목재공학 30(1): 63~71, 2002
Mokchae Konghak 30(1): 63~71, 2002

# 몇가지 사시나무속 수종 수피의 추출성분*1

함 연 호*2 · 김 진 규*3 · 이 상 극*3 · 배 영 수*3

# Bark Extractives of Several *Populus* Trees*1

Yeon-Ho Ham*2 · Jin-Kyu Kim*3 · Sang-Keuk Lee*3 · Young-Soo Bae*3

## 요 약

사시나무속의 현사시, 이태리포플러 및 양황철나무 수피를 아세톤-물(7:3)로 추출한 후 농축하고 헥산, 클로로포름, 에틸아세테이트 및 수용성으로 분획하여 동결건조하였다. 각 추출물은 메탄올 수용액 및 에탄올-헥산 혼합액을 사용하여 Sephadex LH-20 칼럼크로마토그래피로 화합물을 분리한 후 TBA 및 6% 초산으로 전개하는 셀룰로오스 박층크로마토그래피로 단리 여부를 확인하였다. 단리된 화합물의 구조는 $^{1}H$, $^{13}C$ 및 2D-NMR과 질량분석에 의하여 결정되었다. 사시나무속 수종의 추출성분은 주로 flavonoid와 salicin 파생물로 구성되어 있으며 세 종류의 수종에서 모두 15개의 화합물이 분리되었다. 현사시나무에서는 (+)-catechin, naringenin, eriodictyol, sakuranetin, aromadendrin, taxifolin, sakuranetin- 5-O-$\beta$-D-glucopyranoside, neosaturanin, *p*-coumaric acid, salireposide와 aesculin이 단리되어 가장 많은 종류의 화합물을 포함하고 있었으며 이태리포플러에서는 (+)-catechin, salireposide, populoside와 salicortin이, 양황철나무에서는 (+)-catechin, padmatin, quercetin, salireposide, populoside와 salicortin이 단리되었다.

## ABSTRACT

The bark of *P. alba* × *glandulosa*, *P. euramericana* and *P. nigra* × *maximowiczii* $F_1$, several *Populus* trees, were collected, extracted with acetone-$H_2O$(7:3, v/v), fractionated with hexane, chloroform and ethylacetate, and freeze dried to give some dark brown powder. Each fraction of the powder was chromatographed on a Sephadex LH-20 column using a series of aqueous methanol and ethanol-hexane mixture as eluents and then identified by thin layer chromatography using TBA and 6% acetic acid as developing solvents. The structures of the isolated compounds were characterized by $^{1}H$, $^{13}C$ and 2D-NMR

* 1 접수 2001년 7월 12일, 채택 2001년 9월 25일
* 2 한국원자력연구소 방사선식품생명공학 연구과제팀 Radiation Food Technology and Bioscience Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea.
* 3 강원대학교 산림과학대학 College of Forest sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea.

tools including mass spectrometry. Most of the compounds were flavonoids and salicin derivatives as follows: (+)-catechin, taxifolin, aromadendrin, eriodictyol, naringenin, sakuranetin, sakuranetin-5-O-β-D-glucopyranoside, neosaturanin, salireposide, *p*-coumaric acid, and aesculin from *P. alba* × *glandulosa*, (+)-catechin, salireposide, populoside and salicortin from *P. euramericana* and (+)-catechin, quercetin, padmatin, salireposide, populoside and salicortin from *P. nigra* × *maximowiczii* $F_1$.

***Keywords***: *Populus*, *P. alba*×*glandulosa*, *P. euramericana*, *P. nigra*×*maximowiczii* $F_1$, extractives, chromatography, flavonoids, salicin derivatives

# 1. 서 론

최근 전통의학 및 한방에서 예로부터 사용되어 온 수목 및 약용식물의 추출성분을 이용한 기능성 식품, 항암제 및 천연방충제 개발 등에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 천연물질에 대한 많은 관심이 집중되고 있다. 그중 활엽수의 추출성분은 침엽수와 비교할 때 그 종류가 다양하고 복잡하며, 여러 가지 약리성분을 포함하고 있으나 과학적인 규명이 미흡한 실정이다.

