

## 왕느릅나무 수피의 페놀성 화합물 및 항산화 활성

권영민 · 이재희 · 이민원\*  
중앙대학교 약학대학

### Phenolic Compounds from Barks of *Ulmus macrocarpa* and Its Antioxidative Activities.

Young Min Kwon, Jae Hee Lee, and Min Won Lee\*  
College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

**Abstract** – Phytochemical examination of Barks of *Ulmus macrocarpa* has led to the isolation and characterization of two flavanone, taxifolin 7-O-β-D-glucopyranoside (1), taxifolin 3'-O-β-D-glucopyranoside (2), two flavanone eriodictyol 7-O-β-D-glucopyranoside (3), nalingenin 7-O-β-D-glucopyranoside (4), three flavan 3-ol, (+)-catechin (5), (-)-epicatechin (6), (+)-catechin 7-O-β-D-glucopyranoside (7) and one proanthocyanidin, procyanidin B-1 (8). Antioxidative activity of these compounds was determined by measuring the radical scavenging effect on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radicals. (+)-Catechin (5), (-)-epicatechin (6), (+)-catechin 7-O-β-D-glycopyranoside (7) and procyanidin B-1 (8) showed significant antioxidative activity.

**Key words** – *Ulmus macrocarpa*, Flavonoid, Condensed Tannin, Antioxidative Activities.

왕느릅나무 (*Ulmus macrocarpa*)는 느릅나무과 (Ulmaceae)에 속하는 낙엽교목으로서 한국(강원 북부)과 중국등지의 산기슭에서 자란다. 작은가지에 코르크가 발달하고 어릴 때는 잔 털이 있다. 잎은 어긋나고 달걀을 거꾸로 세운 모양으로 넓거나 긴 타원형으로 끝이 갑자기 뾰족해지며 길이 3.5~15.5 cm, 나비 2~9 cm이다. 잎 양면은 모두 거칠고 가장자리에 톱니가 있다. 잎자루는 길이 3~6 mm이고 털이 있다. 꽃은 5월에 피는데, 취산꽃차례[聚繖花序]로 모여난다. 열매는 시과(翅果)로 달걀을 거꾸로 세운 모양으로 넓고 길이 2~3 cm이며, 5월 말경에 익는다. 종자는 밑부분 가까이 달린다. 관상적 가치가 높으며,<sup>1,2)</sup> 나무껍질은 민간적으로 구충, 항진균, 종기등의 약제로 쓰인다.<sup>3,4)</sup>

국내 자생하는 *Ulmus*속 식물의 성분에 관한 연구는 Son<sup>5)</sup> 등은 당느릅나무 (*U. davidiana*) 근피에서 (+)-catechin, (+)-catechin 5-O-β-D-apiofuranoside의 분리를 보고하였다. Kim<sup>6)</sup> 등은 참느릅나무 (*U. parvifolia*)의 잎에서 isoquercetin, rutin을 분리하였고 Moon<sup>7)</sup> 등은 참느릅나무에서 sterols 및 sterol glucoside, catechin rhamnoside등을 분리하였다. 또, Lee<sup>8)</sup> 등은 느릅나무 (*U. davidiana* var. *japonica*) 근피에서 lyoniside, 5'-methoxysolariciresinol-9'-O-β-D-xylopyrano-

side, isolariciresinol-9'-O-β-D-xylopyranoside, rel-trans-dihydrodehydroconiferyl alcohol 4'-O-α-L-rhamnoside, icariside E3등의 6개의 lignan 및 neolignan을 분리하였고 Kim<sup>9)</sup> 등은 당느릅나무 근피에서 davidianone A, B, C, mansonone E, F, H, I의 sesquiterpene O-naphthoquinone을 분리하였다.

활성에 관한 연구는 느릅나무 수피엑스의 항염증 작용<sup>10)</sup>과 메탄올 엑스의 진통, 소염, 항균작용<sup>11)</sup> 및 위암 및 대장암 세포주에 대한 항암작용<sup>12)</sup>등이 보고되었다.

본 연구에서는 국내에서 자생되는 왕느릅나무 (*Ulmus macrocarpa*) 수피로부터 페놀성화합물을 분리하여 그 항산화 효과를 파악하고자 하였다.

