

## 정금나무 가지의 탄닌 성분

박희욱 · 김대근\*  
우석대학교 약학대학

### Tannin Components from the Twigs of *Vaccinium oldhami* Miquel

Hee Wook Park and Dae Keun Kim\*

College of Pharmacy, Woosuk University, Samrye 565-701, Korea

**Abstract** – Four compounds were isolated from the twigs of *Vaccinium oldhami* (Ericaceae) through repeated column chromatography. Their chemical structures were elucidated as (+)-catechin, (-)-epicatechin, proanthocyanidin A-2, and cinnamtannin B<sub>1</sub>, respectively, by spectroscopic analysis.

**Key words** – *Vaccinium oldhami*, (+)-catechin, (-)-epicatechin, proanthocyanidin A-2, and cinnamtannin B<sub>1</sub>

정금나무 *Vaccinium oldhami*는 진달래과 (Ericaceae)에 속하는 높이 2-3 m의 낙엽관목으로 한국의 남부지방 및 제주도의 산중턱에서 자란다. 어린가지는 회갈색이며, 잎은 어긋나고 타원형이며 가장자리에 선모같은 톱니가 있다. 꽃은 새로 자란 가지 끝에 4-5 mm의 붉은빛이 도는 종모양의 꽃이 총상화서를 이루며 6-7월에 핀다. 과실은 지름 6-8 mm의 장과이고 검게 익으며 흰가루로 덮이며 신맛이 있다.<sup>1,2)</sup>

정금나무 과실은 한국과 중국 등지에서 방부, 수렴, 건위, 이노 등의 효능이 있어 방광염, 구토, 임질, 하리, 발진 등의 치료에 사용하여 왔다.<sup>3,4)</sup>

본 식물에 대한 식물화학적 연구는 저자 등이 acetylcholinesterase 저해활성 성분으로 taraxerol과 scopoletin을 분리하여 보고한 적이 있으며,<sup>5)</sup> 그 외의 식물화학적 성분 연구나 약리학적인 연구가 지금까지 보고된 바가 없었다. 따라서 본 식물에 대한 기초적인 식물화학적 성분연구의 필요성이 있는 것으로 판단되어 가지의 MeOH 추출물에서 몇 가지 column chromatography를 실시하여 4종의 화합물을 분리하였으며, 이들 화합물의 spectral data로부터 그 구조를 확인·동정하였기에 보고하고자 한다.

### 재료 및 방법

**실험재료** – 본 실험에 사용한 정금나무는 2001년 11월에 전북 완주군에서 채취하였으며, 정확히 감정한 후에 음건세

절하여 실험에 사용하였다(WSU-01-031).

**시약 및 기기** – 실험에 사용한 기기로 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR은 Jeol JMN-EX 400 spectrometer (Japan)를 이용하였다. 추출 및 분획용 시약은 1급 용매를 사용하였으며, TLC 및 column용 시약 등은 1급 용매를 재증류하여 사용하거나, 특급시약을 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60 (Art. 1.07734, 230-400 mesh, Merck)이며, molecular sieve column chromatography용 packing material은 Sephadex LH-20 (Pharmacia)을 사용하였다. TLC plate는 Kiesel gel 60 F<sub>254</sub> (Art. 1.07752, Merck), low pressure liquid chromatography (LPLC)용 column은 Lobar-A Lichroprep Si 60 (Merck) column을 사용하였다. 발색시약으로는 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (in EtOH) 시약을 사용하였으며, UV의 검색은 254, 365 nm에서 하였다.