사시나무류에는 살리신의 유도체(誘導體)들이 많이 있는 것으로 보고되고 있으며 1960년대에 이들의 약리효과를 확인하기 위하여 많은 연구들(Pearl과 Darling, 1962; Pearl, 1969; Erickson 등, 1970)이 수행되어 왔지만 국내에 분포되어 있는 수종들에 관한 추출성분의 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

사시나무속(*Populus*)은 楊柳屬이라고도 하며 영어로는 cottonwood 또는 poplar로 불리며 북반구 온대가 주요 분포지이고 약 40종으로 구성되어 있다(김, 1996; 이, 1985). 현사시나무는 은백양(*P. alba*)과 수원사시나무(*P. glandulosa*) 사이의 인공교배종으로써 자연교배종은 은사시나무(*P. tomentiglandulosa*)라고 부른다(이, 1990). 이태리포플러는 캐나다와 이탈리아에 많이 분포하고 있으며 이탈리아에서 처음 들어왔기 때문에 이태리포플러라 한다(김, 1996). 양황철나무는 1983년도에 우리 나라의 조림수종으로 선정되었으며 우리 나라에 도입되어 거의 토착화된 양버들(*P. nigra*)과 우리 나라의 강원도 오대산, 설악산 등지에서 자생하는 황철나무(*P. maximowiczii*)를 교배한 제1대 잡종으로 생장과 수형이 우량하며, 특히 내한성이 강한 수종이다(이 등, 1986).

본 연구에서는 국내에서 조림수종으로 식재되거나 분포하고 있는 사시나무속 중 현사시나무, 이태리포플러, 양황철의 수피로부터 추출성분을 분리하고 구조를 결정함으로써 이들 수종들에 대한 화학적 응용을 위한 기초자료를 확보하고, 이들 추출물을 보다 효과적으로 이용하기 위한 방법을 모색하기 위하여 수행되었다.

# 2. 재료 및 방법

## 2.1. 공시재료

현사시나무는 1998년 10월 강원대학교 구내림에서 18년생 1그루를 벌채하였고, 이태리포플러는 1999년 1월 강원도 홍천군 화촌면 군업리에서 12년생 1그루를 그리고 1999년 3월 양황철은 경기도 수원시 임목육종연구소에서 15년생 1그루를 각각 벌채하고 박피하여 수피는 실험실에서 3주간 건조하여 추출재료로 사용하였다.

## 2.2. 추출물의 조제 및 분리

기건된 각 수피를 분쇄기로 분쇄한 후에 1.5 kg을 아세톤-물(7 : 3)의 추출용매로 추출하여 농축하고 분획깔때기 상에서 헥산 및 클로로포름용성 부분을 분획하여 제거하였다. 이후 에틸아세테이트용성과 수용성으로 분획하고 동결건조하여 분말로 조제하였

다. 현사시나무에서는 에틸아세테이트용성 27.8 g, 수용성 140.8 g, 이태리포플러는 39.6 g과 149.0 g, 그리고 양황철나무에서는 각각 23.0 g과 103.1 g을 분말로 얻었다.

## 2.3. 추출물의 단리

각 시료의 에틸아세테이트 및 수용성 분획으로부터 화합물을 단리하기 위하여 칼럼크로마토그래피를 실시하였고 칼럼의 고정상으로는 Sephadex LH-20을 사용하였으며 용리용매로는 메탄올:물(4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 등, v/v)혼합액과 에탄올:헥산(4:1, 3:1, 2:1 등, v/v) 혼합액을 사용하였다. 화합물의 단리여부는 셀룰로오스 박층크로마토그래피(TLC)로 확인하였으며 전개용매로는 *t*-BuOH-HOAc-$H_2O$ (3:1:1, TBA, Solvent A)와 6% 초산(Solvent B)으로 전개하여 UV 램프로 관찰하였고, 발색제는 Vanillin-HCl-EtOH(60:0.15:6)을 사용하였다.

각 시료 분획에 대하여 계속적인 칼럼크로마토그래피를 실시하였으며 현사시나무의 에틸아세테이트 용성 분획에서는 (+)-catechin(30 mg), naringenin (123 mg), eriodictyol(20 mg), sakuranetin(287 mg), aromadendrin(207 mg), taxifolin(56 mg), sakuranetin-5-O-$\beta$-D-gluco-pyranoside(194 mg), neosaturanin(73 mg), *p*-coumaric acid(68 mg), salireposide(1.85 g)와 같은 10개의 화합물을 단리하였고 수용성 분획에서는 aesculin(35 mg)을 단리하였다. 이태리포플러에서는 에틸아세테이트용성 분획으로부터 (+)-catechin(545 mg), salireposide (157 mg), populoside(242 mg)와 salicortin(1.42 g)을 단리하였고 양황철나무의 에틸아세테이트용성에서 (+)-catechin(495 mg), padmatin(334 mg), quercetin(53 mg), salireposide(615 mg), populoside (336 mg)와 salicortin(412 mg)과 같은 후라보노이드 및 살리신 파생물의 6개 화합물이 단리되었다.

## 2.4. 단리화합물의 구조분석

단리 화합물은 핵자기공명(NMR)분광분석과 질량분석(MS)을 통하여 정확한 화합물의 구조와 분자량을 확인하였다.

NMR 기기는 강원대학교 공동실험실습관의 Bruker AVANCE DPX 400 MHz를 이용하였으며 분석용매는 methanol-$d_4$ 및 acetone-$d_6$를 사용하였고 $^1$H, $^{13}$C-NMR 및 COSY, HETCOR, NOE와 같은 2D-NMR 스펙트럼을 이용하여 분석하였다.

