

철쭉나무 (*Rhododendron schlipenbachii*) 잎의 Flavonoid성분

김기범 · 신관석 · 김창민 · 권용수*
강원대학교 약학대학

Flavonoids from the Leaves of *Rhododendron schlipenbachii*

Gi Beom Kim, Kwan Seog Shin, Chang Min Kim, and Yong Soo Kwon*

College of Pharmacy, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

Abstract – Six compounds were isolated from EtOAc soluble fraction of the leaves of *Rhododendron schlipenbachii*. On the basis of spectral data, they were identified as quercetin (1), juglanin (2), avicularin (3), quercitrin (4), afzelin (5), and hirsutrin (6), respectively.

Key words – *Rhododendron schlipenbachii*, Ericaceae, flavonoids

진달래과 (Ericaceae)의 *Rhododendron*속 식물은 호주를 제외한 세계 각지에 1200여 종이 분포하는 것으로 알려져 있으며¹⁾, 우리나라에는 학자에 따라 다르기는 하지만 약 20여 종이 분포하는 것으로 알려져 있다.^{2,3)} 우리나라에 분포하는 본 속 식물의 의약학적 이용은 진달래 (*Rhododendron mucronulatum*)의 어린가지, 잎 및 꽃을 고혈압 초기에 사용하고, 만병초 (*R. brachycarpum*)의 잎을 이뇨제로 사용하며, 철쭉나무 (*R. schlipenbachii*), 산철쭉나무 (*R. yedoense* var. *poukhanense*) 등의 잎을 고혈압의 치료에 응용하는 것으로 알려져 있다.^{4,5)} 우리나라의 *Rhododendron*속 식물의 이용이나 성분에 관한 연구는 홍 등이 산철쭉나무 (*R. yedoense* var. *poukhanense*)의 꽃으로부터 grayanotoxin I, III, IV 및 2 α , 3 β -dihydroxy-12-ene ursolic acid 등을 분리, 보고하였으며,⁶⁾ 정 등은 진달래 (*R. mucronulatum*)의 꽃으로부터 항산화 활성의 원인물질로 수종의 flavonoids와 phenolic acids를 분리, 보고한 것이 있다.^{7,8)} 최근, 저자 등은 우리나라에 분포하는 *Rhododendron*속 식물에 대한 성분분리와 분리된 성분들의 간단한 활성을 검색하여 *Rhododendron*속 식물의 약용자원으로서의 개발 가능성을 알아보기 위한 연구의 일환으로 진달래 (*R. mucronulatum*)의 줄기로부터 6종의 flavonoids, 2종의 coumarins, 3종의 lignins 화합물을 분리하고 그 항산화 활성을 측정하여 보고한 바 있다.⁹⁾ 이 연구는 계속되는 연구의 하나로 철쭉의 잎을 대상으로 그 성분상을 밝힘으로써 철쭉나무의 약용으로서의 사용 가능성을 알아보기 위하

여 연구에 착수하였으며 그 결과 철쭉나무 잎의 EtOAc 가용성 분획으로 6종의 flavonoid 화합물을 분리하고 그 구조를 밝혔기에 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 – 실험에 사용한 철쭉나무의 잎은 2004년 6월 중순 강원도 양구군 남면 일대의 야산에서 채집하여 음건한 것을 사용하였다. 표본 (KNUP-L-04-02)은 강원대학교 약학대학 표본실에 보관 중이다.

기기 및 시약 – 용점은 Fisher-Johns의 melting point apparatus를 사용하였으며 측정치는 보정하지 않았다. UV-spectrum은 JASCO V-530 spectrometer를 사용하였다. IR spectrum은 Bio-Rad의 Excaliber FT-3000을 이용하여 KBr disk법으로 측정하였으며, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR spectra는 Varian Gemini 200을 사용하여 각각 200 MHz와 50 MHz에서 측정하였다. Mass spectrum은 micromass를 이용하여 FAB positive mode 및 EI mode (70 eV)로 측정하였다. 각 분획의 추출용매 및 column chromatography용 용매는 특급 시약을 사용하였다. TLC 전개용매 및 기타 시약은 특급 및 분석용 시약을 사용하였고, TLC plate는 Merck사의 precoated Kieselgel 60 F254s (layer thickness 0.25 mm, 20×20 cm, Merck Art. No. 5715), RP-18 F254s를 사용하였으며, column chromatography의 충전제는 Kieselgel 60 (70-230 mesh ASTM, Merck, Art. No. 7734) 및 YMC gel ODS-A (70-230 mesh)를 사용하였다. TLC spot 발색은 254 nm UV 및

*교신저자(E-mail): yskwon@kangwon.ac.kr
(FAX): 033-255-7865

20% 황산용액을 사용하였다.

