

오동나무 잎의 페놀성 화합물*

사전령¹⁾ · 김진규¹⁾ · 권동주¹⁾ · 배영수¹⁾

Phenolic compounds from the leaves of *Paulownia Coreana Uyeki**

Chuan-Ling Si¹⁾, Jin-Kyu Kim¹⁾, Dong-Joo Kwon¹⁾ and Young-Soo Bae¹⁾

요 약

강원대학교 구내림에서 오동나무 잎을 채취하여 아세톤-물(7:3, v/v)로 추출하고 *n*-hexane, methylene chloride, ethylacetate 및 H₂O 등 네 개의 분획으로 분리한 후 에틸아세테트용성 분획물을 Sephadex LH-20으로 칼럼 크로마토그래피를 수행하였으며 용리용매는 메탄올 수용액과 에탄올-헥산 혼합액을 사용하였다. 그 결과 flavonoid류 화합물인 (+)-catechin, (-)-epicatechin, apigenin, luteolin, taxifolin과 phenolic acid류 화합물인 *p*-hydroxybenzoic acid, vanillic acid 및 *p*-coumaric acid를 분리 하였다. 분리된 화합물은 NMR 및 MS 스펙트럼을 이용하여 구조를 결정 하였다.

ABSTRACT

The leaves of *Paulownia Coreana Uyeki* were collected, extracted with acetone-H₂O (7:3, v/v), fractionated with *n*-hexane, methylene chloride and ethylacetate, and freeze dried to give some dark brown powder. The ethylacetate soluble mixture was chromatographed on a Sephadex LH-20 column using a series of aqueous methanol and ethanol-hexane mixture as eluents. Spectrometric analysis such as NMR and MS including TLC were performed to characterize the structures of the isolated compounds. From the ethylacetate fraction, five flavonoides and three phenolic acids were isolated and determined.

Key words : *Paulownia Coreana Uyeki*, flavonoid, phenolic acid, Column chromatography

* 이 논문은 2005년도 강원대학교 산림과학연구소의 학술연구지원사업에 의해서 수행되었음.

1) 강원대학교 산림과학대학 임산공학과 : Dept. of Wood Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea.

서 론

오동나무(*Paulownia Coreana Uyeki*)는 현삼과(Scrophulariaceae)의 오동나무속에 속하는 낙엽교목으로 참오동나무와 겉모양이 비슷하지만 잎 뒷면에 다갈색 털이 있고 화관에 자주빛이 도는 점선이 없으므로 참오동나무와 구별된다. 내조성이 강하고 내한성은 보통인 극양수로서 어릴때는 군집성이 높으나 성장함에 따라 차츰 낮아지며, 토심이 깊고 비옥한 곳에서 우수한 생장을 보인다. 잎은 난원형 또는 아원형이지만 흔히 오각형이 되기도 하고 길이 15-23 cm, 넓이 12-29 cm로서 참두심저이며 가장자리에 거치가 없으나 맥아에는 톱니가 있고 엽병은 길이 9-21 cm로서 잔털이 있다. 꽃은 5-6월에 피며 가지 끝의 원추화서가 달리고 꽃받침은 5개로 갈라지며 열편은 긴 난형 이고 참두이며 서기도 하고 퍼지기도 하며 양면에 잔털이 있다. 화관은 길이 6 cm로서 자주색이 지만 후부는 황색이고 내외부에 성모와 선모가 있으며 자방은 난형으로 털이 있다. 열매는 삭과로서 난형 참두이며 털이 없고 길이 3 cm 정도로서 10월에 익는다. 지리적으로는 중국, 한국, 일본에 널리 분포하고 있다(김태정, 1996; 이상재, 1998; 이창복, 1989).