분자량 측정은 강원대학교 공동실험실습관의 Micromass Autospec M363 질량분석기기를 사용하여 FAB 이온화방식의 질량분석을 통하여 확인하였다.

***Padmatin*(7)**, 연한 주황색 분말, TLC $R_f$ 값: 0.73(solvent A), 0.43(solvent B).

$^1$H-NMR(400MHz, $\delta$, $CD_3OD$): 3.79(3H, s, $-OCH_3$), 4.52(1H, d, $J$=11.5 Hz, H-3), 4.93 (1H, d, $J$=11.6 Hz, H-2), 6.02(1H, d, $J$=2.1 Hz, H-6), 6.06(1H, d, $J$=2.3 Hz, H-8), 6.79(1H, d, $J$=8.1 Hz, H-5′), 6.84(1H, dd, $J$=1.9 Hz, 8.1 Hz, H-6′), 6.96(1H, d, $J$=1.9 Hz, H-2′).

$^{13}$C-NMR(100 MHz, $\delta$, $CD_3OD$): 56.39($OCH_3$), 73.75(C-3), 85.25(C-2), 95.07(C-8), 96.04(C-6), 102.61(C-10), 115.92(C-2′) 116.11(C-5′), 120.95 (C-6′), 129.75(C-1′), 146.35(C-3′), 147.20(C-4′), 164.36(C-9), 165.07(C-5), 169.85(C-7), 198.97 (C-4).

FAB-MS: m/z $[M+H]^+$ 319.

***Neosaturanin*(10)**, 노란색 분말, TLC $R_f$ 값: 0.54(solvent A)와 0.07(solvent B).

$^1$H-NMR(400 MHz, $\delta$, $CD_3OD$): 3.39~3.58(4H, m, H-2″,3″,4″,5″), 3.71(1H, dd, $J$=5.8 Hz, 12.1 Hz, $H_a$-6″), 3.82(3H, s, $-OCH_3$), 3.92(1H, dd, $J$=1.9 Hz, 12.1Hz, $H_b$-6″), 5.18(1H, d, $J$=7.2 Hz, H-1″), 6.15(1H, d, $J$=2.3 Hz, H-5′), 6.34(1H, d, $J$=2.3 Hz, H-3′), 6.83(2H, d, $J$=8.6 Hz, H-3,5), 7.61(2H, d, $J$=8.6 Hz, H-2,6), 7.69(1H, d, $J$= 15.5 Hz, H-$\beta$), 8.01(1H, d, $J$=15.5 Hz, H-$\alpha$).

$^{13}$C-NMR(100 MHz, $\delta$, $CD_3OD$): 56.18(4′-$OCH_3$), 62.45(C-6″), 71.28(C-4″), 75.08(C-2″), 78.52 (C-3″), 78.61(C-5″), 95.05(C-3′), 96.56(C-5′),

101.97(C-1″), 108.32(C-1′), 116.94(C-3,5), 125.78 (C-$\alpha$), 128.44(C-1), 131.92(C-2,6), 144.64(C-$\beta$), 161.23(C-2′), 161.41(C-4), 167.21(C-6′), 167.64 (C-4′), 194.75(C-$\beta$′).

FAB-MS: m/z $[M+H]^+$ 449.

***Populoside*(13)**, 연한 황갈색 분말, TLC $R_f$ 값: 0.79(solvent A)와 0.44(solvent B)

$^1$H-NMR(400 MHz, $\delta$, $CD_3OD$): 3.3~3.5(4H, br m, H-2′,3′,4′,5′), 3.70(1H, dd, $J$=5.1 Hz, 12.0 Hz, $H_a$-6′), 3.89(1H, dd, $J$=1.8과 1.7 Hz, 12.1 Hz, $H_b$-6′), 4.93(1H, d, $J$=7.3 Hz, H-1′), 5.30 (1H, d, $J$=12.7 Hz, $H_a$-7), 5.42(1H, d, $J$=12.8 Hz, $H_b$-7), 6.30(1H, d, $J$=15.9 Hz, H-8″), 6.77(1H, d, $J$=8.3 Hz, H-5″), 6.94(1H, dd, $J$=2.1 Hz, 8.2 Hz, H-6″), 7.04(2H, m, H-4, H-2″), 7.23(1H, br d, $J$=7.8 Hz, H-6), 7.29(1H, td, $J$=1.6 Hz, 8.1Hz, 7.81 Hz H-5), 7.36(1H, dd, $J$=1.2와 0.9Hz, 7.4 Hz, H-3), 7.58(1H, d, $J$=15.9 Hz, H-7″).

