

# NMR Spectroscopy를 이용한 Flavonoid의 成分 分析과 그 實際

姜 三 植

서울大學校 生藥研究所  
(Received May 20, 1982)

Sam Sik Kang

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110, Korea

## Applications of NMR Spectroscopy in Analysis of Flavonoids

人類의 疾病을 치료하기 위한 끊임 없는 試圖는 지금까지 疾病에 有效한 많은 藥物을 개발하여 왔으나 文化의 發達과 더불어 疾病도 多樣해지고 또 새로운 형태의 疾病이 끊임없이 우리 人間에 挑戰하고 있으므로 우리 人類가 生存하기 위한 끊임없는 應戰이 必要하다고 생각된다. 이런 의미에서 天然物에서의 새로운 藥物의 開發과 이들 藥物의 科學的 品質管理는 古來로부터 漢藥을 使用해 오고 있는 現 우리나라의 실정에서는 중요한 의미가 있으며 이런 目的을 達成하기 위해서는 分析의인 方法을 통한 化合物의 分離 및 그 構造解析이 필수적이라고 사료된다. 이들 化合物의 構造解析은 古典的인 化學的 方法에서 最近에는 제반 機器의 發達과 더불어 spectroscopic method에 依한 즉 mass, NMR, IR, UV 등의 data를 종합하고 여기에 化合物의 物理化學的 性質을 利用하여 決定하는 것이 最近의 추세이다. 이 가운데서도 NMR spectroscopy를 利用한 構造解析은 매우 중요하며 특히 化合物의 종류에 따라서는 絶對的이라고 사료된다.

특히 flavonoid는 植物에 광범위하게 分布되어 있으며 그 flavonoid가 갖는 구조적 特異性, 즉 pyrone環 自體의 산소, C=O基 및 phenol性 OH에 기인한 生體內에서의 強한 親和力에 의한 多樣한 藥理作用이 있음이 報告되었으며,<sup>1)</sup> 1975年 문헌에 biological activity를 갖고 있다고 報告된 化合物 326가지 중에서 6%를 占有하며 flavonoid와 類似構造를 갖는 phenol性 物質까지 합하면  $\frac{1}{3}$ 을 占有하고 있는 사실로도 입증되고 있다.<sup>2)</sup>

따라서 이들 flavonoid의 NMR spectroscopy를 利用한 構造分析은 이와 類似 phenol性 物質에도 適用할 수 있다고 사료된다. 이 글에 引用된 data는 주로 피마자<sup>3)</sup> 및 산조인<sup>4)</sup>에서 分離한 flavonoid를 中心으로 NMR을 利用한 構造分析과 이때 야기되는 여러가지 實際 問題에 對하여 記述코자 한다.

天然에 存在하는 flavonoid를 大別하면 flavone, flavonol, isoflavone, flavanone, dihydroflavonol, aurone 및 chalcone으로 分類된다. 이중에서 自然에 많이 分布된 것이 flavone 및 flavonol類이다. 이들 flavonoid는 A, B, C, 3環으로 나누며 A環 proton이 B環이나 C環 proton보다 high field에서 나타난다. A環의 oxygenated pattern 가운데서 가장 많이 나타나는 5,7-dihydroxy group에서는 Table I에서와 같이 6번 proton이 8번 proton보다 high field에서 나타난다.<sup>5)</sup>

5번이 oxygenated 안되고 7번만 되면 5-H는 C環의 C=O group의 anisotropic effect로 인해 다

**Table I**-Chemical shifts of C-6 and C-8 protons of the flavonoids.

	H-6 <sup>a</sup>	H-8 <sup>a</sup>
5, 7-dihydroxy flavones		
flavonols	6.0~6.2	6.3~6.5
isoflavones		
7-O-glycosides of 5, 7-dihydroxy flavones		
flavonols	6.2~6.4	6.5~6.9
isoflavones		
5, 7-dihydroxy flavanones	5.75~5.95	5.9~6.1
flavanols		
7-O-glycosides of 5, 7-dihydroxy flavanones	5.9~6.1	6.1~6.4
flavanols		

<sup>a</sup>doublet, J=~2.5Hz.**Table II**-Chemical shifts of C-2', -6' and C-3', -5' protons in 4'-oxygenated flavonoids.

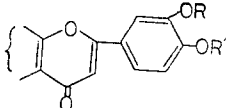
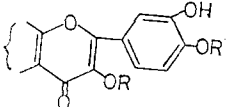
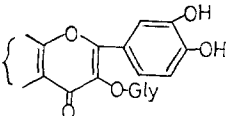
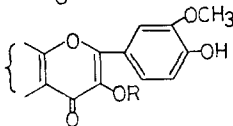
4'-oxygenated flavonoids	H-2', -6' <sup>a</sup>	H-3', -5' <sup>a</sup>
Flavanones	7.1~7.3	6.5~7.1
Dihydroflavonols	7.2~7.4	6.5~7.1
Isoflavones	7.2~7.5	6.5~7.1
Chalcones <sup>b</sup>	7.4~7.6	6.5~7.1
Aurones	7.6~7.8	6.5~7.1
Flavones	7.7~7.9	6.5~7.1
Flavonols	7.9~8.1	6.5~7.1

<sup>a</sup>doublet, J=8.5Hz. <sup>b</sup>Values are quoted for H-2, -6 (1st column) and H-3, -5 (2nd column).