**추출 및 분리** – 신선한 정금나무 가지를 음건 세절한 시료 약 1 kg을 MeOH로 가끔 진탕하면서 5시간씩 50°C에서 3회 온침 추출하였다. 그 추출액을 수욕상에서 감압농축하여 MeOH 엑스 약 50 g을 얻었으며, 이 MeOH 엑스에 증류수 700 ml를 가하여 현탁시키고 상법에 따라 동량의 chloroform (21 g), ethyl acetate (3 g) 및 *n*-BuOH (15 g)의 순으로 용매 분획하였다. 이 중 ethyl acetate 가용분획을 TLC상에서 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 FeCl<sub>3</sub> 발색시약과 UV로 검색하면서 silica gel column chromatography 및 Sephadex LH-20을 사용한 molecular sieve column chromatography와 Lobar-A Lichroprep Si 60 column을 사용한 low pressure liquid column chromatography 등을 반복 실시하여 화합물

\*교신저자(E-mail) : dkkim@mail.woosuk.ac.kr  
(FAX) : 063-290-1567

을 분리하였다.

Ethyl acetate 가용분획 3 g을  $\text{CHCl}_3:\text{EtOAc}:\text{MeOH}$  (5:1:1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 4개의 subfraction으로 분획하였다 (E1~E4). 그 중 E1 subfraction을 reverse phase silica gel column ( $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}=2:3$ )을 통과시키고, Lobar A column ( $n\text{-hexane}:\text{EtOAc}:\text{MeOH}=10:10:1$ )으로 정제하여 화합물 **1** (7 mg)과 화합물 **2** (15 mg)을 각각 얻었다. Subfraction E2와 E4를 Sephadex LH-20 column ( $\text{MeOH}$ )을 통과시켜 화합물 **3** (90 mg)과 **4** (150 mg)를 각각 얻었다.

**화합물 1** - amorphous brown powder,  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.83 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-2'), 6.75 (1H, d,  $J=7.9$  Hz, H-5'), 6.70 (1H, dd,  $J=7.9, 1.8$  Hz, H-6'), 5.92, 5.84 (each 1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-6, 8), 4.55 (1H, d,  $J=7.9$  Hz, H-2), 3.96 (1H, ddd,  $J=8.5, 7.9, 5.5$  Hz, H-3), 2.83 (1H, dd,  $J=16.5, 5.5$  Hz, H-4), 2.49 (1H, dd,  $J=16.5, 8.5$  Hz, H-4),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) see Table I.

**화합물 2** - amorphous brown powder,  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.93 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-2'), 6.73 (1H, d,  $J=8.3$  Hz, H-5'), 6.71 (1H, dd,  $J=8.3, 1.8$  Hz, H-6'), 5.89, 5.87 (each 1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-6, 8), 4.75 (1H, brs, H-2), 4.11 (1H, t-like, H-3), 2.79 (1H, dd,  $J=16.5, 5.5$  Hz, H-4), 2.49 (1H, dd,  $J=16.5, 8.5$  Hz, H-4),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) see Table I.

**화합물 3** - amorphous white powder,  $[\alpha]_D^{26}+52.5^\circ$  (c 0.5 in  $\text{MeOH}$ ),  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.06-6.71 (6H, m, B, B'-ring H), 6.01-5.92 (4H, A, A'-ring H),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) see Table I.

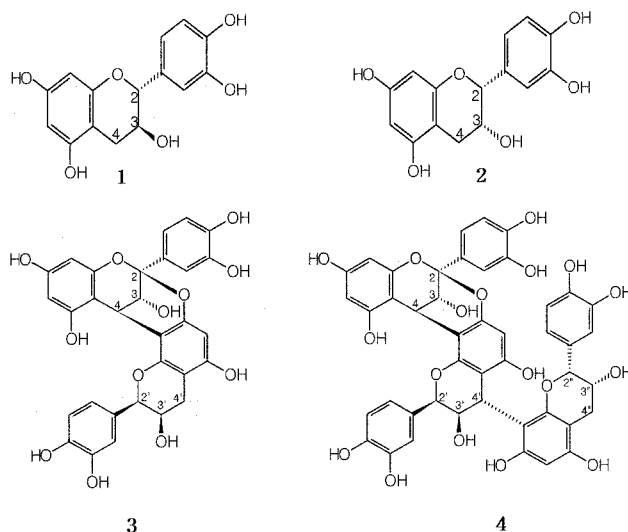
**화합물 4** - amorphous white powder,  $[\alpha]_D^{26}+63.2^\circ$  (c 0.5 in acetone),  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{acetone-}d_6$ )  $\delta$ : 7.28-6.67 (9H, m, B, B', B''-ring H), 6.08-5.73 (6H, A, A', A''-ring H), 5.58 (1H, s, C'-ring H-2),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{acetone-}d_6$ ) see Table I.