지금까지 오동나무에 대한 성분연구는 Song (1990)으로부터 꽃의 정유성분이 밝혀졌으며, Oh(2000)로부터 오동나무 꽃의 항암성분인 emodin, physcion, chrysophanol등 quinone계 화합물이 분리되었으며, Yamaguchi(1989)로부터 목질부의 phenone계 화합물들이 단리되어 보고 된 바 있으나 수피, 잎, 목질부, 열매 등에 대한 성분 조사는 상대적으로 미비하였다. 따라서 본 연구는 오동나무의 잎, 열매, 수피, 목질부의 성분의 특징을 조사하기 위하여 수행되었으며 먼저 잎의 에틸아세테이트용성에서 단리된 화합물을 보고하고자 한다.

재료 및 방법

1. 공시재료

2002년 9월 강원대학교 구내림에서 생장이 양호한 오동나무(*P. Coreana*)의 깨끗한 잎을 채취하여 2주간 기건 시킨 후 분쇄하여 추출용 재료로 사용하였다.

2. 추출물의 분획

기건된 오동나무 잎 분말 5kg을 유리용기에 넣고 아세톤-물(7:3, v/v) 혼합용액에 침지하여 1주일간 추출하였으며 충분한 추출물의 양을 얻기 위하여 위와 같은 방법을 4회 반복하였으며, 추출액은 여과하여 감압농축기(rotary vacuum evaporator)로 유기용매를 제거하였다. 농축된 추출물은 헥산(*n*-hexane), 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2), 에틸아세테이트(EtOAc)로 순차적으로 추출하였고 각각의 분획물은 동결 건조하여 분말상으로 제조하였다. 동결 건조된 각 분획물의 양은 *n*-hexane용성 50.0g, CH_2Cl_2 용성 6.7g, EtOAc용성 11.7g, H_2O 화합물 245.9g을 얻었다.

3. 칼럼크로마토그래피

EtOAc용성 분획물로부터 순수한 단일 화합물을 분리하기 위하여 칼럼크로마토그래피를 수행하였다. 충전물질은 Sigma사의 Sephadex LH-20을 용리용매는 메탄올-물 및 에탄올-헥산 혼합용액을 사용하였다. 칼럼으로부터 떨어지는 용출액은 fraction collector(Gilson FC 204)를 이용하여 순차적으로 시험관에 받았으며 칼럼이 거의 무색에 가까워지면 아세톤-물(1:1, v/v) 혼합액으로 칼럼을 세척하였다.

4. 박층크로마토그래피

칼럼크로마토그래피를 수행하여 분리되는 화합물의 정제 여부를 확인하기 위해 셀룰로오스 박층크로마토그래피(TLC)를 실시하였다. TLC는 Merck사의 DC-Plastikfolien cellulose F(Art. 5565)를 전개용매는 *t*-butanol-HOAc- H_2O (3:1:1,

v/v, solvent A)와 6 % acetic acid(solvent B)를 사용하였다. 전개된 화합물은 UV램프(254nm, 354nm)로 관찰 한 후, vanillin-HCl-EtOH (60:0.15:6)과 1% FeCl₃(EtOH)의 발색제를 분무 가열하여 반응하는 색을 확인하였다.

5. 추출물의 구조분석

단리된 화합물의 구조분석은 강원대학교 공동 실험실습관의 Bruker DPX 400MHz NMR기기의 ¹H-NMR, ¹³C-NMR 및 2D-NMR 차트를 서로 비교분석 하였으며 분석용매는 acetone-d₆, methanol-d₄와 DMSO-d₆를 사용하였다. 단리된 화합물의 분자량은 Autospec M363 Mass spectrometer의 EI-MS와 FAB-MS로 측정하였다.

6. 화합물의 단리

EtOAc용성 화합물 10.7g을 유리칼럼에 주입하고 MeOH-H₂O (3:1, v/v)을 사용하여 7개의 fraction으로 분리하여 PCLE로 명명하였다. 각 fraction의 농축 후 동결 건조된 양은 PCLE-1 1.21g, PCLE-2 4.61g, PCLE-3 4.25g, PCLE-4 14mg, PCLE-5 88mg, PCLE-6 36mg PCLE-7 43mg 이었다. PCLE-4와 6 fraction을 분리 정제하여 flavone 화합물인 apigenin (14mg) (III)과 luteolin (36mg) (IV)을 얻었다. PCLE-21과 23 fraction에서는 FeCl₃ 용액에 양성반응하는 flavan-3-ol의 대표적인 화합물인 (+)-catechin (8mg) (I)과 (-)-epicatechin (7mg) (II)을 얻었다.