#### 재료 및 방법

**실험재료** – 본 실험에서 사용한 왕느릅나무 (*Ulmus macrocarpa*)의 수피는 2002년 6월 서울 흑석동에서 채집하여 식물학적 검정을 거친 후 사용하였다.

**기기 및 시약** – IR spectrophotometer : Shimadzu IR-435 (Japan), KBr, <sup>1</sup>H-NMR spectrometer : Varian GEMINI 2000, 300 MHz (USA), <sup>13</sup>C-NMR spectrometer : Varian GEMINI 2000, 75 MHz (USA), FAB MS spectrometer :

\*교신저자(E-mail) : mwlee@cau.ac.kr

VG70-VSEQ (England) FAB source : ionized by 35 keV Cs<sup>+</sup> ion beam Matrix : Glycerol, TLC : Adsorbent; Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck, Germany), Cellulose (Sigma, USA), Solvent (v/v); CHCl<sub>3</sub> : MeOH : H<sub>2</sub>O = 6 : 4 : 1, 70 : 30 : 4 Detection ; Ethanolic-FeCl<sub>3</sub> solution, 10%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O (heating), UV-lamp (254 nm), Chromatographic gels : Sephadex LH-20 (25–100 μm, Sigma, USA), MCI-gel CHP-20P (75–150 μm, Mitsubishi, Japan), YMC-gel ODS-A(230/70, 400/230, 500/400 mesh, YMC Co, Japan), Low Pressure Liquid Column Chromatography (pump : Gilson minipuls 3, detector : Gilson 112 UV/VIS (254 nm), gel : YMC-gel ODS-A (500/400 mesh, YMC Co., Japan), data system : Autochro-Win 3.0 plus (Young-lin Co., Korea))

DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl), *l*-ascorbic acid는 Sigma에서 구입하였고, 99.5% ethanol은 Merck에서 구입하여 사용하였다. 기타용매는 1급 시약을 사용하여 실험하였다. 흡광도는 Opron-3000PC UV/Vis spectrophotometer (Hanson) 를 사용하여 측정하였다.

**추출 및 분리** – 음건한 재료 2 kg을 절단하여 80% aqueous acetone으로 실온에서 3회 추출하여 여과하였다. 그 추출액을 감압 농축한 후 H<sub>2</sub>O에 현탁하여 여과한 후 Sephadex LH-20 컬럼크로마토그래피 (gradient, H<sub>2</sub>O→MeOH)를 실시하여 5개의 분획을 얻었다. fr. 3을 MCI-gel CHP-20P 컬럼크로마토그래피 (gradient, H<sub>2</sub>O→MeOH) 및 Low Pressure 컬럼크로마토그래피 (gradient, H<sub>2</sub>O→MeOH)를 반복 실시하여 **7** (400 mg), **1** (550 mg)을 얻었다. 또한, fr.4를 MCI-gel CHP-20P 컬럼크로마토그래피 (gradient, H<sub>2</sub>O→MeOH), YMC ODS-gel 컬럼크로마토그래피 (gradient, H<sub>2</sub>O→MeOH), Low Pressure 컬럼크로마토그래피 (gradient, H<sub>2</sub>O→MeOH)를 반복 실시하여 compound **2** (80 mg), **3** (150 mg), **4** (80 mg)을 얻었다. 그리고 Fr. 5를 MCI-gel CHP-20P 컬럼크로마토그래피 (gradient, 40%→80% MeOH), YMC ODS-gel 컬럼크로마토그래피 (gradient, H<sub>2</sub>O→MeOH), Low Pressure 컬럼크로마토그래피 (gradient, H<sub>2</sub>O→MeOH)을 실시하여 Compound **5** (300 mg), **6** (300 mg), **8** (130 mg)를 분리하였다.

#### Compound 1

Brown amorphous powder, IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3400 (OH), 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1570 cm<sup>-1</sup>, 1520 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C), 1050 cm<sup>-1</sup> (glycosidic CO), Negative FAB MS : *m/z* 467 [M-H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : δ 3.30–3.85 (5H in total, m, glc-3,5,2,4,6), 4.56 (1H, d, *J*=11.7 Hz, H-3), 4.92 (1H, d, *J*=11.7 Hz, H-2), 4.97 (1H, d, *J*=7.5 Hz, glc-

1), 6.20 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-6), 6.23 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.98 (1H, d, *J*=8.1 Hz, H-5'), 7.11 (1H, dd, *J*=8.1, 2.1 Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-2'), <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : Table 1.

#### Compound 2

Brown amorphous powder, IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3400 (OH), 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1570 cm<sup>-1</sup>, 1520 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C), 1050 cm<sup>-1</sup> (glycosidic CO), Negative FAB MS : *m/z* 467 [M-H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : δ 3.20–3.60 (5H in total, m, glc-3,5,2,4,6), 4.46 (1H, d, *J*=11.7 Hz, H-3), 4.74 (1H, d, *J*=7.5 Hz, glc-1), 4.88 (1H, d, *J*=11.7 Hz, H-2), 5.79 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-6), 5.81 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.79 (1H, d, *J*=8.1 Hz, H-5'), 7.00 (1H, dd, *J*=8.1, 2.1 Hz, H-6'), 7.28 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-2'), <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : Table 1.