추출 및 분리 - 음건하여 세절한 칠쭉나무의 잎 1.6 kg에 70% 수성 acetone을 가하여 실온에서 1주일씩 2회 반복 추출한 후 감압, 농축하여 acetone을 제거한 후 *n*-hexane을 가하여 분획, 추출하여 *n*-hexane 추출물을 얻었고 (23 g), 남은 수층에 CHCl₃를 가하고 분획하여 CHCl₃ 추출물 (2.5 g)을 얻었다. 다시 남은 물층에 EtOAc를 가하고 분획하여 EtOAc 추출물 (40 g)을 얻었다. 얻어진 EtOAc 추출물 (40 g)을 CHCl₃:MeOH:H₂O (30:10:1)의 용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 4개의 분획 (fr. 1, fr. 2, fr. 3 및 fr. 4)으로 나누었다. 이 중 fr. 2를 CHCl₃:MeOH (9:1)의 용매로 silica gel column chromatography를 실시하고 4개의 소분획 (fr. 2-1, fr. 2-2, fr. 2-3 및 fr. 2-4)으로 나누고 다시 fr. 2-2를 Sephadex LH 20 (MeOH)으로 정제하여 화합물 **1** (73 mg)을 얻었으며, fr. 2-3을 MeOH:H₂O (60:40)을 용매로 ODS column chromatography를 실시하여 화합물 **2** (57 mg)을 얻었다. fr. 3을 MeOH:H₂O (50:50)을 용매로 ODS column chromatography를 실시하여 3개의 소분획 (fr. 3-1, fr. 3-2 및 fr. 3-3)으로 나누고 fr. 3-2를 benzene:acetone:H₂O (30:40:1)을 용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 화합물 **3** (323.6 mg)과 화합물 **4** (29 mg)을 각각 얻었다. fr. 3-3을 MeOH:H₂O (60:40)을 용매로 ODS column chromatography를 실시하여 화합물 **5** (34 mg)를 얻었다. fr. 4를 CHCl₃:MeOH:H₂O (30:10:1)와 EtOAc:MeOH (9:1)을 용매로 하여 silica gel column chromatography를 반복 실시하고 화합물 **6** (17 mg)을 얻었다.

화합물 1 - Yellow powder; Mg+HCl: positive; mp: >300°C; IR ν_{\max}^{KBr} 3298 (OH), 1655 (C=O), 1602, 1567, 1458 (C=C), 1222, 1165 (C-O) cm⁻¹; UV (MeOH) λ_{\max} 256, 271(s), 297, 372 nm; UV (MeOH+NaOH) λ_{\max} 274, 328, 415 nm; UV (MeOH+NaOAc) λ_{\max} 273, 325, 382 nm; UV (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) λ_{\max} 260, 387 nm; UV (MeOH+AlCl₃) λ_{\max} 271, 439 nm; UV (MeOH+AlCl₃+HCl) λ_{\max} 267, 304, 356, 429 nm; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 12.57 (1H, s, 5-OH), 7.75 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-2'), 7.62 (1H, dd, *J*=2.2, 8.6 Hz, H-6'), 6.96 (1H, d, *J*=8.6 Hz, H-5'), 6.48 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.26 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6); EI-MS *m/z* (rel. int.) 302 [M⁺, (100)], 273 (7.7), 153 (7.36), 137 (11.0).

화합물 2 - Yellow powder; Mg+HCl: positive; mp: 224~225°C; IR ν_{\max}^{KBr} 3362 (OH), 1636 (C=O), 1450 (C=C), 1253, 1160 (C-O) cm⁻¹; UV (MeOH) λ_{\max} 217, 266, 348 nm; UV (MeOH+NaOH) λ_{\max} 277, 324, 395 nm; UV (MeOH+NaOAc) λ_{\max} 273, 306, 365 nm; UV (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) λ_{\max} 266, 349 nm; UV (MeOH+AlCl₃) λ_{\max} 274, 308, 349, 397 nm; UV (MeOH+AlCl₃+HCl) λ_{\max}

275, 305, 346, 397 nm; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 12.71 (1H, s, 5-OH), 8.11 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.97 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.52 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-8), 6.28 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-6), 5.70 (1H, s, anomeric proton); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ : Table I 참조; FAB-MS, *m/z* 419 [M+H]⁺, 287 [M-ara.+H]⁺.

화합물 3 - Yellow powder; Mg+HCl: positive; mp: 213~215°C; IR ν_{\max}^{KBr} 3352 (OH), 1638 (C=O), 1452 (C=C), 1257, 1172 (C-O) cm⁻¹; UV (MeOH) λ_{\max} 257, 355 nm; UV (MeOH+NaOH) λ_{\max} 282, 330, 394 nm; UV (MeOH+NaOAc) λ_{\max} 273, 315, 373 nm; UV (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) λ_{\max} 261, 375 nm; UV (MeOH+AlCl₃) λ_{\max} 275, 304, 335, 428 nm; UV (MeOH+AlCl₃+HCl) λ_{\max} 270, 304, 355, 400 nm; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 12.72 (1H, s, 5-OH), 7.64 (1H, dd, *J*=8.6, 2.1 Hz, H-6'), 7.57 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-2') 6.94 (1H, d, *J*=8.6 Hz, H-5'), 6.50 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.29 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 5.67 (1H, s, anomeric proton); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ : Table I 참조; FAB-MS, *m/z* 435 [M+H]⁺, [M-ara.+H]⁺.