또한, PCLE-32221211 fraction에서 flavanone 화합물인 taxifolin (5mg) (V)과 PCLE-322212123에서 단순 phenol성 화합물인 *p*-hydroxybenzoic acid (17mg) (VI), PCLE-32221212113과 PCLE-32221212114 fraction에서 단순 phenol성 화합물인 vanillic acid (9mg) (VII)와 *p*-coumaric acid (7mg) (VIII)를 얻었다. 단리된 각 화합물의 R_f, MS 및 NMR data는 다음과 같으며 화합물 I 과 II는 목본 및 초본 식물에

많이 분포되어 있는 화합물로 많이 보고되어 생략하였다.

6.1. 화합물 III

R_f : 0.79(solvent A) 및 0.05(solvent B).
EI-MS : [M]⁺ m/z 270.

¹H-NMR (400 MHz, δ, DMSO-d₆) : 6.20 (1H, *d*, *J*=1.78 Hz, H-6), 6.49 (1H, *d*, *J*=1.66 Hz, H-8), 6.79 (1H, *s*, H-3), 6.93 (2H, *d*, *J*=8.68 Hz, H-3',5'), 7.93 (2H, *d*, *J*=8.74 Hz, H-2',6').

¹³C-NMR (100 MHz, δ, DMSO-d₆) : 94.82 (C-8), 99.69 (C-6), 103.67 (C-3), 104.52 (C-10), 116.81 (C-3',5'), 122.01 (C-1'), 129.33 (C-2',6'), 158.16 (C-9), 162.03 (C-5), 162.30 (C-4'), 164.59 (C-2), 165.03 (C-7), 1812.60 (C-4).

6.2. 화합물 IV

R_f : 0.58(solvent A) 및 0.07(solvent B).
EI-MS : [M]⁺ m/z 286.

¹H-NMR (400 MHz, δ, Aceton-d₆) : 6.26 (1H, *d*, *J*=1.83 Hz, H-6), 6.53 (1H, *d*, *J*=1.85 Hz, H-8), 6.58 (1H, *s*, H-3), 7.01 (1H, *d*, *J*=8.38 Hz, H-5'), 7.47 (1H, *dd*, *J*=8.38 Hz and *J*=8.38 Hz, H-6'), 7.51 (1H, *d*, *J*=2.03 Hz, H-2').

¹³C-NMR (100 MHz, δ, Aceton-d₆) : 94.71 (C-8), 99.72 (C-6), 104.21 (C-3), 105.34 (C-10), 114.13 (C-2'), 116.64 (C-5'), 120.15 (C-6'), 123.76 (C-1'), 146.49 (C-3'), 150.11 (C-4'), 158.79 (C-9), 163.37 (C-5), 164.91 (C-2), 165.15 (C-7), 183.06 (C-4).

6.3. 화합물 V

R_f : 0.76(solvent A) 및 0.40(solvent B).
FAB-MS : [M+H]⁺ m/z 305.

¹H-NMR (400 MHz, δ, MeOH-d₄) : 4.41 (1H, *d*, *J*=11.41 Hz, H-3), 4.88 (1H, *d*,

$J=11.41$ Hz, H-2), 5.78 (1H, *d*, $J=2.00$ Hz, H-6), 5.82 (1H, *d*, $J=2.00$ Hz, H-8), 6.71 (1H, *d*, $J=8.08$ Hz, H-5'), 6.74 (1H, *dd*, $J=1.92$ Hz and $J=8.08$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, *d*, $J=1.80$ Hz, H-2').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, δ , MeOH- d_4) : 72.65 (C-3), 84.10 (C-2), 95.32 (C-8), 96.40 (C-6), 100.76 (C-10), 114.89 (C-2'), 115.11 (C-5'), 119.92 (C-6'), 128.86 (C-1'), 145.30 (C-3'), 146.13 (C-4'), 163.49 (C-9), 164.30 (C-5), 168.03 (C-7), 197.33 (C-4).