#### Compound 3

Brown amorphous powder, IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3400 (OH), 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1570 cm<sup>-1</sup>, 1520 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C), 1050 cm<sup>-1</sup> (glycosidic CO), Negative FAB MS : *m/z* 451 [M-H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 3.16–3.69 (5H in total, m, glc-3,5,2,4,6), 4.95 (1H, d, *J*=7.2 Hz, glc-1), δ 5.06 (1H, m, H-3), 5.35 (1H, m, H-3), 5.43 (1H, d, *J*=12.6 Hz, H-2), 6.13 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-6), 6.14 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.67 (1H, d, *J*=8.1 Hz, H-5'), 6.75 (1H, dd, *J*=8.1, 2.1 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-2'), <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : Table I.

#### Compound 4

Brown amorphous powder, IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3400 (OH), 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1570 cm<sup>-1</sup>, 1520 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C), 1050 cm<sup>-1</sup> (glycosidic CO), Negative FAB MS : *m/z* 435 [M-H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 2.74 (1H, m, H-3), δ 3.23 (1H, m, H-3), δ 3.19–3.66 (5H in total, m, glc-3,5,2,4,6), 5.35 (1H, d, *J*=7.5 Hz, glc-1), 5.51 (1H, d, *J*=10.8 Hz, H-2), 6.14 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-6), 6.14 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8), 6.79 (2H, d, *J*=8.1 Hz, H-3',5'), 7.33 (2H, d, *J*=8.4 Hz, H-2',6'), <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : Table I.

#### Compound 5

Brown amorphous powder, IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3400 (OH), 1570 cm<sup>-1</sup>, 1520 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C), Negative FAB MS

:  $m/z$  289 [M-H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) :  $\delta$  2.35 (1H, dd,  $J=16.2, 8.1$  Hz, H-4ax), 2.62 (1H, dd,  $J=16.2, 5.1$  Hz, H-4eq), 3.82 (1H, m, H-3), 4.48 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, H-2), 5.69 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-6), 5.88 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-8), 6.60 (1H, dd,  $J=8.1, 1.8$  Hz, H-6'), 6.69 (1H, d,  $J=8.1, 1.8$  Hz, H-5'), 6.72 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-2'), <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) : 27.9 (C-4), 66.4 (C-3), 81.1 (C-2), 94.0 (C-8), 95.3 (C-6), 99.2 (C-10), 114.7 (C-5'), 115.3 (C-2'), 118.6 (C-6'), 130.8 (C-1'), 145.1 (C-3'4'), 155.6 (C-7), 156.4 (C-5), 156.7 (C-9)

### Compound 6

Brown amorphous powder, IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3400 (OH), 1570 cm<sup>-1</sup>, 1520 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C), Negative FAB MS :  $m/z$  289 [M-H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) :  $\delta$  2.47 (1H, dd,  $J=16.2, 8.1$  Hz, H-4ax), 2.68 (1H, dd,  $J=16.2, 5.1$  Hz, H-4eq), 4.00 (1H, m, H-3), 4.73 (1H, s, H-2), 5.72 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-6), 5.89 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-8), 6.66 (1H, dd,  $J=8.1, 1.8$  Hz, H-6'), 6.69 (1H, d,  $J=8.1, 1.8$  Hz, H-5'), 6.89 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-2'), <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) : 28.3 (C-4), 65.0 (C-3), 78.2 (C-2), 94.3 (C-8), 95.3 (C-6), 99.7 (C-10), 115.0 (C-5'), 115.1 (C-2'), 118.2 (C-6'), 130.9 (C-1'), 144.7 (C-3'), 144.7 (C-4'), 156.0 (C-5), 156.5 (C-9), 156.8 (C-7)

