

## 누리장나무 꽃의 Flavonoid 성분

이종욱<sup>1</sup> · 강세찬<sup>2</sup> · 배종진<sup>3</sup> · 이경복<sup>4,5\*</sup> · 곽종환<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>성균관대학교 약학대학, <sup>2</sup>가천대학교 바이오나노대학, <sup>3</sup>우석대학교 한약학과,  
<sup>4</sup>건양대학교 의과대학, <sup>5</sup>건양대학교 명곡의과학연구소

### Flavonoids from the Flower of *Clerodendrum trichotomum*

Jong-Wook Lee<sup>1</sup>, Se Chan Kang<sup>2</sup>, Jong Jin Bae<sup>3</sup>, Kyung Bok Lee<sup>4,5\*</sup>, and Jong Hwan Kwak<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Pharmacy, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

<sup>2</sup>Department of Life Science, Gachon University, Seongnam 461-701, Korea

<sup>3</sup>Department of Oriental Pharmacy, Woosuk University, Jeonju 565-701, Korea

<sup>4</sup>College of Medicine, Konyang University, Daejeon 302-718, Korea

<sup>5</sup>Myunggok Medical Research Institute, Konyang University, Daejeon 302-718, Korea

**Abstract** – Seven flavonoids were isolated from the flower of *Clerodendrum trichotomum*. Their structures were identified as apigenin (1), genistein (2), chrysoeriol (3), genistein 7-O-glucoside (4), kaempferol 3-O-glucoside (5), isorhamnetin 3-O-glucoside (6) and apigenin 7-O-glucoside (7) on the basis of spectral data. These compounds were isolated from *C. trichotomum* for the first time. The antioxidant activity of compounds 1-7 were evaluated by the ORAC (oxygen radical absorbance capacity) assay, and the ORAC values were expressed as relative trolox equivalent. All isolated compounds exhibited antioxidant activity.

**Key words** – *Clerodendrum trichotomum*, Flower, Flavonoid, Antioxidant activity, ORAC assay

누리장나무(*Clerodendrum trichotomum* Thunb.)는 마편초과(Verbenaceae)에 속하는 낙엽활엽관목으로서, 우리나라 황해, 강원 이남의 산기슭이나 계곡 또는 바닷가에 널리 자라며 일본, 대만, 중국, 만주 등에도 분포한다. 높이가 2m에 달하고 꽃은 8~9월에 백색으로 새가지 끝에 취산화서로 달리며, 과실은 구형의 벽색으로 익고, 적색의 꽃받침으로 싸여있다가 나타나며, 어린 순은 나물로 하고, 꽃과 열매는觀賞적 가치가 있다.<sup>1,2)</sup> 누리장나무의 어린 가지와 잎은 취오동(臭梧桐)이라고 하여 거풍제습, 평간강압, 해독살충의 효능으로 풍습비통, 반신불수, 고혈압병, 편두통, 말라리아, 이질, 응저창개, 습진개선의 치료에 사용되었고, 꽃, 열매, 뿌리 또한 전통의약에서 사용되고 있으며, 그 가운데 취오동화(臭梧桐花)라고 하는 누리장나무의 꽃은 거풍, 강압, 지리의 효능을 가지고 있어 풍기두통, 고혈압병, 이질, 산기(疝氣)의 치료에 사용되었다.<sup>3)</sup>

누리장나무의 식물화학적 성분에 관한 연구로는 줄기, 뿌리, 잎으로부터 많은 diterpenoid화합물이 보고되었고<sup>3-6)</sup> 또

한, phenylpropanoid,<sup>7-10)</sup> steroid<sup>11,12)</sup> 및 alkaloid<sup>13-15)</sup>도 다수의 화합물이 연구되었다. 본 식물의 추출물 및 성분의 효능 연구에서는 항산화, 항고혈압, 진통, 진정, 항암, 항균작용 등의 다양한 약리활성이 보고되었다.<sup>3,5)</sup> 현재까지 누리장나무 꽃의 식물화학적 및 약리활성 연구는 꽃의 휘발성물질에 관한 GC-MS분석<sup>16)</sup>을 제외하고는 전혀 이루어지지 않았고, 또한 본 식물로부터 flavonoid성분의 연구는 앞에서 Ono 등이 acacetin과 apigenin 7-galacturonide,<sup>17)</sup> Min 등이 apigenin-7-O-β-D-glucuronopyranoside,<sup>18)</sup> Chen 등이 clerodendrin,<sup>19)</sup> 그리고 Okigawa 등이 acacetin-7-glucurono-(1→2)-glucuronide<sup>20)</sup>를 분리, 보고하였다.