**Table I.** The main  $^{13}\text{C-NMR}$  spectral data of compounds **1-4**

C	1	2	3	4 <sup>a</sup>
2	82.8	79.8	100.1	104.3
3	68.8	67.4	66.9	66.1
4	28.5	29.2	29.9	28.7
2'			81.7	77.3
3'			66.9	70.8
4'			29.2	37.3
2''				79.0
3''				65.8
4''				27.6

Recorded at 100 MHz in  $\text{CD}_3\text{OD}$

<sup>a</sup>Recorded at 100 MHz in  $\text{Acetone-}d_6$



**Fig. 1.** Structures of compounds **1-4**.

## 결과 및 고찰

정금나무 잔가지로부터 얻은  $\text{MeOH}$  엑스를 통상적인 방법으로 분획하여 chloroform, ethyl acetate 및  $n\text{-butanol}$  엑스를 제조하였다. 이 중 ethyl acetate 분획물을 silica gel과 Sephadex LH-20 column chromatography를 반복 실시하여 4종의 페놀성 성분을 분리하였다.

화합물 **1**은  $\text{FeCl}_3$  시액에 양성으로 나타나 페놀성 화합물임을 알 수 있었다.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서 A-링의 H-8과 H-6으로 귀속되는  $\delta$  5.92와 5.84 (each 1H, d,  $J=2.4$  Hz)의  $m$ -coupled doublet가 확인되었고,  $\delta$  4.55 (1H, d,  $J=7.9$  Hz)에서 C-링의 H-2 signal이 관찰되었으며, 이는  $\delta$  3.96 peak의 H-3과 trans coupling을 하고 있음을 알 수 있었다.  $\delta$  3.96 (1H, ddd,  $J=8.5, 7.9, 5.5$  Hz, H-3)과 2.83 (1H, dd,  $J=16.5, 5.5$  Hz, H-4)의 signal 양상으로 보아 화합물 **1**은 flavan-3-ol 계통의 화합물임을 알 수 있었다.<sup>6)</sup>  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에서는 aromatic 영역에서 12개의 carbon peak와 aliphatic 영역에서 3개 등 총 15개의 carbon signal을 관찰할 수 있었으며, C-3에 귀속되는  $\delta$  68.6의 hydroxyl carbon signal을 확인할 수 있었다. 이상의 결과를 검토한 결과 화합물 **1**은 (+)-catechin으로 추정하였으며, 기존 문헌<sup>7,8)</sup>의 data와 비교하여 확인·동정하였다.

화합물 **2**는  $\text{FeCl}_3$  시액에 양성으로 나타나 페놀성 화합물임을 알 수 있었다. NMR data는 화합물 **1**과 아주 유사하게 나타났다.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서 H-2에 귀속되는  $\delta$  4.75의 broad한 singlet이 관찰되고, H-3에 귀속되는  $\delta$  4.11의 triplet-like가 관찰되었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum data에서 화합물 **1**과 C-2와 3의 chemical shift 값만 차이가 났을 뿐 나머지 다른 carbon의 chemical shift 값이 거의 일치하였다. 이상

으로 보아 화합물 2는 (-)-cis catechin type 화합물로 추정할 수 있었으며, 기존의 문헌<sup>9)</sup> data와 비교하여 (-)-epicatechin으로 구조를 확인·동정하였다.