$^{13}$C-NMR(100 MHz, $\delta$, $CD_3OD$): 62.55(C-6′), 62.62(C-7), 71.34(C-4′), 74.99(C-2′), 78.04(C-3′), 78.24(C-5′), 102.92(C-1′), 115.06(C-8″), 115.18 (C-2″), 116.52(C-5″), 116.71(C-6), 123.08(C-6″), 123.54(C-4), 127.22(C-1″), 127.74(C-2), 130.41 (C-5), 130.68(C-3), 146.83(C-3″), 147.26(C-7″), 149.66(C-4″), 157.01(C-1), 169.31(C-9″).

FAB-MS: m/z $[M+Na]^+$ 471, $[M+H]^+$ 449.

***Salicortin*(14)**, 황갈색 분말, TLC $R_f$ 값: 0.68(solvent A)와 0.44(solvent B).

$^1$H-NMR(400 MHz, $\delta$, $CD_3OD$): 2.45-2.25(2H, m, $H_a$-4″, $H_a$-5″), 2.61-2.70(1H, m, $H_b$-4″), 2.84-2.92(1H, m, $H_b$-5″), 3.35-3.50(4H, m, H-2′, 3′,4′,5′), 3.69(1H, dd, $J$=5.0과 5.2 Hz, 12.0 Hz, $H_a$-6′), 3.88(1H, dd, $J$=1.8과 1.9 Hz, 12.1 Hz, $H_b$-6′), 4.92(1H, d, $J$=7.6 Hz, rotational peak $J$=2.8 Hz, H-1′), 5.26(1H, d, $J$=12.4 Hz, $H_a$-7), 5.37(1H, d, $J$=12.4 Hz, $H_b$-7), 5.75(1H, dt, $J$=1.6과 1.8 Hz, 1.7 Hz, 9.7 Hz, H-2″), 6.14(1H, dt, $J$= 4.1과 3.4Hz, 3.9Hz, 9.8Hz, H-3″), 7.01(1H, t, $J$=7.4 Hz, 7.4 Hz, H-4), 7.20(1H, d, $J$=8.1 Hz, H-6), 7.31(2H, m, H-3, H-5).

$^{13}$C-NMR(100 MHz, $\delta$, $CD_3OD$): 27.28(C-4″), 36.91(C-5″), 62.56(C-6′), 64.44(C-7), 71.37 (C-4′), 74.98(C-2′), 78.06(C-3′), 78.24(C-5′), 79.24(C-1″), 102.52(C-1′), 116.67(C-6), 123.46 (C-4), 126.16(C-2), 129.38(C-3″), 130.69(C-5), 131.10(C-3), 133.38(C-2″), 157.01(C-1), 171.58 (C-7″), 207.45(C-6″).

FAB-MS: m/z $[M+Na]^+$ 447, $[M+H]^+$ 425.

## 3. 결과 및 고찰

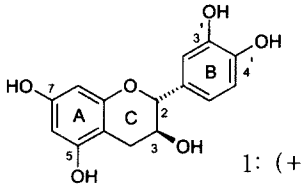
현사시나무에서는 매우 다양하고 복잡한 형태의 추출물들이 단리되었으며 flavanone과 flavanonol 및 glucose가 결합된 배당체 화합물 그리고 chalcone 배당체 화합물인 neosaturanin을 단리하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 3수종 모두에서 flavonoide인 (+)-catechin과 salicin 파생물인 salireposide가 공통으로 단리되었으며, 이태리포플러와 양황철나무에서는 salicin 유도체인 populoside와 salicortin이 공통으로 단리되어 종간의 유사성을 엿볼 수 있었다. 또한 현사시나무에서는 여러 단리화합물 중 salireposide가 1.85 g으로 가장 많이 단리되었으며 이태리포플러에서는 salicortin(1.42 g), (+)-catechin (545 mg)의 순이었고, 양황철나무에서는 salireposide (615 mg), (+)-catechin(495 mg)과 salicortin (412 mg)이 비교적 많은 양으로 단리되어 이 수종들의 주요한 추출성분으로 생각된다.

(+)-catechin, naringenin, eriodictyol, aromadendrin, taxifolin, sakuranetin-5-O-$\beta$-D-glucopyranoside, *p*-coumaric acid, salireposide 및 aesculetin은 이미 단리하여 보고하였으며(Ham과 Bae, 1995; 배와 함, 2000; 배 등, 2000) 본 실험에서는 이들 화합물 외에 새로이 단리된 성분을 중심으로 고찰하였다.