이상에서 본 바와 같이 연구가 거의 이루어지지 않은 누리장나무의 꽃으로부터 식물화학적 성분연구를 진행하여 7종의 flavonoid성분을 분리, 확인하였다. 얻어진 모든 화합물은 누리장나무에서 처음 분리되었으며 각 화합물의 항산화 활성을 ORAC assay법으로 확인하였다.

### 재료 및 방법

**실험재료** – 본 실험에 사용한 누리장나무(*Clerodendrum*

\*교신저자(E-mail): jhkwak@skku.edu, kyunglee@konyang.ac.kr  
(Tel): +82-31-290-7745, +82-42-600-6453

*trichotomum*) 꽃은 2007년 8월 경기도 수원시 일대에서 채취하여 정확히 감정 후 사용하였고, 화증표본은 성균관대학교 약학대학에 보관하였다(표본번호: SKKU-Ph-07-23).

**기기 및 시약** -  $^1\text{H-NMR}$  및  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra는 Bruker AVance III HD UltraShield Ascend 400 MHz NMR spectrometer와 Varian Unity INOVA 500 spectrometer로 측정하였고, ESI-MS는 Waters ACQUITY UPLC SQ Detector 2(Single Quadrupole Mass Detection)을 사용하였다. HPLC는 Knauer Smartline system[Manager 5000, Pump 1000( $\times 2$ ), UV Detector 2500, Injector, and Column Thermostat 4000]과 phenomenex Luna 10  $\mu$  C18(2) column (250 $\times$ 10 mm)을 이용하였고, recycling HPLC는 JAIGEL-GS310 column이 장착된 JAI LC-908 Recycling Preparative HPLC에서 수행하였다. Column chromatography용 충전제는 Kiesel gel 60(230~400 mesh, Merck), Lipophilic Sephadex (25~100  $\mu$ , Sigma-Aldrich)와 LiChroprep RP-18(40~63  $\mu$ m, Merck)을 사용하였으며 TLC plate는 precoated Kiesel gel 60 F<sub>254</sub>(Merck)와 precoated RP-18 F<sub>254s</sub>(Merck)을 사용하였다. 추출 및 column chromatography용 용매는 1급시약을 증류하여 사용하였고 HPLC 및 recycling HPLC에는 HPLC급 용매를 적용하였으며 그 밖의 시약은 1급 또는 특급을 사용하였다.

**추출 및 분리** - 채취한 누리장나무의 꽃을 냉동한 후 동결 건조하여 건조중량 476 g의 시료를 얻었고, 이를 MeOH로 실온에서 3회 반복 추출하고 감압 농축하여 MeOH 추출물 126 g을 얻었다. MeOH 추출물을 증류수에 현탁하고 *n*-hexane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, EtOAc 및 *n*-BuOH로 순차적으로 용매 분획하여 각각 18.3 g, 1.6 g, 7.9 g, 41.8 g의 분획물과 56.2 g의 물분획을 얻었다. EtOAc 분획 7.5 g을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O(50:10:1, 40:10:1) 혼합용매의 silica gel column에 적용하여 6개의 소분획(E1~E6)으로 나누었다. 소분획 E1을 다시 silica gel column chromatography(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH:H<sub>2</sub>O = 120:10:3~50:10:5)하여 7개의 분획 E1A~E1G를 얻었고, 그 중 E1A를 sephadex LH-20 column chromatography(80% MeOH), reverse phase(RP) C-18 HPLC(55% MeOH) 및 recycling HPLC(MeOH, JAI-GEL GS-310 column)에 순차적으로 적용하여 화합물 1(17.2 mg)과 2(1.5 mg), 3(2.1 mg)을 분리하였다. 소분획 E2는 MeOH를 용매로 sephadex LH-20 column chromatography하여 5개의 소분획(E2D~E2E)을 얻었고, 다시 E2D분획은 RP C-18 column에서 40% MeOH 용매를 사용하여 7개의 분획(E2D2A~E2D2G)으로 나누었다. 화합물 4(3.7 mg)는 소분획 E2D2D로부터 얻어졌고, 또한 E2D2F 분획을 JAI-GEL GS-310 column이 장착된 recycling HPLC(MeOH)에 적용하여 화합물 5(2.3 mg), 6(1.4 mg) 및 화합물 7이 주로 함유된 분획을 얻었으며, 이 분획은 다시 RP C-18 HPLC(30% MeOH)를 수행하여 화

