도의 변화를 측정하여 확인하였다. DPPH(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) 및 L-ascorbic acid는 Sigma-Aldrich 사에서 구입하여 사용하였고 본 실험에서 검액 및 표준액의 제조와 희석에는 MeOH를 사용하였으며 화합물을 MeOH에 일정 농도로 녹이고 각각을 희석하여 최종적으로 100, 50, 10, 5 µg/ml의 4가지 농도로 실험하였다. DPPH를 0.1 mM이 되도록 MeOH에 용해하고, 96 well plate에 각 농도의 시료 용액 100 µl와 DPPH용액 100 µl혼합액, 시료용액 100 µl에 MeOH 100 µl만 가한 액, DPPH 용액 100 µl와 MeOH 100 µl의 혼합액, 및 200 µl MeOH를 각각 만들고 25°C에서 10분간 반응시킨 후 540 nm에서 microplate reader(EL808 Ultra Microplate Reader, BIO-TEK) 로 흡광도를 측정하여 항산화 활성을 결정하였다.

결과 및 고찰

식물화학적 성분과 약리활성에 관한 연구가 거의 이루어지지 않은 누리장나무 꽃의 함유 성분과 그 효능을 밝히기 위해 연구를 진행하였고 먼저 7종의 flavonoid 성분과 항산화 효능을 보고하였다.²¹⁾ 계속해서 성분 및 효능을 규명하기 위해 누리장나무 꽃 MeOH 추출물의 EtOAc 분획을 대상으로 silica gel, Sephadex LH-20 및 RP-18 column chromatography를 반복 실시하고, 일부 분획은 HPLC 또는 recycling HPLC에 적용하여 5종의 배당체 성분을 분리하였다.

화합물 1~4는 NMR spectra의 signal 들로부터 모두 phenylpropanoid와 phenylethanoid moiety를 가진 배당체 화합물임을 알 수 있었다. 이들 화합물의 ¹H-NMR spectra는 aromatic 영역에서 6개의 수소 signal을 보여주고 있으며 이는 coupling 양상으로부터 2개의 1,3,4-trisubstituted benzene ring 존재를 확인할 수 있었다. 또한, coupling constant 15.5~16.5 Hz인 한 쌍의 *trans* olefinic 수소가 나타났고, δ 4.33~4.39의 doublet(7.5~8.0 Hz) signal과 δ 5.04~5.22의 broad singlet 또는 doublet(1.5~2.0 Hz) signal은 각각 2개의 특징적인 anomeric proton peak으로 2개의 단당류가 존재함을 알 수 있었다. ¹H-NMR spectra에서 나타난 rhamnose의 특징적인 signal(δ 0.97~1.18, $J=6.0\sim6.5$ Hz)과 ¹³C-NMR spectra에서 보여주는 12개의 탄소 signal의 chemical shift 값으로부터 2개의 당은 각각 glucose와 rhamnose임을 확인하였다. 추가적으로 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectra에서 phenylethanoid moiety에 해당하는 2개의 methylene signal이 확인되었다. 화합물 2는 2개의 methoxy peak(δ 3.83 and 3.90; δ 55.3 and 55.4), 그리고 화합물 3은 하나의 methoxy signal(δ 3.81; δ 55.3)이 부가적으로 존재하였으며 이는 ESI-MS에서 측정된 화합물들의 molecular weight로부터 더욱 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 화합물 1~4는

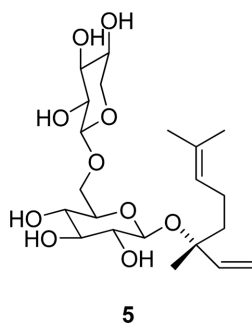
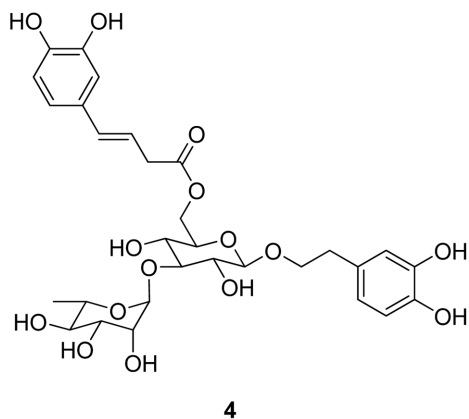
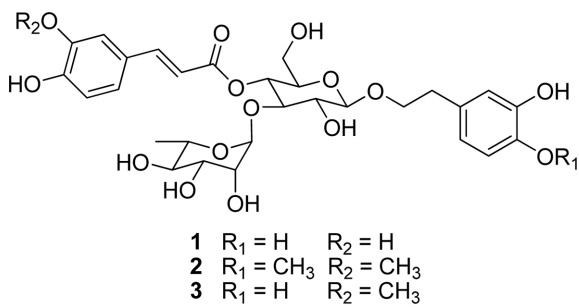