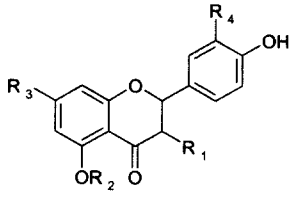
**Table 1.** The compounds isolated from bark of *Populus* trees.

| Compounds \ Species | *P. alba* × *glandulosa* | *P. euramericana* | *P. nigra* × *maximowiczii* |
|---|---|---|---|
| (+)-catechin | + | +++ | ++ |
| Naringenin | + | | |
| Eriodictyol | + | | |
| Sakuranetin | ++ | | |
| Aromadendrin | ++ | | |
| Taxifolin | + | | |
| Padmatin | | | ++ |
| Sakuranetin-5-O-$\beta$-D-glucopyranoside | + | | |
| Quercetin | | | + |
| Neosaturanin | + | | |
| *p*-coumaric acid | + | | |
| Salireposide | ++++ | + | +++ |
| Populoside | | ++ | ++ |
| Salicortin | | ++++ | ++ |
| Aesculin | + | | |

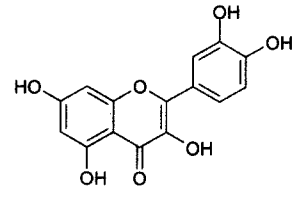
Amount of isolated compounds, +: < 0.2 g, ++: 0.2~0.5 g, +++: 0.5~1.0g, ++++: > 1.0 g



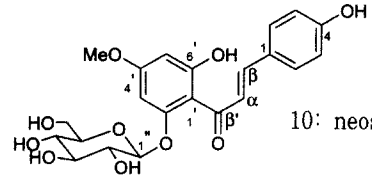
1: (+)-catechin



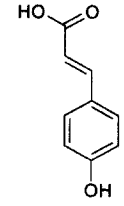
2: $R_1$=H, $R_2$=H, $R_3$=OH, $R_4$=H, naringenin
3: $R_1$=H, $R_2$=H, $R_3$=OH, $R_4$=OH, eriodictyol
4: $R_1$=H, $R_2$=H, $R_3$=OMe, $R_4$=H, sakuranetin
5: $R_1$=OH, $R_2$=H, $R_3$=OH, $R_4$=H, aromadendrin
6: $R_1$=OH, $R_2$=H, $R_3$=OH, $R_4$=OH, taxifolin
7: $R_1$=OH, $R_2$=H, $R_3$=OMe, $R_4$=OH, padmatin
8: $R_1$=H, $R_2$=$\beta$-D-glucopyranose, $R_3$=OMe, $R_4$=H, sakuranetin-5-O-$\beta$-D-glucopyranoside



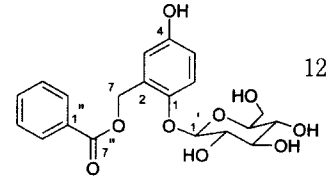
9: quercetin



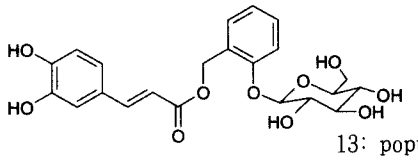
10: neosaturanin



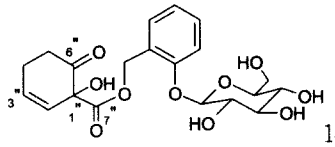
11: *p*-coumaric acid



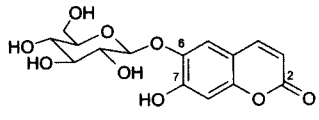
12: salireposide



13: populoside



14: salicortin



15: aesculetin

***Padmatin, 3′,4′,5-trihydroxy-7-methoxyflavanonol*(7)**

화합물 7은 $^{1}$H-NMR 스펙트럼에서 -$OCH_3$의 수소들은 $\delta$3.79에서 적분값이 3배로 나타났으며 $^{13}$C-NMR 스펙트럼에서 탄소는 $\delta$56.39에서 피크를 보여주고 있다.

H-6과 H-8의 피크는 서로 meta coupling되어 doublet($J$=2.1 Hz와 $J$=2.3 Hz)으로 각각 $\delta$6.02와 6.06에서 흡수피크를 보이고 있으며 taxifolin보다는 각각 0.1 ppm 정도씩 저자장 쪽으로 이동되었고 C-8과 C-6은 $\delta$95.07과 96.04로 각각 1.5 ppm 정도씩 고자장 쪽으로 이동되었다. $^{13}$C-NMR 스펙트럼에서 C-9와 C-5는 각각 $\delta$164.36와 165.07로 taxifolin과의 차이가 없으며 C-7은 $\delta$169.85로서 methoxyl기의 결합에 의하여 약 1 ppm 정도 저자장쪽으로 이동하였고 C-4는 $\delta$198.67로 C-5의 OH와 C-4 사이의 수소결합이 유지되고 있음을 알 수 있다.