화합물 4 - Yellow powder; Mg+HCl: positive; mp: 176~177°C; IR ν_{\max}^{KBr} 3348 (OH), 1640 (C=O), 1458 (C=C), 1258, 1182 (C-O) cm⁻¹; UV (MeOH) λ_{\max} 256, 349 nm; UV (MeOH+NaOH) λ_{\max} 286, 332, 389 nm; UV (MeOH+NaOAc) λ_{\max} 271, 317, 360 nm; UV (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) λ_{\max} 261, 368 nm; UV (MeOH+AlCl₃) λ_{\max} 275, 298, 330, 425 nm; UV (MeOH+AlCl₃+HCl) λ_{\max} 270, 298, 352, 399 nm; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 12.74 (1H, s, 5-OH), 7.38 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 7.34 (1H, dd, *J*=2.0, 8.2 Hz, H-2') 6.95 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5'), 6.48 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.29 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 5.33 (1H, s, anomeric proton), 0.89 (3H, d, *J*=5.6 Hz, rhamnosyl CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ : Table I 참조; FAB-MS, *m/z* 449 [M+H]⁺, 303 [M-rham.+H]⁺.

화합물 5 - Yellow powder; Mg+HCl: positive; mp: 171~172°C; IR ν_{\max}^{KBr} 3348 (OH), 1634 (C=O), 1452 (C=C), 1256, 1162 (C-O) cm⁻¹; UV (MeOH) λ_{\max} 265, 340 nm; UV (MeOH+NaOH) λ_{\max} 273, 323, 388 nm; UV (MeOH+NaOAc) λ_{\max} 272, 302, 363 nm; UV (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) λ_{\max} 265, 344 nm; UV (MeOH+AlCl₃) λ_{\max} 274, 303, 346, 396 nm; UV (MeOH+AlCl₃+HCl) λ_{\max} 274, 303, 340, 396 nm; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 12.70 (1H, s, 5-OH), 7.83 (2H, d, *J*=8.6 Hz, H-2', 6'), 6.99 (2H, d, *J*=8.6 Hz, H-3', 5'), 6.49 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-8), 6.29 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-6), 5.38 (1H, s, anomeric proton), 0.87 (3H, d, *J*=5.2 Hz, rhamnosyl CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ : Table I 참조; FAB-MS, *m/z* 433 [M+H]⁺, 287

[M-rham.+H]⁺.

화합물 6 – Yellow powder; Mg+HCl:positive; mp:238 ~240°C; IR ν_{\max}^{KBr} 3343 (OH), 1661 (C=O), 1598, 1438 (C=C), 1214, 1105 (C-O) cm^{-1} ; UV (MeOH) λ_{\max} 255, 355 nm; UV (MeOH+NaOH) λ_{\max} 278, 332, 398 nm; UV (MeOH+NaOAc) λ_{\max} 269, 312, 375 nm; UV (MeOH+

Table I. ¹³C-NMR data for compounds 2-6

Compound	2	3	4	5	6
Carbon					
C-2	156.45	156.44	156.53	156.58	156.31
C-3	133.48	133.46	134.28	134.26	133.13
C-4	177.76	177.81	177.85	177.79	177.29
C-5	161.28	161.32	161.39	161.31	161.15
C-6	98.75	98.73	98.77	98.79	98.69
C-7	164.39	164.30	164.36	164.38	164.78
C-8	93.76	93.62	93.69	93.80	93.44
C-9	156.87	157.06	157.38	157.31	156.57
C-10	104.03	104.03	104.12	104.16	103.56
C-1'	120.78	121.80	121.19	120.58	121.48
C-2'	130.87	115.61	115.54	130.67	115.08
C-3'	115.47	145.15	145.29	115.45	144.78
C-4'	160.04	148.53	148.53	160.08	148.49
C-5'	115.47	115.61	115.72	115.45	116.12
C-6'	130.87	121.04	120.78	130.67	120.98
Arabinose					
C-1	108.11	107.89			
C-2	82.16	82.16			
C-3	77.12	76.99			
C-4	86.37	85.88			
C-5	60.90	60.66			
Rhamnose					
C-1			101.88	101.81	
C-2			70.40	70.37	
C-3			70.64	70.66	
C-4			71.22	71.15	
C-5			70.09	70.11	
C-6			17.51	17.47	
Glucose					
C-1					100.71
C-2					73.91
C-3					77.42
C-4					69.72
C-5					76.31
C-6					60.75

NaOAc+H₃BO₃) λ_{\max} 261, 374 nm; UV (MeOH+AlCl₃) λ_{\max} 274, 303, 334, 427 nm; UV (MeOH+AlCl₃+HCl) λ_{\max} 271, 304, 355, 400 nm; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 12.68 (1H, s, 5-OH), 7.73 (1H, dd, *J*=8.2, 2.0 Hz, H-6'), 7.61 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2') 6.88 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-8), 6.23 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-6), 5.43 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 50 MHz) δ : Table I 참조; FAB-MS *m/z* 465 [M+H]⁺, 314 [M-glc.+H]⁺.

분리된 화합물의 가수분해 – 화합물 2-6을 각각 5 mg씩 달아서 5% H₂SO₄ 5 ml에 넣은 후 1시간 동안 수욕 상에서 가열하였다. 각각의 가열한 반응액에 증류수를 10 ml씩 가하여 희석한 후 EtOAc를 가하고 추출하여 EtOAc 추출물을 얻었으며 얻어진 각 화합물의 EtOAc 추출물을 대상으로 *n*-hexane:EtOAc (1:1)을 용매로 TLC 분석을 한 결과 화합물 2와 5로부터는 kaempferol을, 그리고 화합물 3, 4 및 6으로부터는 quercetin을 aglycone으로 각각 확인할 수 있었다. 또한, 남은 물층은 NaHCO₃를 가하여 중화한 후 여과하여 여액을 *n*-BuOH:acetic acid:water (4:1:5)를 용매로 TLC 분석을 실시하여 당의 종류를 확인한 결과 화합물 2와 3으로부터는 *L*-arabinose를, 화합물 4와 5로부터는 *L*-rhamnose를, 그리고 화합물 6으로부터는 *D*-glucose를 각각 확인할 수 있었다.