른 어떤 proton보다 low field에서 나타난다. 즉 7, 3', 4'-trihydroxy flavone<sup>6)</sup>에서는 5-H는 7.90 ppm에서 J=9Hz의 doublet로 나타난다.

B環 proton은 A環보다는 low field에서 나타난다. 4'-oxygenated flavonoid에 있어 2', 6' 및 3', 5'는 AB system의 doublet로 나타나며 flavonoid의 種類에 관계없이 3', 5' proton이 2', 6'보다 high field에 나타난다. 또한 3', 5' proton은 flavonoid의 종류에 관계없이 6.5~7.1ppm에서 나타나나 2', 6' proton은 C-2, C-3 위치에 double bond가 있거나 3位置가 oxygenated되면 더욱 low field로 shift된다.

**Table III**-Chemical shifts of C-2' and C-6' protons in 3', 4'-oxygenated flavonoids.

	H-2' <sup>a</sup>	H-6' <sup>b</sup>
	7.2~7.3	7.3~7.5
R=R'=H R=H, R'=CH <sub>3</sub>		
	7.5~7.7	7.6~7.9
R=H or CH <sub>3</sub> R'=H or CH <sub>3</sub>		
	7.2~7.5	7.3~7.7
	7.6~7.8	7.4~7.6
R=H, CH <sub>3</sub> or Gly		

<sup>a</sup>doublet, J=2.5Hz <sup>b</sup>quartet, J=2.5, 8.5Hz**Table IV**-Chemical shifts of the C-1'' protons of glucosyl and rhamnosyl substituents which are directly attached to flavonoid hydroxyl groups.

	Sugar C-1 proton
Flavonoid 7-O-glucoside	4.8~5.2
Flavonol 3-O-glucoside	5.7~6.0
Flavonol 7-O-rhamnoside	5.1~5.3
Flavonol 3-O-rhamnoside	5.0~5.1
Dihydroflavonol 3-O-glucoside	4.1~4.3
Dihydroflavonol 3-O-rhamnoside	4.0~4.2

Table II에 이들 flavonoid類의 B-ring proton의 chemical shift를 表示하였으며 Table III에 3', 4'-oxygenated pattern에 있어서 2', 5', 6'-proton의 chemical shift를 表示하였다.<sup>5)</sup> Flavonol類에 있어서 3'-methoxy-4'-hydroxy pattern과, 3'-hydroxy-4'-methoxy pattern은 NMR spectrum으로 쉽게 구분할 수 있다.

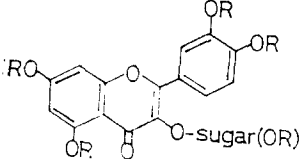
즉 3'에 methoxyl group이 있을 때는 2' proton이 6'보다 low field에서 나타나나, 4'-methoxyl 에서는 이와 反對로 나타난다. 例를들면 3,3'-dimethyl quercetin의 경우 7.63ppm에서 2'-H이, 7.55ppm에서 6'-H이 나타난다.

自然에는 flavonoid가 糖과 結合된 glycoside 상태로도 많이 存在하고 있다. 糖으로는 glucose, rhamnose등이 많고 galactose, xylose, mannose等은 드물게 發見된다.

Glucoside 및 rhamnoside에 있어서 糖의 種類와 이들 糖의 結合位置는 anomeric proton의 chemical shift를 가지고 Table IV에서와 같이 대략적으로 判別할 수 있다.<sup>5)</sup>

Flavonoid glycoside에 있어서 糖의 interglycosidic bond나, 糖의 genin에 對한 結合位置 및 糖의 ring size決定, 기타 다른 data를 얻기 위해서 acetylation이나 permethylation등을 실시 유도체를 合成하는 경우가 많다. 이때 aromatic ring proton의 chemical shift를 보면 모두 low field로 shift된다. Acetate의 경우<sup>5)</sup> o-proton은 0.3ppm, p-proton은 0.5ppm, m-proton은 0.15ppm정도 downfield shift 되며 Table V 및 VI에 kaempferol<sup>3)</sup> 및 quercetin類<sup>3)</sup>의 flavonol glycoside 유도체에 대한 例를 나타내었다.