화합물 3은 FeCl<sub>3</sub> 시액에 양성으로 나타나 페놀성 화합물임을 알 수 있었다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum의 양상이 화합물 2와 유사하게 나타났는데 각각의 위치에서 몇 개의 carbon을 제외하고는 2배의 수로 관찰되었다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서도 화합물 2와 유사한 양상이면서 겹쳐서 나타나 multiplet처럼 관찰되었다. 따라서 epicatechin 2개가 결합된 화합물로 추정하고 chemical shift를 비교하여 구조를 확인하였다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum data와 기존문헌<sup>10-13)</sup>의 수치를 비교한 결과 구조식 윗부분 구조의 C-ring의 C-2 ( $\delta$  100.1), C-3 ( $\delta$  66.9), C-4 ( $\delta$  29.9)와 아래 부분 구조의 C'-ring의 C'-2 ( $\delta$  81.7), C'-3 ( $\delta$  66.9), C'-4 ( $\delta$  29.2)에 해당하는 peak를 확인할 수 있었으며, 그 외에 aromatic 영역에서 24의 peak signal을 관찰할 수 있었다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는  $\delta$  7.06-6.71에서 B-ring과 B'-ring의 proton에 해당하는 signal과  $\delta$  6.01-5.92에서 A-ring과 A'-ring의 proton으로 귀속되는 peak가 확인되었다. 이상과 같이 NMR spectrum상에 나타난 수치와 문헌에 보고된 값을 비교하여 화합물 3은 문헌상의 epicatechin-(2 $\beta$ →7, 4 $\beta$ →8)-epicatechin (proanthocyanidin A-2)와 일치함을 확인하였다. 이 화합물은 강한 항보체 효과가 있음이 보고<sup>14)</sup>된 화합물이다.

화합물 4는 FeCl<sub>3</sub> 시액에 양성으로 나타나 페놀성 화합물임을 알 수 있었으며, <sup>13</sup>C-NMR spectrum의 양상이 화합물 2와 유사하게 나타났고, 각각의 위치에서 몇 개의 carbon을 제외하고는 3배의 수로 관찰되었다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서도 화합물 2와 유사한 양상이면서 겹쳐서 나타나 multiplet처럼 관찰되었다. 따라서 epicatechin 3개가 결합된 화합물로 추정하고 chemical shift를 비교하여 구조를 확인하였다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum data와 기존문헌<sup>10-13)</sup>의 수치를 비교한 결과 구조식 윗부분 구조의 C-ring의 C-2 ( $\delta$  104.3), C-3 ( $\delta$  66.1), C-4 ( $\delta$  28.7)와 가운데 부분 구조의 C'-ring의 C'-2 ( $\delta$  77.3), C'-3 ( $\delta$  70.8), C'-4 ( $\delta$  37.3)에 해당하는 peak를, 맨 아래 C"-ring의 C"-2 ( $\delta$  79.0), C"-3 ( $\delta$  65.8), C"-4 ( $\delta$  27.2)의 peak를 확인할 수 있었으며, 그 외에 aromatic 영역에서 36개의 peak signal을 관찰할 수 있었다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는  $\delta$  7.28-6.68에서 B, B', B"-ring의 proton에 해당하는 signal과  $\delta$  6.08-5.73에서 A, A', A"-ring의 proton으로 귀속되는 peak를 확인할 수 있었다. 이상과 같이 NMR spectrum상에 나타난 수치와 문헌에 보고된 값을 비교하여 화합물 4를 문헌상의 epicatechin-(2 $\beta$ →7, 4 $\beta$ →8)-epicatechin-(4 $\alpha$ →8)-epicatechin (cinnamtannin B<sub>1</sub>)과 일치함을 확인하였다. 이 화합물은 강한 과산화지질억제 활성이 있음이 보고<sup>15)</sup>된 화합물이다.