결과 및 고찰

화합물 1은 IR spectrum의 3298 cm^{-1} 에서 OH, 1655 cm^{-1} 에서 C=O, 1602, 1567, 1458 cm^{-1} 에서 C=C, 1222, 1165 cm^{-1} 에서 C-O의 흡수대가 나타나며, UV spectrum의 256, 271(s), 297 및 372 nm에서 흡수극대가 나타나므로 flavonol 유도체로 추정되었으며, shift reagent로 NaOH를 가하면 band I이 43 nm 장파장 이동하므로 flavonol의 4' 위치에 OH가 존재하는 것을 알 수 있으며, NaOAc를 가해주면 band II가 17 nm 장파장 이동하므로 7번 위치에도 OH가 존재함을 알 수 있었다. 또한, 여기에 H₃BO₃를 가해주면 band I이 15 nm 장파장 이동하므로 이 화합물의 3'와 4' 위치는 diol 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다. AlCl₃와 HCl을 가해주면 band I과 band II의 intensity가 증가하면서 각각 57 nm와 11 nm씩 장파장 이동하고 band Ia와 band IIa의 intensity가 band I과 band II 보다 현저히 작아지면서 356과 304 nm에서 나타나는 것으로부터 3번과 5번에도 OH가 각각 존재하고 있음을 알 수 있었다.¹⁰⁾ 이 결과로부터 이 화합물은 3, 3', 4', 5, 7 위치에 OH가 존재하는 flavonoid계열의 화합물임을 알 수 있었다. ¹H-NMR spectrum을 보면 δ 7.75 ppm에서 *J*=2.2 Hz로 나타나는 doublet, δ 7.62 ppm에서 나타나는 *J*=2.2, 8.6 Hz의 double doublet 및 δ 6.96 ppm에서 나타

나는 $J=8.6$ Hz의 doublet은 각각 flavonol의 H-2', H-6' 및 H-5'에 의한 것임을 알 수 있었고, δ 6.48과 6.26 ppm에서 $J=2.0$ Hz의 doublet으로 나타나는 각각의 peak는 H-8과 H-6에 의한 것임을 알 수 있었다.¹⁰⁾ 이들의 결과로부터 이 화합물은 3, 3', 4', 5, 7 위치에 OH가 존재하는 화합물 즉 3, 3', 4', 5, 7-pentahydroxy flavone임을 알 수 있었고, 이것은 Mass spectrum으로도 확인 할 수 있었다. 즉, m/z 302에서 molecular ion이 base peak로 나타나고 retro Diels-Alder 반응에 의해 A-ring으로부터 생성된 fragmentation ion이 m/z 153에서 작은 intensity로 나타나며, 또한, m/z 137에서 benzoyl ion이 나타나는 것으로부터도 위의 결과들이 틀림이 없음을 알 수 있었다.¹¹⁾ 이러한 결과들을 문헌과 비교하여 화합물 1은 3, 3', 4', 5, 7-pentahydroxy flavone 즉, quercetin으로 동정하였다.⁹⁻¹²⁾

화합물 2는 FAB-MS의 m/z 419에서 $[M+H]^+$ 가 나타나고, IR spectrum의 3362 cm^{-1} 에서 OH의 흡수대가 나타나고, 1636 cm^{-1} 에서 C=O에 의한 흡수대가 나타났으며, 1450 cm^{-1} 에서 aromatic 이중결합에 의한 흡수가 나타났고, $1253, 1160\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O에 의한 흡수가 나타났다. 또한, UV spectrum의 266, 348 nm에서 흡수극대가 나타나므로 이 화합물은 flavonoid계열의 화합물로 추정할 수 있었고, shift reagent로 NaOH를 가하면 band I이 48 nm 장파장 이동하므로 4' 위치에 OH가 존재함을 알 수 있었고, NaOAc를 가하면 band I이 17 nm 장파장 이동하고 band II가 7 nm 장파장 이동하며 여기에 다시 H_3BO_3 를 가하여도 band I이 장파장 이동하지 않는 사실로부터 이 화합물의 7번에도 OH가 존재하지만 3'와 4'는 화합물 1과 같이 diol 형태가 아님을 알 수 있었다. 또한, AlCl_3 와 HCl을 가해주면 intensity의 변화없이 band I과 band II가 각각 49 nm와 7 nm씩 장파장 이동하므로 5번에도 OH가 존재하지만 3번에는 OH가 존재하지 않음을 알 수 있었다.¹⁰⁾ $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 δ 12.71 ppm에서 나타나는 singlet은 5번 위치의 OH임을 알 수 있었고, δ 8.11과 6.97 ppm에서 2H분의 각각의 doublet ($J=8.8$ Hz)들은 flavonoid B-ring의 H-2', 6' 및 H-3', 5'에 의한 것임을 알 수 있으며, δ 6.52와 6.28 ppm에서 나타나는 $J=2.2$ Hz의 각각의 doublet은 A-ring의 H-8과 H-6에 의한 것임을 알 수 있었다. 또한, δ 5.70에서 나타나는 singlet과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 δ 108.11, 86.37, 82.16, 77.12 및 60.90 ppm에서 나타나는 탄소의 signal 및 mass spectrum의 m/z 287에서 한 분자의 pentose가 탈리되면서 형성된 fragmentation ion peak가 나타나는 것으로부터 이 화합물에는 하나의 당이 α 위로 배위하고 있음을 추정할 수 있었으며, 가수분해 후 TLC분석을 통하여 aglycone은 kaempferol, 당은 L-arabinose임을 알 수 있었다. 당의 결합위치는 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum을 kaempferol의 문헌치와 비교하였을 때 C-2가 10.35 ppm 저자장 shift하고, C-4가 2.06 ppm 저자장 shift