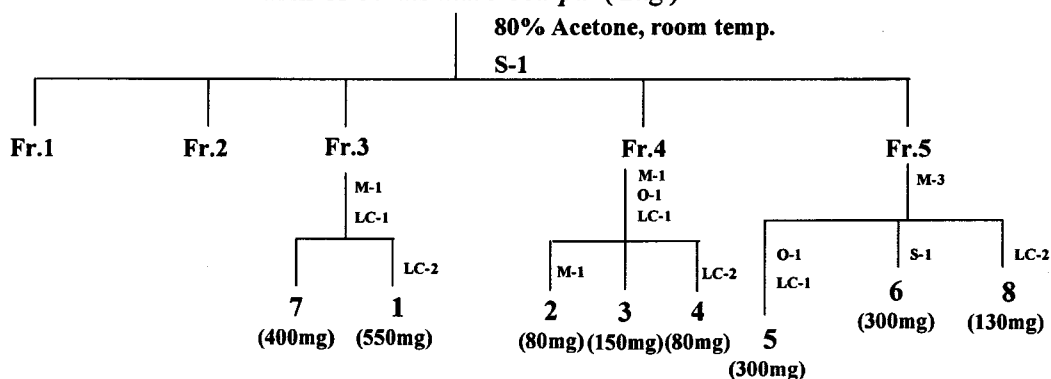
### Compound 7

Brown amorphous powder, IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3400 (OH), 1570 cm<sup>-1</sup>, 1520 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C), Negative FAB MS :  $m/z$  451 [M-H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) :  $\delta$  2.61 (1H, dd,  $J=16.2, 8.4$  Hz, H-4ax), 3.02 (1H, dd,  $J=16.2, 5.1$  Hz, H-4eq),  $\delta$  3.31–3.90 (5H in total, m, glc-3,5,2,4,6), 4.00 (1H, m, H-3), 4.61 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, glc-1), 4.65 (1H, d,  $J=6.6$  Hz, H-2), 6.05 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-6), 6.28 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-8), 6.72 (1H, dd,  $J=8.1, 1.8$  Hz, H-6'), 6.79 (1H, d,  $J=8.1, 1.8$  Hz, H-5'), 6.84 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-2'), <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) : 28.3 (C-4), 62.6 (glc-6), 68.7 (C-3), 71.4 (glc-4), 74.9 (glc-2), 78.2 (glc-3), 78.2 (glc-5), 82.9 (C-2), 97.1 (C-8), 98.3 (C-6), 102.6 (glc-1), 103.6 (C-10), 115.5 (C-5'), 116.4 (C-2'), 120.2 (C-6'), 132.2 (C-1'), 146.4 (C-3'), 146.5 (C-4'), 156.8 (C-5), 158.2 (C-9), 158.2 (C-7)

### Compound 8

Brown amorphous powder, IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3400 (OH), 1570 cm<sup>-1</sup>, 1520 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C) Negative FAB MS :  $m/z$  579 [M-H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) :  $\delta$  2.60 (1H, m, H-4t), 2.80 (1H, m, H-4t), 3.98 (1H, m, H-3t), 4.12 (1H, s, H-3u), 4.66 (1H, s, H-4u), 4.80 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-2t), 5.10 (1H, s, H-2u), 5.99–6.04 (3H, in total, H-8u, 6u, 6t), 6.71–7.01 (6H, in total, H-2', 5', 6')

### Barks of *Ulmus marcrocarpa* (2kg)



Chromato. Gel	Solvent system
S : Sephadex LH 20	1 : H <sub>2</sub> O-MeOH
M : MCI-gel CHP 20P	2 : 10%-50% MeOH
O : YMC ODS gel(500-400mesh)	3 : 40%-80% MeOH
LC : Low Pressure Liquid Chromatography.	

Extraction and isolation procedure



**Table I.**  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of Compound **1**, **1a**, **2**, **2a**, **3**, **3a**, **3b**, **4**, **4a** and **4b**