$^{1}$H-NMR과 $^{13}$C-NMR 스펙트럼 상에서의 B환과 C환의 피크유형은 Ham과 Bae(1995), 그리고 Harbone과 Mabry(1982)가 정리했던 taxifolin과 거의 동일하며, Agrawal(1989)이 정리한 padmatin(7-methoxytaxifolin)과 일치하였다. 따라서 화합물 7은 taxifolin의 C-7에 methoxyl기가 결합된 padmatin으로 구조를 결정하였다.

***Neosaturanin, 4,6′-dihydroxy-4′-methoxychalcone-2′-O-β-D-glucopyranoside*(10)**

$^{1}$H-NMR 스펙트럼에서 $\delta$8.01와 7.69의 doublet은 H-$\alpha$와 H-$\beta$로 $J$값이 15.5Hz로써 trans형의 이중결합구조임을 나타내며 C-$\alpha$와 C-$\beta$는 각각 $\delta$125.78과 144.64로 keton과 결합된 이중결합의 구조로 이루어져 있음을 수소와 수소 사이의 연관성을 나타내주는 COSY(Correlation Spectroscopy) 스펙트럼과 C-H COSY라고도 하며 탄소에 결합된 수소와의 연관성을 나타내는 HETCOR(Heteronuclear Correlation Spectroscopy) 스펙트럼(한 등, 1995; 문 등, 1998)을 통하여 알 수 있다.

A환의 구조는 H-3과 H-5가 $\delta$6.83에서 H-2와 H-6은 $\delta$7.61에서 ortho coupling된 doublet($J$=8.6 Hz)으로 나타났으며, C-3과 C-5는 $\delta$116.94에서 C-2와 C-6은 $\delta$131.92, 그리고 C-4는 $\delta$161.41에서 흡수피크를 보임으로써 수산기가 결합된 C-4를 중심으로 대칭의 구조를 이루고 있음을 알 수 있으며 Seeram 등(1996)이 보고한 chalcone의 A환 형태와 동일하였다.

B환의 H-5′과 H-3′은 각각 $\delta$6.15와 6.34에서 나타나며 $J$값이 2.3Hz로서 서로 meta coupling 되었음을 알 수 있다. Isosalipurposide(함, 2000)와 비교하여 볼 때 H-5′과 H-3′의 흡수대는 각각 0.15와 0.1 ppm씩 저자장으로 이동되어 나타났다. 그리고 C-2′, C-4′과 C-6′은 각각 $\delta$161.23, 167.64와 167.21에서 나타나고 있으며 isosalipurposide 보다 C-2′은 1.2 ppm 정도 고자장쪽으로, C-4′은 0.5 ppm 정도 저자장쪽으로 그리고 C-6′은 1.4 ppm 정도 고자장 쪽으로 이동되어 나타났다. 이것은 isosalipurposide의 C-4′에 methoxyl기가 결합되어 양쪽에 있는 H-5′과 H-3′, 그리고 C-2′과 C-6′에 대하여 거의 동일한 영향을 주고 있음을 의미한다. B환의 수산기에 치환된 methoxyl기와 glucose의 정확한 위치를 파악하기 위하여 NOE 스펙트럼을 분석하였다. Methoxyl기의 수소 피크에 대하여 조사(照射)한 NOE 스펙트럼에서는 $\delta$6.15와 6.34의 두 피크들이 모두 증가했으며 glucose의 H-1″에 대하여 조사한 NOE 스펙트럼에서는 $\delta$6.34의 피크만이 증가했음을 알 수 있었다. 이것은 C-2′에 glucose가 결합되어 H-1″이 H-3′와 공

간적으로 공유하고 있음을 나타낸다.

그러므로 화합물 10은 chalcone 배당체 화합물인 neosaturanin(4,6′-dihydroxy-4′-methoxychalcone-2′-O-β-D-glucopyranoside)로 구조를 결정하였다.

***Populoside, salicin-7-O-caffeoylate*(13)**

$^1$H-NMR 스펙트럼에서 δ5.30과 5.42의 doublet 피크들의 *J*값은 각각 12.7 Hz와 12.8 Hz로써 methylol의 두 수소를 나타내며, $^{13}$C-NMR 스펙트럼에서는 δ62.62에서 C-7의 피크가 나타나고 있어 salicin의 C-7이 결합되어 있음을 뒷받침해 주고 있다. 일반적으로 salicin의 경우 C-7은 δ58.2에서 나타나며, H-7의 두 수소는 δ3.2~3.3에서 강한 피크를 나타낸다(Pouchert와 Behnke, 1993).