며 C-3가 2.02 ppm 고자장 shift하므로 당은 flavonol의 3번에 결합되어 있음을 알 수 있었다.¹²⁾ 이상의 결과와 문헌¹⁰⁻¹³⁾을 비교하여 이 화합물을 kaempferol-3-O- α -L-arabinofuranoside 즉, juglanin으로 동정하였다.

화합물 3은 FAB-MS의 m/z 435에서 $[M+H]^+$ 이 나타나고, IR spectrum의 3352 cm^{-1} 에서 OH의 흡수대가 나타나고, 1638 cm^{-1} 에서 C=O에 의한 흡수대가 나타났으며, 1452 cm^{-1} 에서 aromatic 이중결합에 의한 흡수가 나타났고, $1257, 1172\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O에 의한 흡수가 나타났다. 또한, UV spectrum의 266, 348 nm에서 흡수극대가 나타나므로 이 화합물은 flavonoid계열의 화합물로 추정할 수 있었고, shift reagent로 NaOH를 가하면 band I이 44 nm 장파장 이동하므로 4' 위치에 OH가 존재하는 것을 알 수 있고, NaOAc를 가하면 band I이 18 nm 장파장 이동하고 band II가 16 nm 장파장 이동하며 여기에 다시 H_3BO_3 를 가하면 band I이 20 nm 장파장 이동하므로 이 화합물은 7번에도 OH가 존재하고 3'와 4'는 diol 형태로 존재함을 알 수 있었다. AlCl_3 와 HCl을 가해주면 intensity의 변화 없이 band I과 band II가 각각 45 nm와 13 nm씩 장파장 이동하고 band I과 같은 intensity로 band Ia가 355 nm에서 나타나므로 5번에는 OH가 존재하지만 3번에는 OH가 존재하지 않음을 알 수 있었다.¹⁰⁾ $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 보면 δ 12.72 ppm에서 나타나는 singlet은 5번 위치의 OH임을 알 수 있었고, δ 7.64 ppm에서 나타나는 $J=8.6$ Hz와 2.1 Hz의 double doublet, δ 7.57 ppm에서 나타나는 $J=2.1$ Hz의 doublet 및 δ 6.94 ppm에서 나타나는 $J=8.6$ Hz의 doublet은 그 위치로 볼 때 flavonoid의 B-ring의 H-6', H-2' 및 H-5'임을 알 수 있었으며, δ 6.50과 6.29 ppm에서 나타나는 $J=2.0$ Hz의 doublet은 각각 A-ring의 H-8과 H-6임을 알 수 있었다. 또한, δ 5.67 ppm에서 나타나는 singlet, $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 δ 107.89, 85.88, 82.16, 76.99 및 60.66 ppm에서 나타나는 탄소의 signal 및 mass spectrum의 m/z 302에서 한 분자의 pentose가 탈리되면서 형성된 fragmentation ion peak가 나타나는 것으로부터 이 화합물에도 화합물 2와 같이 당이 한 개 α 위로 배위하고 있음을 알 수 있었다. 이 화합물의 aglycone과 당의 종류를 알아보기 위하여 가수분해를 실시하고 TLC 분석을 실시한 결과 aglycone은 quercetin임을 알 수 있었고, 결합된 당은 L-arabinose임을 알 수 있었다. 당의 결합위치는 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum으로부터 확인할 수 있었는데 quercetin의 문헌치와 비교하였을 때 C-2가 δ 8.14 ppm 저자장 shift하고, C-4가 1.31 ppm 저자장 shift하며, C-3가 3.24 ppm 고자장 shift하므로 당은 3번 위치에 결합되어 있음을 알 수 있었다.¹²⁾ 이상의 결과를 문헌¹⁰⁻¹⁴⁾과 비교하여 이 화합물을 quercetin-3-O- α -L-arabinofuranoside 즉, avicularin으로 동정하였다.