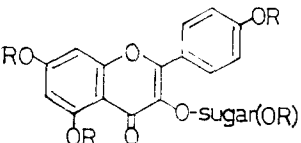
Table V-Chemical shifts on flavonoid nucleus in quercetin glycoside methylethers and acetates.



	R=H	R=CH <sub>3</sub>	$\Delta\delta$	R=Ac	$\Delta\delta$
H-6	6.21	6.35	+0.14	6.83	+0.62
H-8	6.40	6.48	+0.08	7.30	+0.90
H-2'	7.57	7.92	+0.35	7.93	+0.36
H-5'	6.85	6.94	+0.09	7.33	+0.48
H-6'	7.57	7.68	+0.11	7.96	+0.39

\*Sugar: Glucose, xylose and rutinose.

Table VI-Chemical shifts on flavonoid nucleus in kaempferol glycoside methylethers and acetates.



	R=H	R=CH <sub>3</sub>	$\Delta\delta$	R=Ac	$\Delta\delta$
H-6	6.21	6.33	+0.12	6.83	+0.62
H-8	6.43	6.48	+0.05	7.28	+0.85
H-2', 6'	8.03	8.07	+0.04	8.04	+0.01
H-3', 5'	6.89	6.96	+0.07	7.22	+0.33

\* Sugar: Glucose, xylose and rutinose.

自然에는 또한 rhamnoglucoside가 많이 發見되고 있다. 지금까지 報告된 rhamnoglucoside의 interglycosidic bond의 結合 형태에는 rutinoid, neohesperidoside 및 runggioside이다. 이중 rutinoid 및 neohesperidoside는 흔히 발견되나 runggioside는 *Rungia repens*<sup>7)</sup>의 꽃에서 單離되었다. 따라서 이를 rutinoid 및 neohesperidoside를 NMR spectrum을 利用하여 決定하는 方法에 對하여 記述한다.<sup>8)</sup>

이들 flavonoid rhamnoglucoside를 acetylation시켜 그 NMR spectrum을 보면 糖의 methine 및 methylene proton은 3.0~6.0ppm에서 나타난다. Acetoxy基에 對하여  $\alpha$ 位置에 있는 모든

methine proton 및 2개의 ether ring 사이에 있는 proton, 즉 anomeric proton은 4.5~6.0ppm에서, methylene proton 및 single ether group 다음에 있는 proton은 3.0~4.4ppm에서 나타나므로 이 두 region, 즉 3.0~4.4ppm 對 4.5~6.0ppm 사이의 proton integration比는 rutinose의 경우 4:8, neohesperidose의 경우 5:7이므로 쉽게 구별할 수 있다. 이때 methoxyl group이 있으면 methoxyl基의 數만큼 감해주면 된다. 또한 이 두 flavonoid glycoside의 TMS ether의 NMR spectrum에서 rhamnose의 anomeric proton은 rutinose의 경우 4.2~4.4ppm, CH<sub>3</sub> group은 0.8~1.0ppm에서, neohesperidose의 경우 각각 4.9~5.0ppm 및 1.1~1.2ppm에서 나타난다.

다음에 NMR spectrum解析時 부딪치는 몇가지 實際問題에 대하여 記述하고자 한다. 흔히 순수물질을 얻기 위해 再結晶을 실시하는데 이때 使用한 溶媒가 flavonoid와 때로는 아주 강한 solvation을 일으켜서 보통의 方法으로는 이 solvate된 용매가 제거되지 않고 NMR spectrum상에 나타난다.

Fig. 1에 나타낸 spectrum은 7,3',4'-trihydroxyflavone<sup>6)</sup>의 NMR spectrum인데 3.2ppm부근에서 再結晶時 使用된 methanol의 CH<sub>3</sub> peak가 강하게 나타난 것을 볼 수 있다. 이런 경우 다른 spectral data를 종합하여 決定하던가 또는 再結晶溶媒를 다른 것으로 使用하든가 하여 정확한 構造決定을 해야 한다.

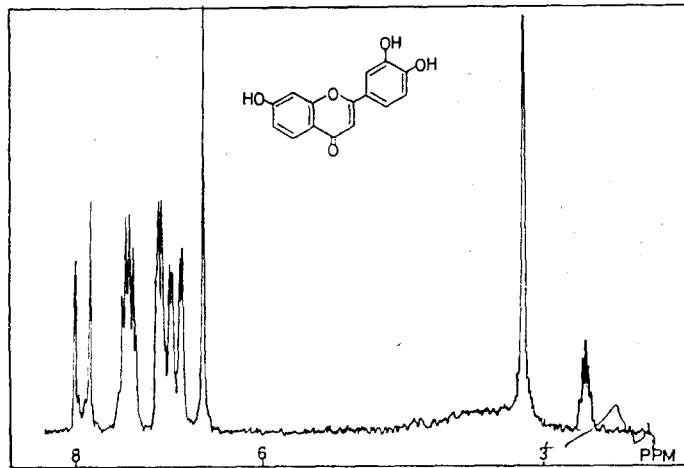


Fig. 1- NMR spectrum of solvated 7,3',4'-trihydroxy flavone in DMSO-d<sub>6</sub>.