6.4. 화합물 VI

R_f : 0.85(solvent A) 및 0.60(solvent B).
EI-MS : $[M]^+$ m/z 138.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, δ , Aceton- d_6) : 6.91 (2H, *d*, $J=8.62$ Hz, H-3,5), 7.90 (2H, *d*, $J=8.62$ Hz, H-2,6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, δ , Aceton- d_6) : 116.29 (C-3,5), 121.44 (C-1), 133.05 (C-2,6), 161.64 (C-4), 167.22 (C-7).

6.5. 화합물 VII

R_f : 0.83(solvent A) 및 0.57(solvent B).
EI-MS : $[M]^+$ m/z 168.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, δ , MeOH- d_4) : 3.93 (3H, *s*, H-OMe), 6.87 (1H, *d*, $J=8.50$ Hz,

H-5), 7.60 (1H, *d*, $J=1.20$ Hz, H-2), 7.60 (1H, *dd*, $J=8.50$ Hz and $J=1.20$ Hz, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, δ , MeOH- d_4) : 56.78 (C-OMe), 114.17 (C-2), 116.20 (C-5), 123.23 (C-1), 125.67 (C-6), 148.67 (C-3), 152.68 (C-4), 171.24 (C-7).

6.6. 화합물 VIII

R_f : 0.88(solvent A) 및 0.41(solvent B).

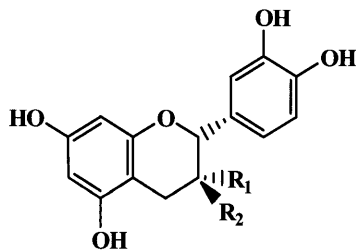
EI-MS : $[M]^+$ m/z 164.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, δ , MeOH- d_4) : 6.23 (1H, *d*, $J=15.94$ Hz, H-8), 6.81 (2H, *d*, $J=8.58$ Hz, H-3,5), 7.45 (2H, *d*, $J=8.58$ Hz, H-2,6), 7.61 (1H, *d*, $J=15.94$ Hz, H-7).

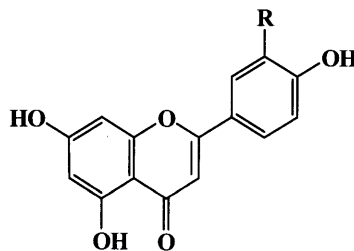
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, δ , MeOH- d_4) : 115.55 (C-8), 116.78 (C-3,5), 127.20 (C-1), 131.07 (C-2,6), 146.66 (C-7), 161.11 (C-4), 171.03 (C-9).

결과 및 고찰

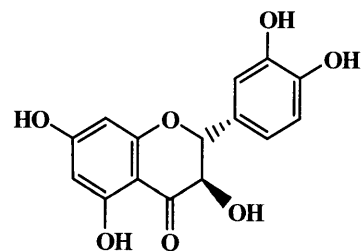
오동나무 잎 EtOAc용성 분획 10.7g을 칼럼크로마토그래피법을 수행하여 그림 1과 같이 8개의 화합물을 분리 정제하여 NMR과 MS를 이용하여 구조를 구명하였다.



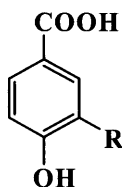
$R_1=H, R_2=OH$: (+)-catechin (I)
 $R_1=OH, R_2=H$: (-)-epicatechin (II)



$R=H$: apigenin (III)
 $R=OH$: luteolin (IV)

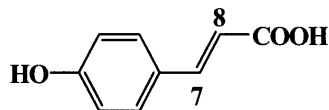


taxifolin (V)



R=H: *p*-hydroxybenzoic acid (VI)

R=OCH₃: vanillic acid (VII)



p-coumaric acid (VIII)

Fig. 1. Structures of isolated compounds from *Paulownia coreana* Uyeki.