화합물 4는 FAB-MS의 m/z 449에서 $[M+H]^+$ 가 나타났으

며, IR spectrum의 3348 cm^{-1} 에서 OH의 흡수대가 나타나고, 1640 cm^{-1} 에서 C=O에 의한 흡수대가 나타났으며, 1458 cm^{-1} 에서 aromatic 이중결합에 의한 흡수가 나타났고, 1258 , 1182 cm^{-1} 에서 C-O에 의한 흡수가 나타났다. 또한, UV spectrum의 256 , 349 nm 에서 흡수극대가 나타나므로 이 화합물은 flavonoid계열의 화합물로 추정할 수 있었고, shift reagent로 NaOH를 가하면 band I이 40 nm 장파장 이동하고, NaOAc를 가하면 band I이 11 nm 장파장 이동하고 band II가 15 nm 장파장 이동하며 여기에 다시 H_3BO_3 를 가하면 band I이 18 nm 장파장 이동하므로 이 화합물은 7번에도 OH가 존재하고 3'와 4'는 diol 형태로 존재함을 알 수 있었다. AlCl_3 와 HCl을 가해주면 intensity의 변화없이 band I과 band II가 각각 50 nm 와 14 nm 씩 장파장 이동하고 band I과 같은 intensity로 band Ia가 355 nm 에서 나타나므로 5번에는 OH가 존재하지만 3번에는 OH가 존재하지 않음을 알 수 있었다.¹⁰⁾ $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 보면 $\delta\ 12.74\text{ ppm}$ 에서 나타나는 singlet은 5번 위치의 OH임을 알 수 있었고, $\delta\ 7.38\text{ ppm}$ 에서 나타나는 $J=2.0\text{ Hz}$ 의 doublet, $\delta\ 7.34\text{ ppm}$ 에서 나타나는 $J=2.0\text{ Hz}$ 와 8.2 Hz 의 double doublet 및 $\delta\ 6.95\text{ ppm}$ 에서 나타나는 $J=8.2\text{ Hz}$ 의 doublet은 그 위치로 볼 때 flavonoid의 B-ring의 H-2', H-6' 및 H-5'임을 알 수 있었으며, $\delta\ 6.48$ 과 6.29 ppm 에서 나타나는 $J=2.0\text{ Hz}$ 의 doublet은 각각 A-ring의 H-8과 H-6임을 알 수 있었다. 또한, $\delta\ 5.33\text{ ppm}$ 에서 나타나는 singlet, $\delta\ 0.89\text{ ppm}$ 에서 나타나는 $J=5.6\text{ Hz}$ 의 doublet과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 $\delta\ 101.88$, 71.22 , 70.64 , 70.40 , 70.09 및 17.51 ppm 에서 나타나는 탄소의 signal들 및 mass spectrum의 $m/z\ 303$ 에서 한 분자의 hexose가 탈리되면서 형성된 fragmentation ion peak가 나타나는 것으로부터 이 화합물은 화합물 2와 3과는 다른 당이 한 개 α 위로 배위하고 있음을 알 수 있었다. 가수분해 후 실시한 TLC 분석에 의해 이 화합물의 aglycone은 quercetin임을 알 수 있었고, 당은 L-rhamnose임을 알 수 있었다. 당의 결합위치는 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum으로부터 확인할 수 있었는데, quercetin의 문헌치와 비교하였을 때 C-2가 9.03 ppm 저자장 shift하고, C-4가 1.35 ppm 저자장 shift하며, C-3가 3.22 ppm 고자장 shift하므로 이 화합물도 당은 3번 위치에 결합되어 있음을 알 수 있었다.¹²⁾ 이상의 결과를 문헌^{10,12,15)}과 비교하여 이 화합물을 quercetin-3-O- α -L-rhamnoside 즉, quercitrin으로 동정하였다.

화합물 5는 FAB-MS의 $m/z\ 433$ 에서 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 가 나타났고, IR spectrum의 3348 cm^{-1} 에서 OH의 흡수대가 나타나고, 1634 cm^{-1} 에서 C=O에 의한 흡수대가 나타났으며, 1452 cm^{-1} 에서 aromatic 이중결합에 의한 흡수가 나타났고, 1256 , 1162 cm^{-1} 에서 C-O에 의한 흡수가 나타났다. 또한, UV spectrum의 265 , 340 nm 에서 흡수극대가 나타나므로 이 화합물은 flavonoid계열의 화합물로 추정할 수 있었고, shift