두번째 문제는 flavonoid는 UV lamp에 쉽게 檢出되므로 微量의 flavonoid를 分離할때 또는 어떤 유도체를 合成하여 分離 및 정제시 흔히 preparative TLC를 자주 실시하게 된다. 이때 市販되는 silicagel에는 여러가지 adsorbent를 첨가하는데 이를 adsorbent나 또는 plate 보관중 흡착된 異物質이 溶媒에 溶出되어 이의 spectrum을 測定하면 Fig. 2에서와 같이 1.2ppm부근에서 강한 peak가 나타난다. 이와같은 物質들은 分子量 550정도의 high boiling hydrocarbon으로 밝혀지고 있다.<sup>9)</sup> 따라서 plate를 使用하기 전에 有機溶媒로 이들을 溶出시킨 다음에 plate를 使用해야 이런 방해물질을 제거 시킬수 있다.<sup>10)</sup>

다음에 flavonoid의 7番位置에 bulky group이 있고 C-2에 phenyl group이 있는 8-C-glucosyl-flavonoid acetate의 경우 그 NMR spectrum은 溫度에 따라서 rotational isomerism<sup>11)</sup>이 일어나서

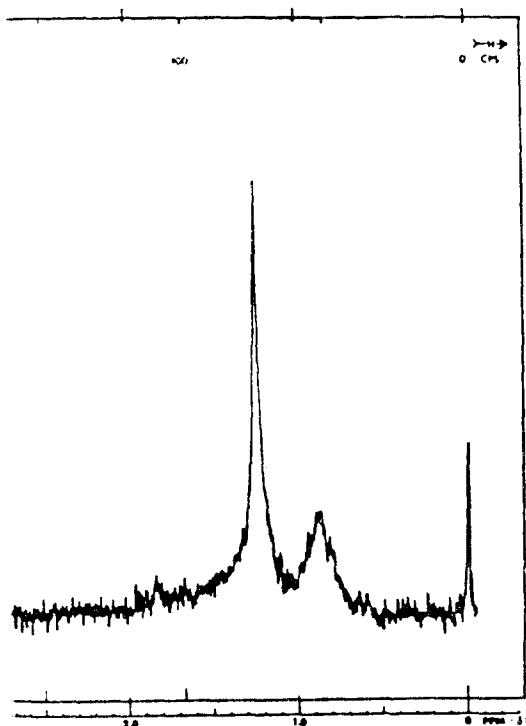


Fig. 2- N.M.R. spectrum of the contaminant from commercial silica gel.

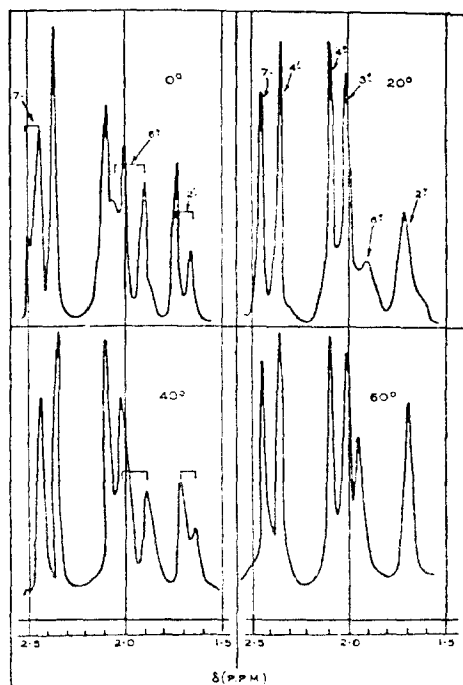


Fig. 3- Variation of the acetyl signals of bayin hexaacetate with temperature.

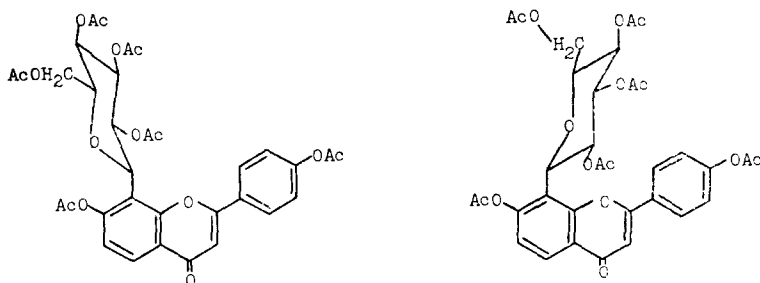


Fig. 4- Two possible conformers of bayin hexaacetate.

보통 우리가 흔히 NMR spectrum을 測定하는 40°C以下에서는 해석이 힘든 복잡한 spectrum을 얻게된다.