$^1$H-NMR 스펙트럼에서 δ7.04, 7.23, 7.29와 7.36의 signal들은 각각 salicin의 H-4, H-6, H-5 및 H-3의 4개 수소들로써 ortho 및 meta coupling에 의한 triple doublet과 double doublet의 형태를 나타내며, 수소들사이의 관계는 COSY 스펙트럼을 분석하면 δ7.04(H-4)의 피크는 δ7.23(H-6), 7.29(H-5)와 7.36(H-3)의 모든 피크들과 coupling에 의한 연관을 가지고 있으며 δ7.29의 피크는 역시 나머지 3개의 signal과 연관을 가지고 있었다. δ7.23과 7.36의 피크들은 서로 연관이 없었다. Salicin 부분의 NMR 스펙트럼 값들은 Itoh 등(1993)이 보고한 7-O-methylsalicin과 7-O(2,6-dihydroxybenzoyl)-salicin, 그리고 加藤(1992)이 보고한 tremuloidin과 매우 유사하게 나타났다.

$^1$H-NMR 스펙트럼에서 δ7.58과 6.30의 doublet 피크는 *J*값이 15.9Hz로써 trans 형의 이중결합이 있음을 알 수 있으며, C-7″과 C-8″은 δ147.26과 115.06으로 전형적인 caffeoyl의 이중결합 형태를 나타낸다. 또한 $^1$H-NMR 스펙트럼에서 δ6.77의 doublet, δ6.94의 double doublet와 δ7.04의 흡수피크 및 $^{13}$C-NMR 스펙트럼에서 δ115.18, 116.52, 123.08, 127.22, 146.83 및 149.66의 피크들은 전형적인 catechol의 형태를 나타낸다.

따라서 화합물 13은 Erickson 등(1970)에 의하여 *P. grandidentata*로부터 단리되었으며, salicin의 C-7에 caffeoyl기가 ester 결합된 populoside로 구조를 결정하였다.

***Salicortin, salicin-7-O-(1-hydroxy-6-oxo-2-cyclohexene)-1-carboxylate*(14)**

$^{13}$C-NMR 및 $^1$H-NMR 스펙트럼에서 salicin 부분의 피크들의 형태는 populoside와 동일하게 나타났으며, δ2.45~2.92의 복잡한 multiplet들은 aliphatic methylene의 수소피크들로서 H-4″와 H-5″의 4개의 수소에 의하여 생긴 흡수피크들이다. 또한 δ5.75와 6.14에서의 double triplet 피크들은 이중결합으로 이루어져 있는 H-2″과 H-3″을 나타내며 δ5.75의 피크는 *J*값이 인접한 H-3″에 의하여 9.7 Hz, H-4″의 수소들에 의해 각각 1.7과 1.6 Hz로 나타났다. δ6.14의 double triplet은 H-3″의 피크로써 *J*값은 H-2″에 의하여 9.8Hz, H-4″의 두 수소에 의하여 3.9 Hz와 3.8 Hz로 나타났다.

1-hydroxy-6-oxo-2-cyclohexene의 수소들 상호관계는 COSY 스펙트럼으로 확인하였으며, δ2.45~2.25의 multiplet은 δ2.61~2.70의 multiplet과 δ2.84~2.92의 multiplet, 그리고 δ5.75와 6.14에서의 double triplet 피크들과 상관피크들을 가지고 있으며 δ2.84~2.92의 multiplet은 δ2.45~2.25의 multiplet과 δ2.61~2.70의 multiplet 피크들과 상관관계를 보이고 있고 δ5.75의 피크는 δ6.14의 doublet triplet과 δ2.45~2.25의 multiplet, 그리고 δ2.61~2.70의 multiplet과 상관관계가 있음을 나타낸다. C-4″과 C-5″은 각각 δ27.28, 36.91에서 나타나고 있으며, C-1″에는 수산기가 결합되어 있기 때문에 δ79.24에서 나타났고, C-2″과 C-3″은 각각 δ133.38과 129.38에서 나타났으며 HETCOR 스펙트럼에서 δ133.38과 129.38은 각각 $^1$H-NMR 스펙트럼의 δ6.14와 δ5.75의 피크와 상관피크를 나타내고 있다.

C-1″에 결합되어 있는 ester의 C=O는 δ171.58에서 전형적인 ester의 흡수피크를 보이고 있으며 C-6″의 C=O의 피크는 δ207.45에서 나타나고 있으며 ketone의 특징적인 형태를 나타내주고 있다.

Salicin에 결합된 1-hydroxy-6-oxo-2-cyclohexen-1-carboxylic acid는 加藤(1992)이 보고한 결합된 tramulacin의 $^1$H-NMR 및 $^{13}$C-NMR 스펙트럼의 형

태와 매우 유사하게 나타났다. 따라서 화합물 14는 salicin의 C-7에 1-hydroxy-6-oxo-2-cyclohexen-1-carboxylic acid가 ester 결합된 salicortin으로 구조를 결정하였다.