Carbon number	<b>1</b> **	<b>1a</b> **	<b>2</b> **	<b>2a</b> *	<b>3</b> *	<b>3a</b> *	<b>3b</b> *	<b>4</b> *	<b>4a</b> *	<b>4b</b> *
C-2	85.4	84.7	85.1	84.6	78.8	78.9	78.3	78.7	78.7	78.4
C-3	73.9	73.2	73.6	73.3	42.2	42.4	42.2	42.2	42.0	42.0
C-4	199.6	197.9	198.7	198.1	197.5	196.9	196.2	197.5	197.2	196.2
C-5	165.6	164.7	165.0	165.2	163.1	162.7	163.4	163.2	162.9	163.6
C-6	98.5	97.0	97.6	97.3	96.5	95.6	95.7	96.6	96.5	95.9
C-7	167.5	168.1	169.1	168.4	165.5	165.1	166.6	165.5	165.2	166.7
C-8	97.2	95.6	96.5	96.2	95.5	96.6	94.8	95.5	95.4	95.0
C-9	164.5	164.0	164.7	164.4	163.0	162.5	162.8	163.0	162.8	162.9
C-10	101.4	101.3	102.0	101.3	103.4	103.3	101.7	103.4	103.3	101.8
C-1'	129.9	129.3	130.3	129.8	129.4	129.2	129.4	128.8	128.8	128.9
C-2'	116.4	115.6	118.5	118.0	114.6	114.5	114.2	128.6	128.5	128.2
C-3'	146.5	145.8	146.8	146.3	146.0	145.1	145.1	115.3	115.2	115.2
C-4'	147.4	146.5	149.3	149.1	145.4	145.7	145.6	158.0	157.8	157.8
C-5'	116.1	115.6	117.1	116.1	115.5	115.4	115.3	115.3	115.2	115.2
C-6'	121.3	120.4	124.9	124.6	118.2	118.2	117.8	128.6	128.5	128.2
1"	103.7		104.2	103.7	99.7	99.6		99.7	99.5	
2"	74.7		75.0	74.7	73.1	73.2		73.1	73.1	
3"	77.8		77.8	77.4	76.4	77.2		76.4	76.3	
4"	71.2		71.6	71.3	69.6	69.7		69.5	69.5	
5"	78.3		78.5	78.0	77.1	76.4		77.1	77.1	
6"	62.3		62.6	62.4	60.6	60.7		60.6	60.6	

Solvent : \*DMSO- $d_6$ , \*\*CD $_3$ OD**1a** : taxifolin, **2a** : taxifolin 3'-O--D-glucopyranoside, **3a** : eriodictyol 7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, **3b** : eriodictyol, **4a** : nalingenin 7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, **4b** : nalingenin in the reference

$^1\text{H-NMR}$ 에서 B ring의 H-2', 5', 6'의 ABX type이 각각  $\delta$  7.28 (1H, d,  $J=2.1$  Hz), 6.79 (1H, d,  $J=8.1$  Hz), 7.00 (1H, dd,  $J=8.1, 2.1$  Hz)에서 나타났고 meta coupling 하는 H-8과 H-6이 각각  $\delta$  5.81 (1H, d,  $J=2.1$  Hz), 5.79 (1H, d,  $J=2.1$  Hz)에서 나타났다. C ring의 H-2와 H-3이 각각  $\delta$  4.88 (1H, d,  $J=11.7$  Hz), 4.46 (1H, d,  $J=11.7$  Hz)에서 나타났으며  $\delta$  4.74에서 glucose의 anomeric proton이 doublet ( $J=7.5$  Hz)으로 나타나 **2** 역시 taxifolin의 glucoside로 추정되었다.  $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 taxifolin의 C-3'가 146.8로 저자장 shift하고 C-2', C-4'도 각각 118.5와 149.8로 저자장 shift하여 나타났으며 최종적으로 문헌과의 비교를 통해 **2**을 taxifolin 3'-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 확인동정하였다(Table 1 참조).<sup>14-15)</sup>

Compound **3**은 갈색분말로서 FeCl $_3$ 에 양성이고 IR 스펙트럼에서 3400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 OH기, 1650  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O기, 1570  $\text{cm}^{-1}$ , 1520  $\text{cm}^{-1}$ 에서 aromatic C=C, 1050  $\text{cm}^{-1}$ 에서 glycosidic CO의 흡수가 나타나 flavonoid 배당체임을 알 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$ 에서 B ring의 H-2', 5', 6'의 수소가 각각  $\delta$  6.88 (1H, d,  $J=2.1$  Hz), 6.67 (1H, d,  $J=8.1$  Hz), 6.75 (1H, dd,

$J=8.1, 2.1$  Hz)에서 나타났고 meta coupling 하는 H-8과 H-6이 각각  $\delta$  6.14 (1H, d,  $J=2.1$  Hz), 6.13 (1H, d,  $J=2.1$  Hz)에서 나타났다. C ring의 H-2와 H-3이 각각  $\delta$  5.43 (1H, d,  $J=12.6$  Hz), 5.06 (1H, m) 및 5.35 (1H, m)에서 나타났으며,  $\delta$  4.95에서 glucose의 anomeric proton이 doublet ( $J=7.2$  Hz)으로 나타나 **3**은 5, 7, 3', 4'-tetrahydroxy flavanone (eriodictyol)의 glucoside임을 알 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 eriodictyol의 C-7이  $\delta$  165.5로 고자장 shift하고 C-6, C-8이 각각  $\delta$  96.5와 95.5로 저자장 shift하여 C-7위치의 OH에 glucose가 결합되어 있음을 확인하였고 최종적으로 문헌과의 비교를 통해 **3**을 eriodictyol 7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 확인동정하였다(Table I 참조).<sup>14-15)</sup>