Fig. 3에 bayin hexaacetate의 NMR spectrum 중 acetate signal이 나타나는 region을 나타내었다.

그림에서 보느냐와 같이 60°C에서야 이를 acetate signal이 강한 singlet로 나타내므로 주의할 필요가 있다. 이와 같은 결과는 이 化合物이 Fig. 4에서와 같이 8C-1''C를 회전축으로 하여 生成된 2개의 安定한 isomer에 起因된 結果로 밝혀졌다.

最近에 이르러 flavonoid glycoside에 acyl group이 結合된 acylated flavonoid glycoside가 많이 發見되고 있다. 이를 acyl group은 acyl group의 종류나 糖의 種類 및 acyl group이 糖에 결합된

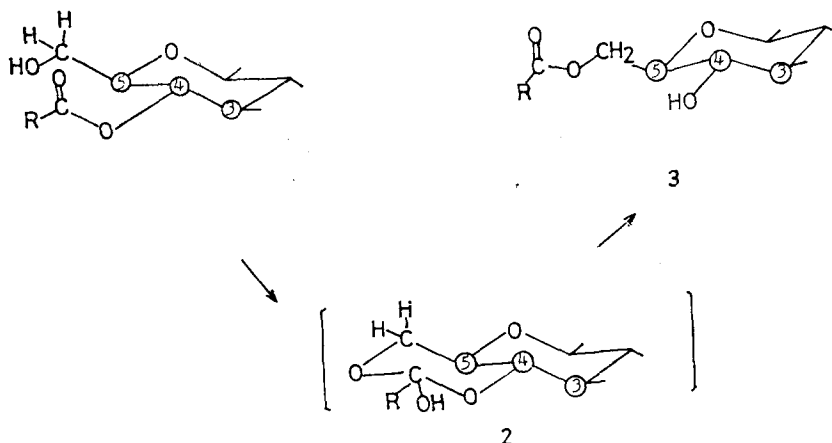


Fig. 5- The mechanism of the acyl migration in acylated flavonoid glycosides. (R=acyl group)

位置등에 따라서 다르지만 migration이 일어나서 artefact가 생성된다. Fig. 5에 glucose의 4番位置에 acyl group이 결합되어 있을 때 일어나는 acyl migration의 mechanism을 나타내었다.<sup>12)</sup>

이때 orthoester가 中間體로 생성되어 4番의 acyl group이 6番으로 移動된다. 이와 같은 acyl

Table VII-The natural flavonoid glycosides having the different ring size attached to the same aglycones.

Aglycone	Sugar(s)	Trivial name
Kaempferol	rhamnose(7)*	—
	rhamnofuranose(7)	—
Kaempferol	arabinose(3)	afzelin
	arabinofuranose(3)	—
Quercetin	glucose(3)	isoquercitrin
	glucofuranose(3)	hirsutrin
Quercetin	arabinose(3)	guaijaverin
	arabinofuranose(3)	avicularin
Quercetin	xylose(3)	reynoutrin
	xylofuranose(3)	—
Quercetin	galactose(3)	hyperoside
	galactofuranose(3)	isohyperoside
Quercetin	rhamnose(3)	quercitrin
	rhamnofuranose(3)	—
Quercetin	rhamnoglucose(3)	rutin
	rhamnoglucoside(3)	neorutin
Rhamnetin	arabinose(3)	—
	arabinofuranose(3)	—
Myricetin	arabinose(3)	—
	arabinofuranose(3)	betmidin

\* The numbers in parentheses indicate the position of attachment of sugar(s) in flavonoid glycosides.

migration은 中性液中에서 일어나기도 하며,<sup>13)</sup> 酸性 또는 alkali性에서는 특히 용이하게 일어나므로<sup>14)</sup> acylated flavonoid glycoside의 취급에는 많은 주의가 요망된다.

近者에 分析方法내지 手段의 發達과 더불어 flavonoid glycoside에 있어서 結合된 糖의 ring size가 問題가 되고 있다. Table VII에 지금까지 밝혀진 flavonoid glycoside中 ring size만이 다른 몇가지 化合物의 例를 나타내었다. 문헌을 보면 糖의 ring size가 언급되지 않은 경우가 많은 것을 볼 수 있으며 특히 過去에 밝혀진 것 중에서 最近에 그 ring size가 問題가 된 것들이 있다. 다음에 quercetin-3-O-glucoside를 例로 들어 說明한다. 原來 quercetin-3-O-glucoside는 isoquercitrin이란 이름으로 많은 植物로부터 그 存在가 確認, 또는 報告되었다. 그러나 1970年 Pakudina等<sup>15)</sup>이 *Gossypium hirsutum*의 꽃에서 單離한 quercetin-3-O-glucoside는 지금까지 報告된 quercetin-3-O-β-D-glucofuranoside(3)와는 달리 β-D-glucofuranoside임을 밝혔으며 hirsutrin으로 命名하였다. 最近에 著者<sup>16)</sup>가 *Polygonum sachali-*