reagent로 NaOH를 가하면 band I이 48 nm 장파장 이동하므로 4' 위치에 OH가 존재함을 알 수 있었고, NaOAc를 가하면 band I이 23 nm 장파장 이동하고 band II가 7 nm 장파장 이동하며 여기에 다시 H_3BO_3 를 가하여도 band I이 장파장 이동하지 않는 사실로부터 이 화합물의 7번에도 OH가 존재하지만 3'와 4' 위치는 diol 형태가 아님을 알 수 있었다. 또한, AlCl_3 와 HCl을 가해주면 intensity의 변화없이 band I과 band II가 각각 52 nm 와 9 nm 씩 장파장 이동하고 band I과 같은 intensity로 band Ia가 340 nm 에서 나타나므로 5번에는 OH가 존재하지만 3번에는 OH가 존재하지 않음을 알 수 있었다.¹⁰⁾ $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 $\delta\ 12.70\text{ ppm}$ 에서 나타나는 singlet은 5번 위치의 OH임을 알 수 있었고, $\delta\ 7.83$ 과 6.99 ppm 에서 2H분의 각각의 doublet ($J=8.8\text{ Hz}$)들은 flavonoid B-ring의 H-2', 6' 및 H-3', 5'에 의한 것임을 알 수 있으며, $\delta\ 6.49$ 와 6.29 ppm 에서 나타나는 $J=1.8\text{ Hz}$ 의 각각의 doublet은 A-ring의 H-8과 H-6에 의한 것임을 알 수 있었다. 또한, $\delta\ 5.38\text{ ppm}$ 에서 나타나는 singlet, $\delta\ 0.87\text{ ppm}$ 에서 나타나는 $J=5.2\text{ Hz}$ 의 doublet과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 $\delta\ 101.81$, 71.15 , 70.66 , 70.37 , 70.11 및 17.47 ppm 에서 나타나는 탄소의 signal들 및 mass spectrum의 $m/z\ 287$ 에서 한 분자의 hexose가 탈리되면서 형성된 fragmentation ion peak가 나타나는 것으로부터 이 화합물에도 화합물 4와 같은 종류의 당이 α 위로 배위하고 있음을 추정할 수 있었으며, 가수분해 후 실시한 TLC 분석에 의해 aglycone은 kaempferol임을 알 수 있었고, 당은 L-rhamnose임을 알 수 있었다. 당의 결합위치는 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum을 kaempferol의 문헌치와 비교하였을 때 C-2가 10.48 ppm 저자장 shift하고, C-4가 2.09 ppm 저자장 shift하며 C-3가 1.24 ppm 고자장 shift하므로 당은 flavonol의 3번에 결합되어 있음을 알 수 있었다.¹²⁾ 이상의 결과를 문헌^{10,12,16)}과 비교하여 이 화합물을 kaempferol-3-O- α -L-rhamnoside 즉, afzelin으로 동정하였다.

화합물 6은 FAB-MS의 $m/z\ 465$ 에서 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 이 나타나고, IR spectrum의 3343 cm^{-1} 에서 OH의 흡수대가 나타나고, 1661 cm^{-1} 에서 C=O에 의한 흡수대가 나타났으며, 1598 , 1438 cm^{-1} 에서 aromatic 이중결합에 의한 흡수가 나타났고, 1214 , 1105 cm^{-1} 에서 C-O에 의한 흡수가 나타났다. 또한, UV spectrum의 255 , 355 nm 에서 흡수극대가 나타나므로 이 화합물은 flavonoid계열의 화합물로 추정할 수 있었고, shift reagent로 NaOH를 가하면 band I이 43 nm 장파장 이동하므로 4' 위치에 OH가 존재하는 것을 알 수 있고, NaOAc를 가하면 band I이 20 nm 장파장 이동하고 band II가 14 nm 장파장 이동하며 여기에 다시 H_3BO_3 를 가하면 band I이 19 nm 장파장 이동하므로 이 화합물은 7번에도 OH가 존재하고 3'와 4'는 diol 형태로 존재함을 알 수 있었다. AlCl_3 와 HCl을 가해주면 intensity의 변화없이 band I과 band II가 각각 36 nm 와 10 nm 씩 장파장 이동하고 band I과 같은 intensity

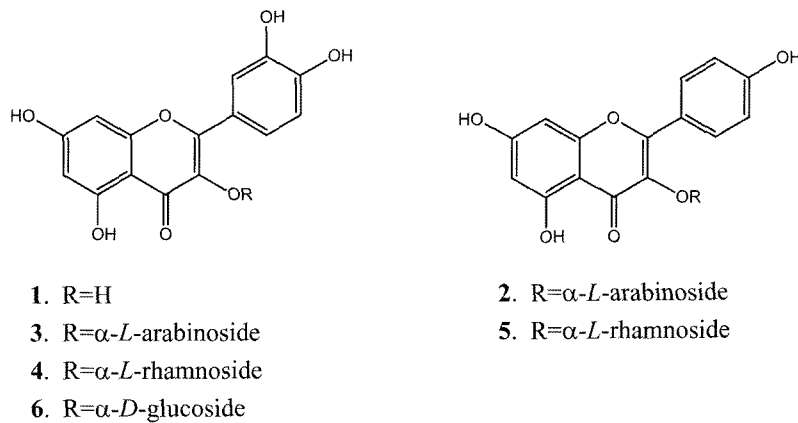


Fig. 1. Structures of compounds 1-6.

로 band Ia가 355 nm에서 나타나므로 5번에는 OH가 존재하지만 3번에는 OH가 존재하지 않음을 알 수 있었다.¹⁰⁾ ¹H-NMR spectrum을 보면 δ 12.68 ppm에서 나타나는 singlet은 5번 위치의 OH임을 알 수 있었고, δ 7.73 ppm에서 나타나는 $J=8.2$ Hz와 2.0 Hz의 double doublet, δ 7.61 ppm에서 나타나는 $J=2.0$ Hz의 doublet 및 δ 6.88 ppm에서 나타나는 $J=8.2$ Hz의 doublet은 그 위치로 볼 때 flavonoid의 B-ring의 H-6', H-2' 및 H-5'임을 알 수 있었으며, δ 6.42와 6.23 ppm에서 나타나는 $J=1.8$ Hz의 doublet은 각각 A-ring의 H-8과 H-6임을 알 수 있었다. 또한, δ 5.43 ppm에서 나타나는 $J=7.6$ Hz의 doublet과 ¹³C-NMR spectrum의 δ 100.71, 77.42, 76.31, 73.91 및 60.75 ppm에서 나타나는 탄소의 signal들 및 mass spectrum의 m/z 314에서 한 분자의 hexose가 탈리되면서 형성된 fragmentation ion peak가 나타나므로 이 화합물에는 앞에서 언급한 화합물들과는 다른 종류의 당이 β 위치로 결합되어 있음을 알 수 있었다. 가수분해 후 실시한 TLC 분석에 의해 이 화합물의 aglycone은 quercetin임을 알 수 있었고, 당은 D-glucose임을 알 수 있었다. 당의 결합위치는 ¹³C-NMR spectrum을 quercetin의 문헌치와 비교할 때 C-2가 8.01 ppm 저자장 shift하고, C-4가 1.39 ppm 저자장 shift하며, C-3이 2.67 ppm 고자장 shift하므로 이 화합물도 당은 3번 위치에 결합되어 있음을 알 수 있었다.¹²⁾ 이상의 결과를 문헌^{10,12,17)}과 비교하여 이 화합물은 quercetin-3-O- β -D-glucoside 즉, hirsutrin으로 동정하였다.