1. 화합물 III (apigenin)

이 화합물은 노란색의 분말로서 UV 하에서 갈색으로 보였고 vanillin-HCl-EtOH 발색제에 진한 노란색으로 반응하였다. R_f는 0.44 (solvent A)와 0.34 (solvent B)였고 EI-MS는 [M]⁺ m/z 270으로서 apigenin의 분자량 270과 일치하였다.

¹H-NMR스펙트럼에서 6.20 ppm과 6.49 ppm에서 두 개의 doublet 피크는 A환의 H-6과 H-8로 서로 *meta* coupling하는 phloroglucinol의 전형적인 피크를 나타내고 있다. 7.93 ppm과 6.93 ppm의 두 개의 피크는 B환의 H-2', 6'과 H-3', 5'에 해당하는 것으로 서로 *ortho* coupling되어 J값이 각각 8.68 ppm, 8.74 ppm를 나타내고 있는데, 이것은 B환이 C-4' 위치에 한 개의 OH기가 결합되어 있어서 서로 대칭되는 구조를 가지는 것으로 적분값 두 개의 수소값을 나타내었다. 피크가 두 개의 수소를 나타내었다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서 A환의 C-6과 C-8은 99.69 ppm과 94.82 ppm에서 나타나고 있으나 OH기가 결합하고 있는 C-5와 C-7은 이보다 크게 downfield된 162.03 ppm과 165.03 ppm에서 나타나고 있다. 또한, B환의 C-2', 6'과 C-3', 5'은 129.33 ppm과 116.81 ppm에서 하나의 강한 피크로 나타나고 있어 서로 대칭구조를 하고 있음을 알 수 있다. OH기가 결합한 C-4'의 피크는 이보다 크게 downfield된 162.30 ppm에서 나타나고 있다.

한편 ¹H-NMR스펙트럼에서 6.79 ppm에서

나타나는 singlet 피크는 이웃한 수소가 없는 H-3에 해당되며 ¹³C-NMR 스펙트럼에서 103.67 ppm과 164.59 ppm의 피크들은 각각 C-3과 C-2에 해당되며 182.60 ppm의 피크는 전형적인 carbonyl 탄소인 C-4로 이것은 flavone류 화합물의 heterocyclic C환의 특징적인 피크 형태이다.

이상의 결과는 Markham과 Chari(1982)가 보고한 화합물의 NMR값과 유사하였다. 따라서 화합물 III은 flavone 화합물로서 C-4', C-5와 C-7에 OH기가 결합된 apigenin으로 구조를 구명하였다.

2. 화합물 IV (luteolin)

화합물 IV는 노란색의 분말로서 vanillin-HCl-EtOH 발색제에는 진한 노란색으로 반응을 하였다. EI-MS분석에서는 [M]⁺ m/z 286으로서 luteolin의 분자량 286과 일치하였다.

¹H-NMR에서 6.26 ppm과 6.53 ppm의 피크들은 H-6과 H-8에 해당되며 이웃한 수소의 영향으로 두개의 수소가 각각 doublet으로 나타나고 있으며 J값이 1.8 Hz로 *meta* 위치에 있는 구조를 갖고 있다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 C-8과 C-6은 각각 94.71 ppm과 99.72 ppm에서 나타나며, OH기들이 결합된 C-5와 C-7은 163.37 ppm과 165.15 ppm에서 나타나고 있는 전형적인 phloroglucinol A환으로 화합물 III과 유사한 값을 나타내었다.