## 4. 결 론

사시나무속의 현사시나무, 이태리포플러, 양황철나무 수피를 아세톤-물(7 : 3)로 추출한 후 농축하고 헥산, 클로로포름, 에틸아세테이트 및 물로 분획하여 동결건조하였다. 에틸아세테이트 및 수용성 분획에 대하여 메탄올 수용액 및 에탄올-헥산 혼합액을 용리용매로하여 Sephadex LH-20 칼럼크로마토그래피로 화합물을 분리하였고 TBA 및 6% 초산에 전개하는 셀룰로오스 박층크로마토그래피로 단리물질을 확인하였다. 단리물질의 화학적 구조는 $^{1}H$과 $^{13}C$-NMR 및 COSY, HETCOR, NOE 등의 2D-NMR 스펙트럼을 분석하고 질량분석으로 분자량을 확인하여 결정하였다.

단리 화합물은 flavonoid와 그 배당체 및 살리신 파생물이 주화합물이었으며, 총 15개의 화합물로써 현사시나무에서는 (+)-catechin, naringenin, eriodictyol, sakuranetin, aromadendrin, taxifolin, sakuranetin-5-O-$\beta$-D-glucopyranoside, neosaturanin, *p*-coumaric acid, salireposide와 aesculin이, 이태리포플러에서는 (+)-catechin, salireposide, populoside와 salicortin이 단리되었으며, 양황철나무에서는 (+)-catechin, padmatin, quercetin, salireposide, populoside와 salicortin이 단리되었다.

세 수종 모두에서 공통적으로는 (+)-catechin과 salireposide가 단리되었고 양황철과 이태리포플러에서는 populoside, salicortin이 함께 단리됨으로써 수종간의 상관관계가 있음을 알 수 있다. 현사시나무에서는 salicin 유도체 및 다양한 후라보노이드와 사시나무속에서는 보기 드물게 coumarin 배당체가 함유되어 있었다. 이태리포플러와 양황철의 추출성분은 주로 salicin 유도체들로써 비교적 단순한 조성을 나타내었다.

## 참 고 문 헌


1. Agrawal, P. K. 1989. Carbon -13-NMR of flavonoids. Elsevier.
2. Erickson, R. L., I. A. Pearl, and S. F. Darling. 1970. Populoside and grandidentoside from the bark of *Populus Grandidentata*. *Phytochemistry*. 9: 857~863.
3. Ham, Y. H. and Y. S. Bae. 1995. Flavonoid extractives of *Populus albaglandulosa*. *Mokchaekonghak*. 23(2): 94~99.
4. Harborne, J. B. and T. J. Mabry. 1982. The Flavonoids: advances in research. Chapman and Hall Ltd.
5. Itoh, A., T. Tanahashi and N. Nagakura. 1993. Two phenolic glucosides and an Iridoid glucoside from *Alangium platanifolium* var. *trirobum*. *Phytochemistry*. 33(1): 161~164.
6. Pearl, I. A. 1969. Water extractives of American *Poplus* pulpwood species barks - a review. Tappi 52(3): 428~431.
7. Pearl, I. A. and S. F. Darling. 1962. Studies on the barks of the Family Salicaceae. V. Grandidentatin, a new Glucoside from the bark of *Populus grandidentata*. *J. org. chem.* 27: 1806~1809.
8. Pouchert, C. J. and J. Behnke. 1993. The Aldrich library of $^{13}C$ and $^{1}H$-NMR spectra. Aldrich chemical company Inc. Vol. 1: p. 866.
9. Seeram, N. P., H. Jacobs, S. Mclean and W. F. Reynolds. 1996. Prenylated hydroxybenzoic acid derivatives from *Piper murrayanum*. *Phytochemistry*. 43(3): 863~865.
10. 加藤正也. 1992. ヤナギ植物の化學分類に關する研究. 山支皐藥科大學 碩士學位論文.
11. 김태욱. 1996. 한국의 수목. 교학사.
12. 문석식, 박만기, 이용문, 조정혁 공역. 1998. 분광학적 분석 입문 2판. 자유아카데미: 428~479.
13. 배영수, 이상용, 오덕환, 최돈하, 김연균. 2000. 고내후성 활엽수종의 추출성분을 이용한 신기 능성 물질의 분리 및 생리활성. 임산에너지, 19(2): 93~101.
14. 배영수, 함연호. 2000. 내후성 활엽수종인 아까시나무 목질부와 현사시나무 수피의 추출 성분. 목재공학. 28(3): 52~61.
15. 이성규, 노의래, 구영본. 1986. 양황철나무의 삽목묘의 클론간 경쟁력. 임육보고. 22: 26~29.

16. 이창복. 1985. 대한식물도감. 향문사. pp. 254~257.
17. 이창복. 1990. 수목학. 향문사.
18. 한병훈, 박만기, 박명환, 박정일 역. 1995. 스펙트럼으로 보는 초전도 FT-NMR. 자유아카데미.
19. 함연호. 2000. 사시나무속과 버드나무속 주요 수종 수피의 추출성분에 관한 연구. 강원대 학교 박사학위논문.