Fig. 1. Chemical structures of compounds **1-5** isolated from the flower of *Clerodendrum trichotomum*.

phenylethanoid와 phenylpropanoid, 그리고 glucose와 rhamnose를 포함하는 화합물로 각각의 수소 및 탄소 chemical shift 값과 coupling 양상 그리고 δ 3.80~3.90에 존

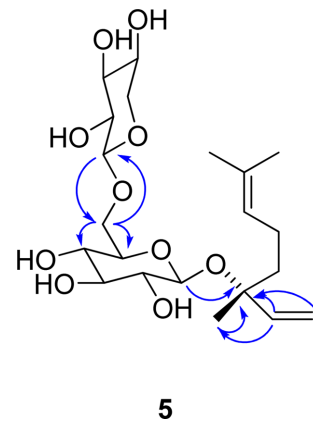


Fig. 2. Key HMBC correlations for compound **5**.

재하는 methoxy group의 차이로부터 **1-4**은 각각 acteoside, martynoside, leucosceptoside A 및 isoacteoside임을 알 수 있었고 이들의 spectral data는 문헌 기재 값^{7,24-26}과 잘 일치 하였다. 화합물 **5**는 $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 δ 4.17(d, $J=7.5$ Hz) 및 4.21(d, $J=7.5$ Hz)에 존재하는 2개의 anomeric proton peak와 δ 2.90~3.95에 존재하는 당의 signal들로부터 2개의 단당류가 존재함을 알 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 δ 5.14(dd, $J=11.0, 1.0$ Hz), 5.20(dd, $J=17.5, 1.0$ Hz) 및 5.89(dd, $J=17.5, 11.0$ Hz)에서의 chemical shift 및 coupling 양상으로부터 말단에 형성되어있는 하나의 olefinic group을 확인하였으며, δ 5.08(brt, $J=7.5$ Hz)에서 1개의 olefinic proton을 확인하였다. 추가적으로 δ 1.28, 1.55 및 1.64에서 각각 singlet으로 3개의 methyl signal과 δ 1.50(dd, $J=9.8, 6.8$ Hz) 및 1.96(p, $J=7.0$ Hz)에서 2개의 methylene signal을 관찰하였고 이들 aglycone에 해당하는 탄소의 signal은 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 δ 17.3(q), 21.9(t), 22.8(q), 25.2(q), 41.0(t), 78.8(s), 114.4(t), 124.5(d), 130.2(s), 143.3(d)에서 확인할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 보여지는 당의 chemical shift 값(δ 65.4, 68.2, 69.4, 69.9, 73.1, 73.4, 75.3, 76.2, 76.7, 97.8, and 103.6)으로부터 2개의 당은 glucose와 xylose로 확인하였다. 탄소 10개의 aglycone은 spectral data로부터 linalool임을 알았고 glucose, xylose 및 aglycone의 결합 형태는 HMBC를 포함한 2D-NMR data로부터 확인할

Table I. Scavenging effect (%) of compounds **1-5** from the flower of *Clerodendrum trichotomum* on DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical

Compounds	100 $\mu\text{g/mL}$	50 $\mu\text{g/mL}$	10 $\mu\text{g/mL}$	5 $\mu\text{g/mL}$
1	101.13	92.61	93.05	92.29
2	85.66	72.80	38.82	11.00
3	86.33	95.95	46.53	35.47
4	100.05	91.87	91.56	90.94
5	35.66	33.91	13.74	6.55
L-Ascorbic acid	97.78	98.54	44.38	20.96

수 있었다(Fig. 2). 이상의 결과로부터 화합물 5는 linalyl 3-O- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside인 neohancoside A²⁷⁻²⁹)로 확정하였다.

Clerodendrum 속 식물을 대상으로 다양한 생리활성이 연구되었고, 본 속 식물은 높은 약학적 가치를 가진 것으로 판단되고 있다.³⁰ 누리장나무 또한 각종 약리활성이 연구되었으며 함유성분인 phenylpropanoid 화합물 및 flavonoid 화합물들의 항산화 활성이 다수 보고되었다.^{9-11,21} 누리장나무 꽃으로부터 분리된 배당체 화합물 5종의 항산화 활성은 DPPH free radical scavenging assay법을 적용하여 평가하였으며 대조 물질로 L-ascorbic acid를 사용하였다. 화합물 1~5의 항산화 활성을 측정된 결과, 화합물 1~4는 강한 항산화 활성을 보였고, 특히 화합물 1, 3, 4가 대조 물질인 L-ascorbic acid보다 높은 항산화 활성을 나타내었다(Table I).