¹H-NMR 스펙트럼 상에서 7.01 ppm에서

doublet으로 나타난 피크는 H-5'으로서 J 값이 8.38 Hz로 이웃한 H-6'과 *ortho* coupling 되었음을 알 수 있다. 7.47 ppm의 doublet 피크는 H-6'이 H-5'과 *ortho* coupling, H-2'와는 *meta* coupling되어 나타나고 있는 것으로 J 값이 각각 2.03 Hz와 8.38 Hz였으며 7.51 ppm의 피크는 H-2'이 H-6'과 *meta* coupling되어 doublet으로 나타났으며 J 값은 2.03 Hz였다. 이것은 catechol B환의 전형적인 피크를 나타내는 것이다. 또한 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 C-3'과 C-4'의 피크가 각각 146.49 ppm과 150.11 ppm에서 나타나고 있어 화합물 III과는 달리 C-3', C-4'에 OH기가 결합되어 있는 구조임을 알 수 있었다. 114.13 ppm, 116.64 ppm, 120.15 ppm에서는 각각 C-2', 5', 6'에 해당하는 피크들이 나타나고 있다. 이것은 화합물 III과 B환의 차이가 있음을 알 수 있다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 6.58 ppm에서 나타나는 singlet 피크는 화합물 III과 유사한 H-3에 해당되며 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 104.21 ppm에서 C-3이 나타났으며, 183.06 ppm에서는 전형적인 carbonyl 탄소인 C-4를 보여주고 있다.

따라서 화합물 IV는 flavone 화합물로서 C-3', C-4', C-5와 C-7에 OH기들이 결합된 luteolin 구조로 Matsuda 등(1995)이 보고한 값과 일치 하였다.

3. 화합물 V (taxifolin)

화합물 V는 FeCl_3 에 청남색으로 양성반응을 나타내었고 FAB-MS에서 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 값이 m/z 305로 분자량 304와 일치하였다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 이 화합물의 A환에서 OH기가 결합된 C-5, C-7, C-9는 각각 164.30 ppm, 168.03 ppm과 163.49 ppm에서 나타나고 있으며 C-6과 C-8은 96.40 ppm과 95.32 ppm에서 나타나고 있다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 H-6과 H-8은 각각 5.78 ppm과 5.82 ppm에서 *meta* coupling ($J=2.00$ Hz) 되어 doublet으로 나타났다. 이러한 유형은 앞서 설명한 화합

물들과 동일한 형태의 구조를 갖고 있음을 알 수 있다. Heterocyclic C환의 피크들은 84.10 ppm, 72.65 ppm과 197.33 ppm으로서 각각 C-2, C-3과 C-4의 피크에 해당되며 C-2와 C-3이 단일결합하고 있는 전형적인 flavanonol C환의 형태를 보여주고 있다. 또한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 4.41 ppm과 4.88 ppm에서 H-3과 H-2의 피크들을 볼 수 있으며 서로 trans형의 구조로 J 값은 11.41 Hz의 값을 나타내고 있다. 일반적으로 C-5에 OH기가 치환된 flavanonol의 C-4는 수소결합의 영향으로 196~198.7 ppm의 흡수대를 보여주며 C-5가 치환되지 않은 경우에는 189.7~192.1 ppm의 흡수대를 나타낸다(Agrawal, 1989). 이 화합물의 $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 C-4는 C-5의 OH기와 수소 결합으로 197.33 ppm에서 나타났다.

$^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼 상에서의 피크유형은 Harbone과 Mabry(1982) 그리고 Ishimaru 등(1995)이 보고했던 taxifolin 및 그 배당체 화합물과 유사한 피크를 보여주고 있다.

따라서 화합물 V는 flavanonol 화합물로서 C-3', C-4', C-5와 C-7에 OH기들이 결합된 taxifolin으로 구조를 구명하였다.

4. 화합물 VI (p -hydroxybenzoic acid)

이 화합물은 흰색 분말로서 vanillin-HCl-EtOH 발색제에 진한 노란색으로 반응하였다. EI-MS 분석에서는 $[\text{M}]^+$ m/z 138으로서 이 화합물의 분자량 138과 일치하였다.

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 상에서는 7.90 ppm과 6.91 ppm에서 나타나는 두 개의 doublet 피크는 H-2, H-6과 H-3, H-5의 피크로 J 값이 8.62 Hz로 *ortho* coupling을 하고 있는 페놀환 구조를 갖고 있음을 알 수 있으며 하나의 피크가 두개의 수소를 나타내고 있음을 적분값으로 확인 하였다.