합물 7(2.0 mg)을 정제하였다.

**화합물 1** - Yellowish amorphous powder;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.18 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.46 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.73 (1H, s, H-3), 6.95 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-3', 5'), 7.90 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-2', 6'), 12.93 (1H, brs, 5-OH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 94.7 (C-8), 99.8 (C-6), 103.9 (C-3), 104.7 (C-10), 117.0 (C-3', 5'), 122.2 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 158.2 (C-7), 162.1 (C-9), 162.5 (C-4'), 164.8 (C-2), 165.3 (C-5), 182.9 (C-4); ESI-MS (positive mode),  $m/z$  271 [M+H]<sup>+</sup>; ESI-MS (negative mode),  $m/z$  269 [M-H]<sup>-</sup>

**화합물 2** - Yellowish amorphous powder;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.22 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.34 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.84 (2H, d,  $J=8.4$  Hz, H-3', 5'), 7.37 (2H, d,  $J=8.4$  Hz, H-2', 6'), 8.04 (1H, s, H-2);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 95.8 (C-8), 101.6 (C-6), 107.3 (C-10), 116.8 (C-3', 5'), 123.1 (C-1'), 124.3 (C-3), 131.3 (C-2', 6'), 154.5 (C-2), 158.8 (C-4'), 159.1 (C-9), 163.5 (C-5), 164.8 (C-7), 182.7 (C-4); ESI-MS (positive mode),  $m/z$  271 [M+H]<sup>+</sup>; ESI-MS (negative mode),  $m/z$  269 [M-H]<sup>-</sup>

**화합물 3** - Yellowish amorphous powder;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 3.96 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 6.21 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.44 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.58 (1H, s, H-3), 7.09 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-6'), 7.40 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2'), 7.52 (1H, dd,  $J=2.0, 8.4$  Hz, H-5');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 55.5 (3'-OCH<sub>3</sub>), 94.9 (C-8), 99.3 (C-6), 103.0 (C-3), 105.7 (C-10), 114.2 (C-2'), 116.6 (C-5'), 119.8 (C-6'), 122.5 (C-1'), 146.1 (C-3'), 150.4 (C-4'), 156.9 (C-9), 161.5 (C-5), 163.5 (C-7), 164.7 (C-2), 182.5 (C-4); ESI-MS (positive mode),  $m/z$  301 [M+H]<sup>+</sup>; ESI-MS (negative mode),  $m/z$  299 [M-H]<sup>-</sup>

**화합물 4** - Yellowish amorphous powder;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 3.20~3.50 (4H, m, H-2''~5''), 3.56 (1H, dd,  $J=5.6, 12.0$  Hz, H-6''<sub>b</sub>), 3.76 (1H, d,  $J=2.4, 12.0$  Hz, H-6''<sub>a</sub>), 4.95 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-1''), 6.42 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.61 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.75 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', 5'), 7.29 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', 6'), 8.05 (1H, s, H-2);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 62.3 (C-6''), 71.2 (C-4''), 72.7 (C-2''), 77.6 (C-3''), 78.1 (C-5''), 95.6 (C-8), 101.4 (C-6), 101.8 (C-1''), 107.2 (C-10), 116.7 (C-3', 5'), 123.0 (C-1'), 124.3 (C-3), 131.2 (C-2', 6'), 154.3 (C-2), 158.8 (C-4'), 159.0 (C-9), 163.3 (C-5), 164.5 (C-7), 182.5 (C-4); ESI-MS (positive mode),  $m/z$  433 [M+H]<sup>+</sup>; ESI-MS (negative mode),  $m/z$  431 [M-H]<sup>-</sup>