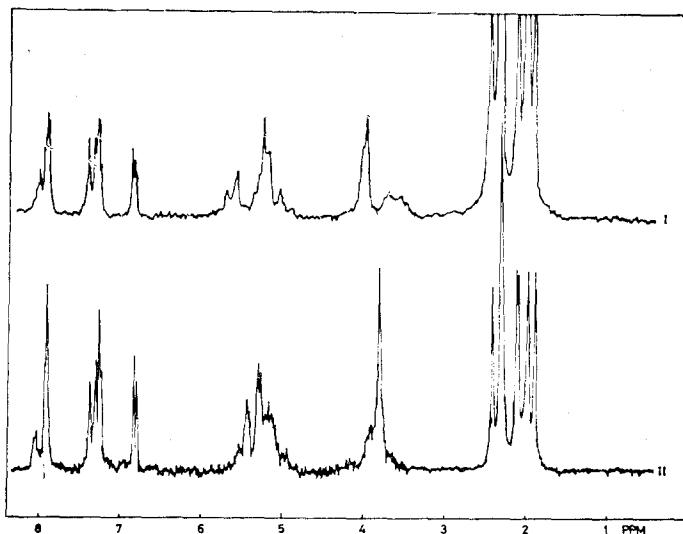


Fig. 6- NMR spectra of isoquercitrin acetate(I) and hirsutrin acetate(II). The spectrum of the acetyl signals in hirsutrin acetate (II) are reduced.

nense의 앞에서 單離한 quercetin-3-O-glucoside도 그 acetate의 NMR spectrum을 해석한 結果 quercetin-3-O-β-D-glucofuranoside (hirsutrin)임을 確定하였다. Isoquercitrin(I) 및 hirsutrin (II)의 acetate의 NMR spectrum을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 hirsutrin acetate(II)의 4個의 aliphatic acetyl signal의 chemical shift는 isoquercitrin acetate(I)의 그것과는 다르며 또 3.5~5.6ppm사이에서 나타나는 糖의 methylene 및 methine proton의 chemical shift 및 splitting pattern은 전혀 다르다. 또한 anomeric proton의 coupling constant도 2Hz로 glucopyranose의 7~8Hz 보다는 작다. 이 외에도 hirsutrin과 糖의 configuration만이 다른 quercetin-3-O-α-D-glucofuranoside도 報告되었다.<sup>17)</sup>

그러나 NMR spectrum을 利用한 糖의 ring size 決定은 다른 보조적인 手段을 利用해서 얻은 data와 종합해서 決定하는 것이 요망되며, 糖이 2個以上 結合된 flavonoid glycoside에서는 경우에 따라서 험든 경우가 자주 부딪친다.

마지막으로 言及하고자 하는 것은 Flavonoid-C-glycoside에 관한 문제이다. 1966年 Horowitz 및 Gentili<sup>18)</sup>는 *Vitex lucens*에서 單離한 O-D-xylosyl vitexin의 構造에서 xylose가 vitexin의 2''位置에 結合되어 있음을 NMR spectrum을 利用하여 밝혔다. 즉 Fig. 7에서 보는바와 같이 vitexin acetate의 NMR spectrum을 보면 1.74 및 1.91ppm에 각각 하나의 acetoxyl 基가 나타나는데 vitexin中 glucose의 6''-OH를 free

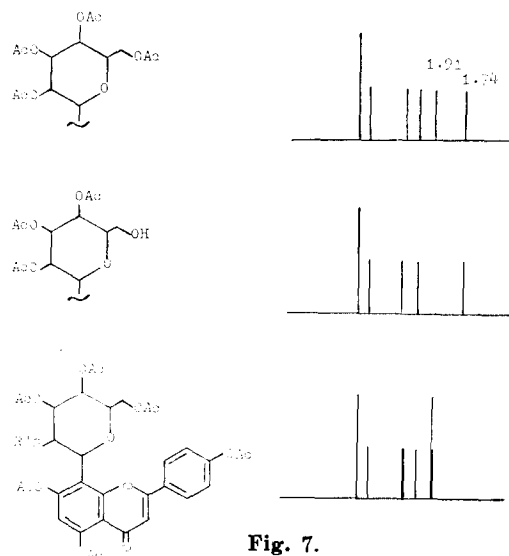


Fig. 7.

로 하여 NMR를 測定하면 1.91ppm에서 나타났던 signal이 나타나지 않으며, glucose의 2''-OH를 다른 치환기로 바꾸면 1.74ppm에서 나타난 signal이 나타나지 않음을 알고 1.74 및 1.91ppm에서 나타난 acetoxy기는 각각 2'' 및 6''位置의 acetoxy基로 決定하였다.