$^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 대칭 구조로 총 5개의 피크들을 볼 수 있으며, 이 중 161.64 ppm, 121.44 ppm의 피크는 C-4와 C-1번의 quaternary 탄소, 그리고 167.22 ppm의 피

크는 carboxyl기에 기인하는 C-7 탄소에 각각 해당하였다. 이상의 결과는 Pouchert(1983)가 보고한 화합물의 NMR값과 유사하였다. 따라서 화합물 VI는 *p*-hydroxybenzoic acid로 구조를 구명하였다.

5. 화합물 VII (vanillic acid)

이 화합물은 UV 하에서 갈색으로 보였고 vanillin-HCl-EtOH 발색제에 진한 노란색으로 반응하였다. R_f 는 0.83(solvent A)과 0.57(solvent B)였고 EI-MS분석에서는 $[M]^+$ m/z 168으로서 이 화합물의 분자량은 168과 일치하였다.

$^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 이 화합물의 피크형태는 비자나무 잎에서 보고된 protocatechuic acid와 거의 유사한 형태를 나타내고 있다(김진규와 배영수, 2001).

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 methoxy 피크는 3.93 ppm에서 나타나고 적분값은 정확히 3개의 수소를 나타냈다. H-6의 피크는 이웃한 H-5와 H-2 두 수소의 영향으로 7.60 ppm에서 double doublet으로 나타났으며 J 값이 각각 1.20 Hz와 8.50 Hz로 H-5 수소와는 *ortho* coupling을 H-2와는 *meta* coupling을 하고 있으며 6.87 ppm의 doublet은 H-5의 피크로 J 값이 8.50 Hz로 H-6 수소와 서로 *ortho* coupling을 하고 있음을 나타낸다. 또한, H-2의 피크는 H-6 수소와 *meta* coupling되어 7.60 ppm에서 doublet으로 나타났으며 J 값은 1.20 Hz였다. H-6, H-5와 C-2의 피크들이 protocatechuic acid와 유사한 형태를 나타내었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 171.24 ppm에서 carboxyl group의 피크가 protocatechuic acid보다 5.24 ppm정도 down field 되어 나타나고 있다. OH기가 결합되어 있는 C-3과 C-4의 피크는 각각 18.67 ppm과 152.68 ppm에서 나타났으며 C-2, C-5와 C-6은 각각 114.17 ppm, 116.20 ppm과 125.67 ppm에서 하나의 피크를 나타내었으며 carboxylic acid와 결합되어 있는 C-1은 123.23 ppm에서 나타내었다.

이상의 결과로 이 화합물은 protocatechuic acid의 3번 위치에 OH기가 결합한 vanillic acid로 구명하였고 강삼식과 손진호(2000)가 보고한 data와 일치 하였다.

6. 화합물 VIII (*p*-coumaric acid)

화합물 VIII은 미색의 분말로서 vanillin-HCl-EtOH 발색제에 노란색으로 반응하였다. R_f 는 0.88(solvent A)과 0.41(solvent B)로 나타났고 EI-MS분석에서는 $[M]^+$ m/z 164로서 이 화합물의 분자량과 일치하였다.

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 6.23 ppm과 7.61 ppm의 doublet은 H-7과 H-8로 carbonyl과 결합된 이중결합의 특징적인 피크로서 J 값은 15.94 Hz로 *trans* 구조임을 알 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 이중결합을 이루는 C-7과 C-8은 각각 146.66 ppm과 115.55 ppm에서 전형적인 cinnamic acid의 피크를 보여주고 있다. 또한 171.03 ppm의 피크는 carboxyl기를 지니는 C-9의 피크를 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 6.81 ppm과 7.45 ppm의 doublet은 J 값이 8.58 Hz로서 *ortho* coupling을 이루고 있고 적분값은 두 개의 수소를 나타내며 phenol 환의 *para* 위치에 결합한 OH를 중심으로 대칭을 나타내고 있다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 116.78 ppm의 피크는 C-3과 C-5를 나타내며 135.07 ppm의 피크는 C-2와 C-6에 해당되는 피크이며 OH가 결합되어 있는 C-4는 161.11 ppm에서 나타나고 있다.