## 결 론

정금나무 가지의 MeOH 추출물 중 ethyl acetate분획에서 4종의 화합물을 분리하였으며, 이들의 물리화학적 성상과 spectral data로부터 구조를 확인한 결과 (+)-catechin (1), (-)-epicatechin (2), epicatechin-(2 $\beta$ →7, 4 $\beta$ →8)-epicatechin인 proanthocyanidin A-2 (3) 및 epicatechin-(2 $\beta$ →7, 4 $\beta$ →8)-epicatechin-(4 $\alpha$ →8)-epicatechin인 cinnamtannin B<sub>1</sub> (4)으로 각각 확인·동정하였다. 이 화합물들은 모두 본 식물로부터 처음 보고되는 화합물이다.

## 사 사

본 연구는 농촌진흥청 바이오그린 21 사업에서 지원하는 연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 인용문헌

1. Lee, T. B. (1986) *Illustrated flora of Korea*, 603, Hyangmoonsa, Seoul.
2. Lee, W. T. (1996) *Coloured standard illustrations of Korean plant*, 268, Academy, Seoul.
3. Kim, T. J. (1996) *Korean resources plants III*. 230, Seoul National Univ., Seoul.
4. Song, J. T. (1989) *The sauras of Korean resources plants II*. 48-49, Il-heung, Seoul.
5. Lee, J. H., Lee K. T., Yang, J. H., Baek, N. I., and Kim, D. K. (2004) Acetylcholinesterase inhibitors from the twigs of *Vaccinium oldhami* Miquel. *Arch. Pharm. Res.* **27**: 53-56.
6. Morimoto, S., Nonaka, G.-I., Nishioka, I., Ezaki, N., and Takizawa, N. (1985) Tannins and related compounds. XXIX. Seven new methyl derivatives of flavan-3-ols and a 1,3-dialkylpropan-2-ol from *Cinnamomum cassia*, *C. obusifolium* and *Lindera umbellata* var. *membranacea*. *Chem. Pharm. Bull.* **33**: 2281-2286.
7. Yeo, H. S., Park, J. C., and Choi, J. S. (1992) Phytochemical studies on the constituents of *Filipendula glaberrima*. *Kor. J. Pharmacogn.* **23**: 121-125.
8. Young, H. S., Park, J. C., and Choi, J. S. (1987) Isolation of (+)-catechin from the roots of *Rosa rugosa*. *Kor. J. Pharmacogn.* **18**: 177-179.
9. Do, J. C., Son, K. H., and Kang, S. S. (1988) Studies on the constituents of the roots of *Rubus parvifolius*. *Kor. J. Pharmacogn.* **19**: 170-173.
10. Jacques, D. and Haslam, E. (1974) Plant proanthocyanidins. Part II. Proanthocyanidin-A2 and its derivatives. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**: 2663-2671.
11. Nonaka, G.-I., Morimoto, S., and Nishioka, I. (1983) Tannins and related compounds. Part 13. Isolation and structures of

- trimeric, tetrameric, and pentameric proanthocyanidins from cinnamon. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*: 2139-2145.
12. Morimoto, S., Nonaka, G-I., and Nishioka, I. (1985) Tannins and related compounds. XXXV. Proanthocyanidins with a doubly linked unit from the root bark of *Cinnamomum sieboldii* Meisner. *Chem. Pharm. Bull.* **33**: 4338-4346.
  13. Morimoto, S., Nonaka, G-I., and Nishioka, I. (1988) Tannins and related compounds. LX. Isolation and characterization of proanthocyanidins with a doubly-linked unit from *Vaccinium vitis-idaea* L. *Chem. Pharm. Bull.* **36**: 33-38.
  14. Shahat, A. A., Hammouda, F., Ismail, S. I., Azzam, S. A., De Bruyne, T., Lasure, A., Van Poelk, B., Pieters, L., and Vlietinck, A. J. (1996) Anti-complementary activity of *Crataegus sinaica*. *Planta Med.* **62**: 10-13.
  15. Ho, K. Y., Huang, J. S., Tsai, C. C., Lin, T. C., Hsu, Y. F., and Lin, C. C. (1999) Antioxidant activity of tannin components from *Vaccinium vitis-idaea* L. *J. Pharm. Pharmacol.* **51**: 1075-1078.

(2005년 6월 14일 접수)