이와 같이 2'' 및 6'' acetoxy기가 비정상적으로 high field에서 나타나는 것은 2'' 및 6'' acetoxy基中の methyl基가 Fig. 8에서 보는 바와 같이 각각 A-ring 및 B-ring의 영향에 기인하는 것으로 밝혀졌다.<sup>19)</sup>

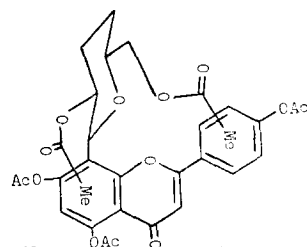


Fig. 8.

**Table VIII**-Chemical shift of acetyl methyl protons of acetylated C-glycosylflavones in deuteriochloroform.

	2''-O-acetyl		6''-O-acetyl	
	Normal range 1.80~1.83	Higher field 1.70~1.73	Normal range 2.01~2.04	Higher field 1.90~1.95
6-C-Glycosylflavones				
Isovitexin heptaacetate	1.83		2.04	
Keyakinin heptaacetate	1.80		2.01	
Isoorientin octaacetate	1.82		2.02	
6-C-Glycosyldiosmetin heptaacetate	1.81		2.02	
8-C-Glycosylflavones				
Vitexin heptaacetate		1.73		1.91
Bayin hexaacetate		1.72		1.90
7, 4'-Dimethylbayintetraacetate		1.70		1.91
Cytoside hexaacetate		1.73		1.92
Orientin octaacetate		1.72		1.95
8-C-glycosyldiosmetin heptaacetate		1.71		1.94

**Table IX**-Acetyl signals of flavone-6-C-glycoside peracetates.

Flavonoids	Aromatic acetyl		Sugar acetyl
	4'	5	
7-O-Glu-isoscoparin	2.36	2.50	1.75~2.22
Saponarin	2.35	2.50	1.78~2.23
Neosaponarin	2.34	2.49	1.74~2.23
Swertisin	2.32	2.48	1.78~2.06

**Table X**-Acetyl signals of 2''-substitute flavone-6-C-peracetates.

Flavonoids	Aromatic acetyl				Sugar acetyl
	5	7	3'	4'	
2''-Glu-isovitexin	2.48	2.48	—	2.34	1.90~2.13
2'', 4'-di-Glu-isovitexin	2.46	2.40	—	—	1.90~2.13
2''-cafeoyl-4'-Glu-isoorientin	2.52	2.52	2.30	—	2.00~2.08
2''-feruloyl-4'-Glu-isovitexin	2.52	2.52	—	—	2.00~2.08
2''-feruloylisoorientin	2.52	2.52	2.32	2.31	2.00~2.07
2''-cafeoylisoorientin	2.51	2.51	2.31	2.31	2.00~2.06
2'', 4'-di-Glu-isoorientin	2.46	2.39	2.31	—	1.90~2.12



이후로 이와같이 2'' 및 6'' acetoxy methyl group의 chemical shift가 high field로 shift되는 것으로써 Table VIII에서 보는 바와 같이 6-C-glycoside와 8-C-glycoside를 구별하는 手段으로 써<sup>20)</sup> 利用되어 왔으나 Table IX에서 보는 바와 같이 最近에 이르러 6-C-glycoside에 있어서도 2'' acetoxy methyl group이 higher field에서 나타나는 化合物이 報告되었다. Swertisin<sup>4)</sup>을 例로 들면 2''-O-acetyl methyl group이 1.78ppm에서 6''-O-acetyl methyl group이 2.02ppm에서 各各 나타난다.

또한 Table X에서 보는 바와 같이 2''가 置換된 flavone-6-C-glycoside peracetate에서 糖의 acetyl methyl group의 chemical shift는 모두 通常的인 범위에서 나타나고 있다. 이와 같은 사실로 미루어보아 2'' 및 6''의 acetyl methyl group의 chemical shift가 higher field로 shift되는 事實만으로 6-C 및 8-C-glycoside를 구별하는 척도로 삼는 것은 例外가 있음을 알 수 있다.

또한 Fig. 9에서 보는 바와 같이 2''位置가 置換되어 있다고 해도 higher field에서 acetyl methyl group의 signal이 나타남을 볼 수 있다. 즉 spinosin octaacetate<sup>21)</sup>나 最近에 Wagner等<sup>22)</sup>이 *Melandrium album*에서 單離한 glycoside 1 및 2의 peracetate에서 각각 1.78, 1.78 및 1.71ppm에서 acetyl methyl group의 signal이 나타난다.

따라서 지금까지 一般적으로 適用되어 왔던 Horowitz-Gentili의 法則을 一般적으로 適用할 수 있는 것이 아니고 例外가 있음을 알 수 있다.