이상의 결과는 Ternai와 Markham(1976)이 보고한 화합물의 data와 유사하였으며 따라서 *p*-coumaric acid로 구조를 구명하였다.

결 론

본 연구는 오동나무 추출성분 연구의 일환으로 먼저 오동나무 잎을 아세톤-물(7:3, v/v)의 추출 용매로 추출한 후 EtOAc용성 화합물을 Sephadex LH-20으로 반복적인 칼럼크로마토그래피를 수행하

여 NMR 및 MS등을 통해 구조를 구명하였다. 단리된 화합물은 flavan-3-ol 화합물인 (+)-catechin (8 mg) (I), (-)-epicatechin (7 mg) (II), flavanonol 화합물인 taxifolin (5 mg) (V), flavone 화합물인 apigenin (14 mg) (III), luteolin (36 mg) (IV), 단순 phenol성 화합물인 *p*-hydroxybenzoic acid (17 mg) (VI), vanillic acid (9 mg) (VII) 그리고 *p*-coumaric acid (7 mg) (VIII)였다. 단리된 화합물 외에도 있어서는 phenylpropanoid 화합물이 다량 함유되어 있음을 TLC 및 NMR 스펙트럼을 통해 확인하여 이들 화합물을 현재 분리 중에 있다.

인용문헌

1. 강삼식, 손건호. 2000. 천연물성분 구조결정법. 서울대학교 출판부. 419-423.
2. 김태정. 1996. 한국의 자원식물(V). 서울대학교 출판부. 212-213.
3. 김진규, 배영수. 2001. 비자나무 잎의 추출 성분. 목재공학 29(4) : 53-59.
4. 이상채. 1998. 한국식물검색집. 아카데미서적. 356-357.
5. 이창복. 1989. 대한식물도감. 향문사. 668pp.
6. Agrawal, P. K. 1989. Carbon-13 NMR of flavonoids. Elsevier. 117pp.
7. Harborne, J. B. and T. J. Mabry. 1982. The flavonoids: advances in research, Chapman and Hall Ltd. 35-37.
8. Ishimaru, K., T. Omoto, I. Asai, K. Ezaki and K. Shimomura. 1995. Taxifolin 3-arabinoside from *Fragaria x ananassa*. Phytochemistry 40(1) : 345-347.
9. Markham, K. R and Chari, V. M. 1982. Carbon-13 NMR spectroscopy of flavonoids. In: Harboren, J. B and Mabry, T. (Eds.), The Flavonoids: Advances in research, Chapman and Hall Ltd. London, UK. 119-134.
10. Markham, K. R. and Geiger, H. 1994. ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy of flavonoids and their glycosides in hexadeutero dimethylsulphoxide. In: Harboren, J. B. Mabry, T. (Eds.), The Flavonoids: Advances in research since 1986. Chapman and Hall Ltd. London, UK. 41-473.
11. Matsuda H., Cai, H., Kubo M. Tosa H. and Inuma M. 1995. Study on anti-cataract drugs from natural resources. II. Effects on Buddlejae Flos on *in vitro* aldose reductase activity. Biol. Pharm. Bull 18 : 462-466.
12. Oh. 2000. Cytotoxic compounds from the flowers of *Paulownia coreana*. Kor. J. Pharnacogn 31(4) : 449-454.
13. Pouchert. 1983. The Aldrih Libray of NMR Spectra. 2 : 367pp.
14. Song, Y. 1990. Chemical comosition of Paulownia flowers. LinChan HuaXue YuGongye 10(4) : 265-272.
15. Ternai, B. and K.R. Markham. 1976. Carbon-13 NMR studies of flavonoids-I: flavones and flavonols. Tetrahedron 32 : 565-569.
16. Yamaguchi, H. 1989. Wood discoloration prevention with benzophenone derivative-containing coatings. Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp. 35(5) : 7-12.