결론

철쭉나무 잎으로부터 성분을 분리하고 분리된 성분들의 구조를 밝힘으로써 철쭉나무 잎의 약용자원으로서의 가능성을 알아보기 위하여 잎을 수성 acetone으로 추출한 후 분획하여 얻어진 EtOAc 분획을 대상으로 각종 column chromatography를 실시하여 6종의 화합물을 분리하였으며, 분리

된 화합물들은 IR, UV, ¹H-, ¹³C-NMR 및 MS spectrum 등의 기기분석을 실시하여 그 구조를 밝힌 결과 그 구조는 각각 quercetin, juglanin, avicularin, quercitrim, afzelin 및 hirsutrin이었다. 이 같은 결과는 철쭉의 잎이 약용자원으로 사용될 가능성이 충분하다는 것을 보여주며, 활성에 관한 연구가 계속되어야 할 것으로 사료된다.

인용문헌

1. 정호영 (1991) 식물대백과 -현화식물편-, 99. 아카데미서적, 서울.
2. 이창복 (1985) 대한식물도감, 598-601. 향문사, 서울.
3. 이영노 (1996) 원색 한국식물도감, 579-589, 교학사, 서울.
4. 임록재 (1999) 조선약용식물지 II-현대의학 약용식물편-, 58-61, 한국문화사, 서울.
5. 임록재 (1999) 조선약용식물지 III-전통의학 약용식물편-, 151, 한국문화사, 서울.
6. Hong, Y. H., Song, M. C., Han, J. T., Jang, T. O., Lee, Y. H., Kim, S. H., Kim, S. A., Park, M. H., and Baek, N. I. (2003) Isolation and Identification of Terpenoids from the flower of *Rhododendron yedoense* var. *poukhanense*. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* **46**: 144-149.
7. Chung, T. Y., Kim, M. A., and Daniel Jones, A. (1996) Antioxidative activity of flavonoids isolated from Jindalrae flowers (*Rhododendron mucronulatum*). *Agric. Chem. Biotechnol.* **39**: 320-326.
8. Chung, T. Y., Kim, M. A., and Daniel Jones, A. (1996) Antioxidative activity of phenolic acids isolated from Jindalrae flowers (*Rhododendron mucronulatum*). *Agric. Chem. Biotechnol.* **39**: 506-511.
9. Lee, J. H., Jeon, W. J., Yoo, E. S., Kim, C. M., and Kwon, Y. S. (2005) The Chemical Constituents and their Antioxidant Activity of the Stem of *Rhododendron mucronulatum*. *Natural Products Sciences* **11**: 97-102.
10. Marby, T. J., Markham, K. R., and Thomas, M. B. (1970)

- The Systematic Identification of Flavonoids. Springer-Verlag, New York.
11. Porter, Q. N. and Baldas, J. (1971) Mass spectrometry of heterocyclic compounds. John Willey & Sons, New York.
 12. Agrawal, P. K. (1989) Carbon-13 NMR of Flavonoids. Elsevier, Amsterdam.
 13. Matsuura, S., Inuma, M., Ito, E., Takami, H., and Kagei, K. (1978) Studies on the Constituents of the Useful Plants. VIII. The Constituents of *Lespedeza cuneata* G. Don. (1). *Yakugaku Zasshi* **98**: 1542-1544.
 14. An, J. S., Kwon, Y. S., and Kim, C. M. (1999) Anti-inflammatory Constituents of *Polygonum bistorta*. *Kor. J. Pharmacogn.* **30**: 345-345.
 15. Kosuge, T., Ishida, H., and Satoh, T. (1985) Studies on Antihemorrhagic Substances in Herbs Classified as Hemostatics in Chinese Medicine. V. On Antihemorrhagic Principle in *Biota orientalis* (L.) Endl. *Chem. Pharm. Bull.* **33**: 206-209.
 16. Mattes, H. W. D., Luu, B., and Ourisson, G. (1980) Cytotoxic components of *Zingiber zerumbet*, *Curcuma zedoaria* and *C. domestica*. *Phytochemistry* **19**: 2643-2650.
 17. Ham, S. B., Kim, Y. I., Kwon, Y. S., and Kim, C. M. (1999) Compounds of the Stem of *Clematis trichotoma*. *Kor. J. Pharmacogn.* **30**: 301-305.

(2006년 7월 18일 접수)