이상 記述한 바와 같이 NMR spectroscopy를 利用한 flavonoid의 成分分析은 NMR spectrum의 精確한 解析이 絶대적이며, 지금까지 밝혀진 여러가지 問題點 및 例外的인 事實도 있음을 檢討하였다.

상식적인 이야기지만 天然藥物의 科學化된 品質管理는 그 藥物에 含有된 成分의 構造分析 없이는 힘들다고 생각된다. 그러나 그 天然藥物에서 얻은 物質이 꼭 有效成分이 아니라도 品質管理에는 利用할 수가 있다고 思料되므로 아직까지 거의 밝혀지지 않은 國產 天然藥物의 成分分析은 앞으로 꼭 해결되어야 할 과제라고 생각된다.

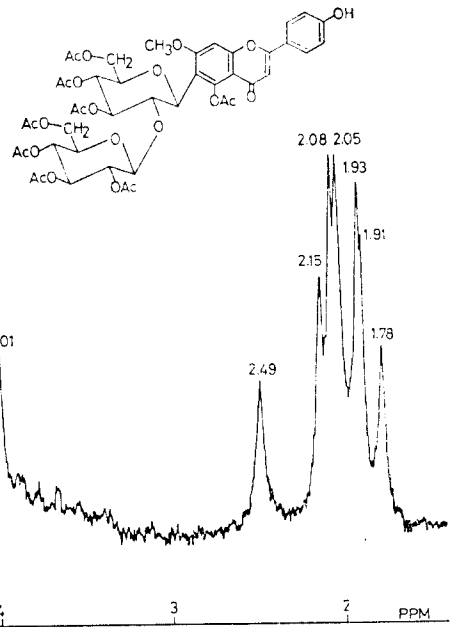


Fig. 9- NMR spectrum of spinosin octaacetate in  $CDCl_3$ .

## 文 獻

1. Z. Dinya and E. Hetényi, *Topics in flavonoid chemistry and biochemistry* (edited by L. Farkas, M. Gabor and F. Kállay), p. 240, Elsevier Scientific Publishing Comp. (1975).
2. H. Wagner, *Biochemistry of plant phenolics* (edited by T. Swain, J.B. Harborne and C.F. Van Sumere), p. 589, Plenum Press (1979).
3. S.S. Kang, Unpublished data.

4. W.S. Woo, S.S. Kang, S.H. Shim, H. Wagner, V.M. Chari, O. Seligmann and G. Obermeier, *Phytochemistry*, **18**, 353 (1979).
5. T.J. Mabry, K.R. Markham and M.B. Thomas, *The systematic identification of flavonoids*. p. 253, Springer-Verlag (1970).
6. P. Chamsuksai, J.S. Choi, S.S. Kang, W.S. Woo and H.S. Yang, *Program of commemoration of the 30th anniversary of the Pharmaceutical Society of Korea*, p. 81 (1981).
7. T.R. Seshadri and S. Vydeeswaran, *Phytochemistry*, **11**, 803(1972).
8. H. Rösler, T.J. Mabry, M.F. Cranmer and J. Kagan, *J. Org. Chem.*, **30**, 4346 (1965).
9. J.C.N. Ma, *J. Chromatog.*, **21**, 151 (1966).
10. T.L. Brown and J. Benjamin, *Anal. Chem.*, **36**, 446 (1964).
11. R.A. Eade, W.E. Hillis, D.H.S. Horn and J.J.H. Simes, *Aust. J. Chem.*, **18**, 715 (1965).
12. L. Birkofer, C. Kaiser, H. Kosmol, G. Romussi, M. Donike and G. Michaelis, *Ann.*, **699**, 223 (1966).
13. S. Asen and R.M. Horowitz, *Phytochemistry*, **16**, 147 (1977).
14. L. Birkofer, C. Kaiser and U. Thomas, *Z. Naturforsch.*, **23B**, 1051 (1968).
15. Z.P. Pakudina, V.B. Leont'ev, F.G. Kamaev and A.S. Sadykov, *Khim. Prir. Soedin.*, 555(1970).
16. S.S. Kang, and W.S. Woo, *Arch. Pharm. Res.*, **5**, 13(1982)
17. U.M. Murzagaliev, E.T. Tegisbaev and V.I. Litvinenko, *Khim. Prir. Soedin.*, **8**, 393 (1972).
18. R.M. Horowitz and B. Gentili, *Chem. Ind.*, 625 (1966).
19. B. Gentili and R.M. Horowitz, *J. Org. Chem.*, **33**, 1571 (1968).
20. D.K. Holdsworth, *Phytochemistry*, **12**, 2011 (1973).
21. W.S. Woo, K.H. Shin and S.S. Kang, *Kor. J. Pharmacog.*, **11**, 141 (1980).
22. H. Wagner, G. Obermeier, O. Seligmann and V.M. Chari, *Phytochemistry*, **18**, 907 (1979).