결 론

누리장나무 꽃 추출물의 용매분획을 각종 column chromatography에 적용하여 5종의 화합물을 분리하였고, 그 이화학적 특징 및 기기 분석 결과로부터 화학구조를 규명하였다. 분리된 화합물 1~5는 phenylpropanoid glycoside인 acteoside(1), martynoside(2), leucosceptoside A(3), isoacteoside(4)와 monoterpenoid glycoside인 neohancoside A(5)로 각각의 spectral data와 문헌 기재 값과의 비교를 통하여 확정하였다. 분리된 5종의 화합물은 누리장나무 꽃으로부터 처음으로 분리 보고되는 성분이며, 특히 neohancoside A(5)는 *Clerodendrum* 속 식물뿐만 아니라 마편초과(Verbenaceae)의 식물에서도 최초로 분리 보고되는 화합물이다. 화합물 1~5의 DPPH free radical scavenging assay법을 이용한 항산화 활성 검색 결과, 1~4는 강한 항산화 활성을 나타내었고, 특히 화합물 1, 3, 4는 대조 물질인 L-ascorbic acid보다 우수한 항산화 활성을 나타내었다. 본 연구에서 분리된 화합물과 항산화 활성 검색 결과로부터 누리장나무의 꽃 또한 약용 자원으로서 높은 가치가 있을 것으로 판단된다.

인용문헌

1. 이창복 (2003) 원색대한식물도감, 110. 향문사, 서울.
2. 이우철 (1996) 원색한국기준집식물도감, 299. 아카데미서적, 서울.
3. 국가중위약관리국 중화본초위원회 (1999) 중화본초 6: 576-579. 상해과학기술출판사, 상해.
4. Li, L.-Z., Wang, M.-H., Sun, J.-B. and Liang, J.-Y. (2014) Abietane diterpenoids and other constituents from *Clerodendrum trichotomum*. *Biochem. Syst. Ecol.* **56**: 218-220.
5. Wang, W.-X., Xiong, J., Tang, Y., Zhu, J.-J., Li, M., Zhao, Y., Yang, G.-X., Xia, G. and Hu, J.-F. (2013) Rearranged abietane diterpenoids from the roots of *Clerodendrum trichotomum* and their cytotoxicities against human tumor cells. *Phytochemistry* **89**: 89-95.
6. Kawai, K., Nishida, R. and Fukami, H. (1999) Clerodendrin I, a New Neoclerodane Diterpenoid from *Clerodendrum trichotomum*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **63**: 1795-1797.
7. Kim, H. J., Woo, E.-R., Shin, C.-G., Hwang, D. J., Park, H. and Lee, Y. S. (2001) HIV-1 integrase inhibitory phenylpropanoid glycosides from *Clerodendrum trichotomum*. *Arch. Pharm. Res.* **24**: 286-291.
8. Nagao, T., Abe, F. and Okabe, H. (2001) Antiproliferative constituents in the plants 7. Leaves of *Clerodendron bungei* and leaves and bark of *C. trichotomum*. *Biol. Pharm. Bull.* **24**: 1338-1341.
9. Chae, S., Kang, K. A., Kim, J. S., Hyun, J. W. and Kang S. S. (2006) Trichotomoside: a new antioxidative phenylpropanoid glycoside from *Clerodendrum trichotomum*. *Chem. Biodivers.* **3**: 41-48.
10. Chae, S., Kang, K. A., Kim, J. S., Kim, H. K., Lee, E. J., Hyun, J. W. and Kang, S. S. (2007) Antioxidant activities of acetylmartynosides from *Clerodendrum trichotomum*. *J. Appl. Biol. Chem.* **50**: 270-274.
11. Masateru, O., Chisato, F., Kana, M., Sayuri, N., Shin, Y., Masafumi, O., Junei, K., Masashi, E., Koki, Y., Hitoshi, Y. and Toshihiro, N. (2013) A new diterpenoid from the leaves of *Clerodendrum trichotomum*. *J. Nat. Med.* **67**: 404-409.
12. Min, Y. S., Yim, S. H., Bai, K. L., Choi, H. J., Jeong, H. J., Park, S. Y., Ham, I., Wahng, W. K. and Sohn, U. D. (2005) The effects of apigenin-7-O- β -D-glucuronopyranoside on reflux oesophagitis and gastritis in rats. *Autonomic & Autocoid Pharmacology* **25**: 85-97.
13. Chen, Z. N., Xu, P. J. and Yao, T. R. (1989) Structure of clerodendrin isolated from *Clerodendrum trichotomum* Thunb. *Waoxue Xuebao* **23**: 789-791.
14. Masayoshi, O., Hisakatsu, H., Nobusuke, K., Isao, M. and Zenzo T. (1971) Studies on the components of *Clerodendrum trichotomum* Thunb. III. A new glycoside, acetin-7-glucuronide from the leaves. *Chem. Pharm. Bull.* **19**: 148-152.
15. Iwadare, S., Shizuri, Y., Sasaki, K. and Hirata, Y. (1974) Isolation and structure of trichotomine and trichotomine G₁. *Tetrahedron* **30**: 23-24.
16. Toyoda, Y., Kumagai, H., Irikawa, H. and Okumura Y. (1982) Isolation of four indolizino(8,7-b)indole-5-carboxylic acids from *Clerodendrum trichotomum* Thunb. *Chem. Lett.* **6**: 903-906.
17. Irikawa, H., Toyoda, Y., Kumagai, H. and Okumura Y. (1989) Isolation of four 2,3,5,6,11,11b-hexahydro-3-oxo-1H-indolizino[8,7-b]indole-5-carboxylic acids from *Clerodendrum trichotomum* Thunb. and properties of their derivatives. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**: 880-887.
18. Xu, R.-L., Wang, R., Ding, L. and Shi, Y.-P. (2013) New