Compound **4**은 갈색분말로서 FeCl $_3$ 에 양성이고 IR 스펙트럼에서 3400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 OH기, 1650  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O기, 1570  $\text{cm}^{-1}$ , 1520  $\text{cm}^{-1}$ 에서 aromatic C=C, 1050  $\text{cm}^{-1}$ 에서 glycosidic CO의 흡수가 나타나 flavonoid 배당체임을 알 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$ 에서 대칭하는 H-2', 6'와 H-3', 5'가 각각  $\delta$  7.33 (2H, d,  $J=8.4$  Hz), 6.79 (2H, d,  $J=8.1$  Hz)에서 나타났고

meta coupling하는 H-8과 H-6이 각각  $\delta$  6.14 (1H, d,  $J=2.4$  Hz), 6.14 (1H, d,  $J=2.4$  Hz)에서 나타났다. C ring의 H-2와 H-3이 각각  $\delta$  5.51 (1H, d,  $J=10.8$  Hz, H-2), 2.74 (1H, m),  $\delta$  3.23 (1H, m)에서 나타났으며  $\delta$  5.35에서 glucose의 anomeric proton이 doublet ( $J=7.5$  Hz)으로 나타나 4는 5, 7, 4'-trihydroxy flavanone (nalingenin)의 glucoside임을 알 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 nalingenin의 C-7이  $\delta$  165.5로 고자장 shift하고 C-6, C-8이 각각  $\delta$  96.6와 95.5로 저자장 shift하여 C-7 위치의 OH에 glucose가 결합되어 있음을 확인하였고 최종적으로 문헌과의 비교를 통해 4를 nalingenin 7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 확인동정하였다(Table I 참조).<sup>14-15)</sup>

Compound 5는 갈색분말로서  $\text{FeCl}_3$ 와 anisaldehyde sulfuric acid에 양성이고 IR 스펙트럼에서  $3400\text{ cm}^{-1}$ 에서 OH기,  $1570\text{ cm}^{-1}$ ,  $1520\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic C=C의 흡수가 나타나 flavan 3-ol 화합물임을 알 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$ 에서 B ring의 H-2', 5', 6'의 수소가 각각  $\delta$  6.72 (1H, d,  $J=1.8$  Hz), 6.69 (1H, d,  $J=8.1$  Hz), 6.60 (1H, dd,  $J=8.1, 1.8$  Hz) 나타났고 meta coupling 하는 H-8과 H-6이 각각  $\delta$  5.88 (1H, d,  $J=2.1$  Hz), 5.69 (1H, d,  $J=2.1$  Hz)에서 나타났으며 C ring의 H-3과 H-4ax, 4eq이 각각  $\delta$  3.82 (1H, m), 2.35 (1H, dd,  $J=16.2, 8.1$  Hz), 2.62 (1H, dd,  $J=16.2, 5.1$  Hz)에서 나타났다. 특히 H-2는  $\delta$  4.48에서 doublet ( $J=7.5$  Hz)으로 나타나 (+)-catechin임을 알 수 있었으며 문헌 및 표준품과의 비교를 통해 5을 (+)-catechin 으로 확인동정하였다.<sup>16)</sup>

Compound 6은 갈색분말로서  $\text{FeCl}_3$ 와 anisaldehyde sulfuric acid에 양성이고 IR 스펙트럼에서  $3400\text{ cm}^{-1}$ 에서 OH기,  $1570\text{ cm}^{-1}$ ,  $1520\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic C=C의 흡수가 나타나 flavan 3-ol 화합물임을 알 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$ 에서 B ring의 H-2', 5', 6'의 수소가 각각  $\delta$  6.89 (1H, d,  $J=1.8$  Hz), 6.69 (1H, d,  $J=8.1$  Hz), 6.66 (1H, dd,  $J=8.1, 1.8$  Hz)에서 나타났고 meta coupling 하는 H-8과 H-6이 각각  $\delta$  5.89 (1H, d,  $J=2.1$  Hz), 5.72 (1H, d,  $J=2.1$  Hz)에서 나타났으며 C ring의 H-3과 H-4ax, 4eq이 각각  $\delta$  4.00 (1H, m), 2.47 (1H, dd,  $J=15.0, 8.1$  Hz), 2.68 (1H, dd,  $J=16.2, 5.1$  Hz)에서 나타났다. 특히 H-2는  $\delta$  4.73에서 singlet으로 나타나 (-)-epicatechin임을 알 수 있었으며 문헌 및 표준품과의 비교를 통해 6을 (-)-epicatechin으로 확인동정하였다.<sup>17)</sup>