- cytotoxic steroids from the leaves of *Clerodendrum trichotomum*. *Steroids* **78**: 711-716.
19. Bolger, L. M., Rees, H. H., Ghisalberti, E. L., Goad, L. J. and Goodwin, T. W. (1970) Isolation of two new sterols from *Clerodendrum campbellii*. *Tetrahedron Lett.* **35**: 3043-3046.
 20. Tian, P., Li, C., Wang, J. and Kang, W. (2011) Analysis on volatiles in *Clerodendrum trichotomum* Thunb. by head-space solid phase micro-extraction coupled with GC-MS. *Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa* **23**: 1077-1079.
 21. Lee, J.-W., Kang, S. C., Bae, J. J., Lee K. B. and Kwak J. H. (2015) Flavonoids from the flower of *Clerodendrum trichotomum*. *Kor. J. Pharmacogn.* **46**: 289-294.
 22. Yoshida, T., Mori, K., Hatano, T., Okumura, T., Uehara, I., Komagoe, K., Fujita, Y. and Okuda T. (1989) Studies on inhibition mechanism of autoxidation by tannins and flavonoids. V. Radical scavenging effects of tannins and related polyphenol on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. *Chem. Pharm. Bull.* **37**: 1919- 1921.
 23. Cao, G., Sofic E. and Prior, R. L. (1997) Antioxidant and pro-oxidant behaviour of flavonoids: structure activity relationships. *Free Radical Bio. Med.* **22**: 749-760.
 24. Wu, Y.-T., Lin, L.-C., Sung, J.-S. and Tsai, T.-H. (2006) Determination of acteoside in *Cistanche deserticola* and *Boschniakia rossica* and its pharmacokinetics in freely-moving rats using LC-MS/MS. *J. Chromatogr. B* **844**: 89-95.
 25. Calis, I., Lahloub, M. F., Rogenmoser E. and Sticher, O. (1984) Isomartynoside, a phenylpropanoid glycoside from *Galeopsis pubescens*. *Phytochemistry* **23**: 2313-2315.
 26. Miyase, T., Koizumi, A., Ueno, A., Noro, T., Kuroyanagi, M., Fukushima, S., Akiyama, Y. and Takemoto, T. (1982) Studies on the acyl glycosides from *Leucoseptrum japonicum* (M_{1Q}.) Kitamura et Murata. *Chem. Pharm. Bull.* **20**: 2732-2737.
 27. Konda, Y., Toda, Y., Harigaya, Y., Lou, H., Li, X. and Onda, M. (1992) Two new glycosides, hancoside and neohancoside A, from *Cynanchum hancockianum*. *J. Nat. Prod.* **55**: 1447-1453.
 28. Guo, W., Hosoi, R., Sakata, K., Watanabe, N., Yagi, A., Ina, K. and Luo, S. (1994) (S)-Linalyl, 2-phenylethyl, and benzyl disaccharide glycosides isolated as aroma precursor from Oolong tea leaves. *Biosci. Biotech. Biochem.* **58**: 1532-1534.
 29. Matsumura, S., Takahashi, S., Nishikitani, M., Kubota, K. and Kobayashi, A. (1997) The role of diglycosides as tea aroma precursors: synthesis of tea diglycosides and specificity of glycosidases in tea leaves. *J. Agric. Food. Chem.* **45**: 2674-2678.
 30. Kar, P., Goyal, A. K., Das, A. P. and Sen, A. (2014) Antioxidant and pharmaceutical potential of *Clerodendrum* L.: An overview. *International Journal of Green Pharmacy* **8**: 210-216.
- (2016. 11. 22 접수; 2016. 12. 08 심사;
2016. 12. 15 게재확정)