Compound 7은 갈색분말로서  $\text{FeCl}_3$ 와 anisaldehyde sulfuric acid에 양성이고 IR 스펙트럼에서  $3400\text{ cm}^{-1}$ 에서 OH기,  $1570\text{ cm}^{-1}$ ,  $1520\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic C=C의 흡수가 나타나 flavan 3-ol 화합물임을 알 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$ 에서 B ring의 H-2', 5', 6'의 수소가 각각  $\delta$  6.84

(1H, d,  $J=1.8$  Hz), 6.79 (1H, d,  $J=8.1$  Hz), 6.72 (1H, dd,  $J=8.1, 1.8$  Hz)에서 나타났고 meta coupling 하는 H-8과 H-6이 각각  $\delta$  6.28 (1H, d,  $J=2.1$  Hz), 6.05 (1H, d,  $J=2.1$  Hz)에서 나타났으며 C ring의 H-3과 H-4ax, 4eq이 각각  $\delta$  4.00 (1H, m), 2.61 (1H, dd,  $J=16.5, 8.4$  Hz), 3.02 (1H, dd,  $J=16.2, 5.1$  Hz)에서 나타났다. 한편 H-2는  $\delta$  4.65에서 doublet ( $J=6.6$  Hz)으로 나타났으며 또한,  $\delta$  4.61에서 glucose의 anomeric proton이 doublet ( $J=7.5$  Hz)으로 나타나 7은 (+)-catechin의 glucoside임을 알 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 전형적인 (+)-catechin의 glucoside peak를 보여주었고 문헌 및 표준품과의 비교를 통해 7을 (+)-catechin 7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 확인동정하였다.<sup>16)</sup>

Compound 8은 갈색분말로서  $\text{FeCl}_3$  및 anisaldehyde sulfuric acid에 양성이고 IR 스펙트럼에서  $3400\text{ cm}^{-1}$ 에서 OH기,  $1570\text{ cm}^{-1}$ ,  $1520\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic C=C,  $1050\text{ cm}^{-1}$ 에서 glycosidic CO의 흡수가 나타났으며, negative FAB MS에서  $m/z$  579  $[\text{M-H}]^-$  peak가 나타나 2분자의 flavan 3-ol 화합물이 축합된 proanthocyanidin 화합물로 추정되었다.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서 H-4'의 두 개의 proton signal이 각각  $\delta$  2.60 (1H, m), 2.80 (1H, m)에서 나타났고 H-4u의 signal은  $\delta$  4.66 (1H, s)에서 나타났다. 또한, H-2 및 3 u,t의 signal이 각각  $\delta$  3.98 (1H, m), 4.12 (1H, s), 4.80 (1H, d,  $J=8.0$  Hz), 5.10 (1H, s)에서 나타났다. 방향족 영역에서는 H-6u,t, 8u의 signal이  $\delta$  5.99-6.04 (3H in total)에서 나타났고 H-2', 5', 6'u,t의 2개의 ABX type은  $\delta$  6.71-7.01 (6H)에서 복잡한 signal패턴으로 나타나 8은 dimeric procyanidin으로써 위쪽 (u)이 epicatechin이고 아래쪽 (t)은 catechin인 procyanidin B-1으로 추정되었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에서도 epicatechin과 catechin이 합쳐진 복잡한 carbon signal 패턴이 나타났으며 문헌 및 표준품과의 비교를 통해 8을 procyanidin B-1으로 확인, 동정하였다.<sup>16)</sup>

이들 8가지 화합물에 대하여 DPPH를 이용한 항산화 활

Table II. Antioxidative Activity of Compounds 1-8

Compounds	IC <sub>50</sub> ( $\mu\text{g/ml}$ )
1	12.45
2	22.97
3	None
4	None
5	5.42
6	9.25
7	7.93
8	7.60
Ascorbic acid	6.42

성을 측정된 결과 flavanonol 형태 중에서는 taxifolin의 배당체인 **1** ( $IC_{50}=12.45 \mu\text{g/ml}$ )과 **2** ( $IC_{50}=22.97 \mu\text{g/ml}$ )만이 약한 활성을 나타내었으며, flavanone 형태에서는 모두 (**3**, **4**) 효과를 나타내지 않았다. 한편 flavan 3-ol인 **5**는 양성 대조군인 ascorbic acid ( $IC_{50}=6.42 \mu\text{g/ml}$ )보다 우수한 항산화 활성 ( $IC_{50}=5.42 \mu\text{g/ml}$ )을 나타내었고 **6**, **7**도  $IC_{50}$ 치가 각각  $9.25 \mu\text{g/ml}$ ,  $7.93 \mu\text{g/ml}$ 으로 강력한 항산화활성을 나타내었다. 또한, proanthocyanidin인 **8**도  $IC_{50}$ 치가  $7.60 \mu\text{g/ml}$ 의 우수한 항산화 활성을 나타내었다(Table II 참조).

## 결 론

왕느릅나무 수피로부터 2종의 flavanonol, 2종의 flavanone, 3종의 flavan 3-ol 및 1종의 proanthocyanidin의 화합물을 분리하였다. 이들의 항산화 활성을 평가한 결과 (+)-catechin (**5**)이 양성대조군인 ascorbic acid보다 월등한 항산화 활성을 보여주었고 그 외에 (-)-epicatechin (**6**), (+)-catechin 7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (**7**) 및 procyanidin B-1 (**8**)도 뛰어난 항산화 활성을 보여 주었다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 왕느릅나무는 우수한 항산화 활성 물질을 함유하고 있으며 항산화제로의 개발가능성을 보여 주었다.

## 사 사

이 논문은 2002학년도 중앙대학교 학술연구비 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 정태현(1974) 한국식물 도감, 식물편(목, 초본류), 106 이문사. 서울.
2. 이영로(1996) 한국 식물 도감, 74: 교학사. 서울.
3. 배기환(2000) 한국의 약용식물, 64: 교학사. 서울.
4. 이경순 외(1998) 중약대사전, 1851: 정담출판사. 서울.
5. Son, B. W., Park, J. H. and Zee, O. P. (1989) Catechin glycoside from *Ulmus davidiana*. *Arch. pharm. Res.* **12**: 219-222.
6. Kim, S. H., Hwang, K. T. and Park, J. C. (1992) Isolation of flavonoids and determination of rutin from the leaves of *Ulmus parvifolia*. *Kor. J. Pharmacogn.* **23**: 229-234.
7. Moon, Y. H. and Rim, G. R. Studies on the Constituents of *Ulmus parvifolia*. *Kor. J. Pharmacogn.* **26**: 1-7.
8. Lee, M. K., Sung, S. H., Lee, H. S., Cho, J. H., Kim, Y. C. (2001) Lignan and neolignan glycosides from *Ulmus davidiana* var. *japonica*. *Arch Pharm Res.* **24**: 198-201.
9. Kim, J. P., Kim, W. G., Koshino, H., Jung, J., Yoo, I. D., (1996) Sesquiterpene O-naphthoquinones from the root bark of *Ulmus davidiana*. *Phytochemistry.* **43**: 425-430.
10. Lee, E. B., Kim, O. K., Jung, C. S. and Jung, K. H. (1995) The influence methanol extract of *Ulmus davidiana* var. *japonica* cortex on gastric erosion and Ulcer and Paw Edema in rats. *Kor. J. Pharmacol.* **39**: 671-675.
11. Hong, N. D., Rho, Y. S., Kim, N. J. and Kim, J. S. (1990) A study on efficacy of *Ulmi* cortex. *Kor. J. Pharmacogn.* **12**: 217-222.
12. Yang, Y., Hyun, J. W., Lim, K. H., Kim, H. J., Woo, E. R. and Park, J. (1996) Antineoplastic effect of extracts from traditional medicine plants and various plants (III). *Kor. J. Pharmacogn.* **27**: 105-110.
13. Hatano, T., Edamatsu, R., Hiramatsu, M., Mori, A., Fujita, Y., Yasuhara, T., Yoshida, T. and Okuda, T. (1989) Effects of the interaction of tannins with co-existing substances. . Effects of tannins and related polyphenols on superoxide anion radical, and on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. *Chem. Pharm. Bull.* **37**: 2016.
14. Haebone, J. B. and Mabry, T. J. (1982) The flavonoids advances in research. *Chapman and Hall*, London, New York.
15. Agrawal, P. K. (1989) Carbon-13 NMR of flavonoids. *Elsevier*, New York.
16. Lee, M. W., Tanaka, T., Nonaka, G. and Hahn, D. R. (1992) Phenolic Compounds on the Leaves of *Betula platyphylla* var. *latifolia*. *Arch. Pharm. Res.* **15**: 211-214.
17. Lee, Y. A. and Lee, M. W. (1995) Tannins from *Rubus coreanum*. *Kor. J. Pharmacogn.*, **26**: 27-30.

(2002년 12월 2일 접수)