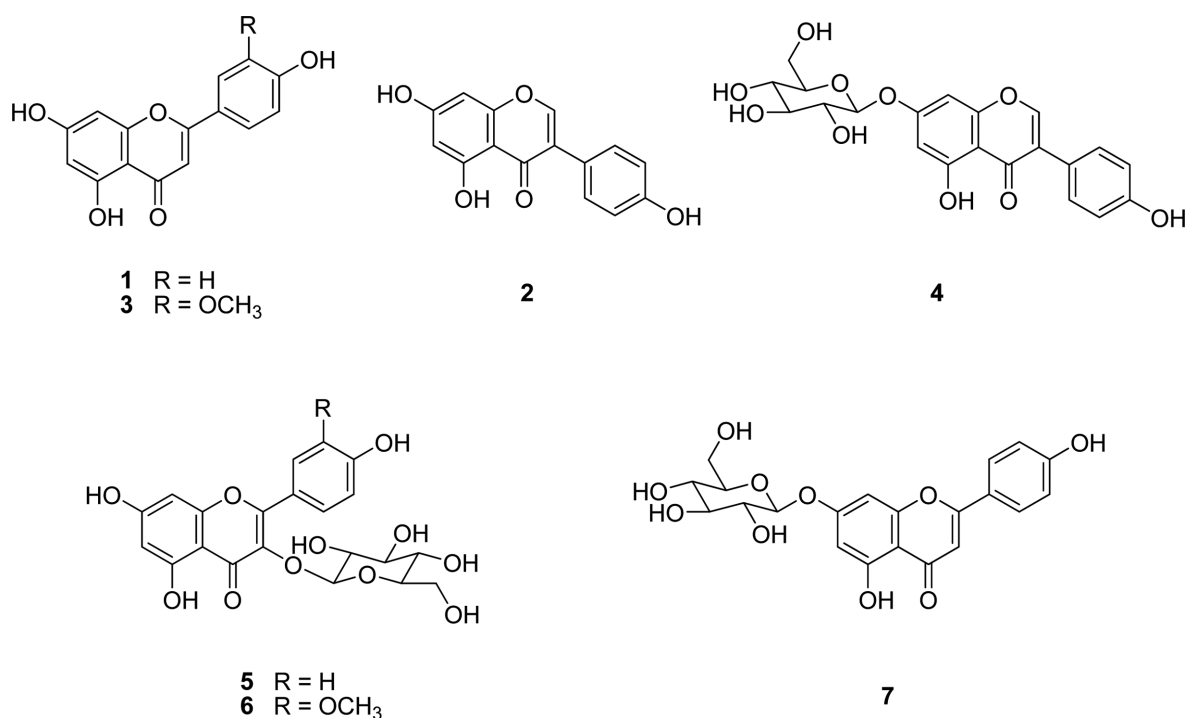
**화합물 5** - Yellow amorphous powder;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 3.20~3.50 (4H, m, H-2''~5''), 3.50 (1H,

dd,  $J=5.6, 12.0$  Hz, H-6<sub>b</sub>), 3.70 (1H, d,  $J=2.4, 12.0$  Hz, H-6<sub>a</sub>), 5.21 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-1"), 6.20 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.40 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.94 (1H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', 5'), 8.04 (1H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', 6');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 62.8 (C-6"), 71.5 (C-4"), 75.9 (C-2"), 78.2 (C-3"), 78.6 (C-5"), 95.3 (C-8), 100.7 (C-6), 104.4 (C-1"), 105.4 (C-10), 116.2 (C-3', 5'), 123.0 (C-1'), 132.4 (C-2', 6'), 135.6 (C-3), 158.8 (C-2), 159.0 (C-9), 161.8 (C-4'), 163.2 (C-5), 168.0 (C-7), 179.5 (C-4); ESI-MS (positive mode),  $m/z$  449  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; ESI-MS (negative mode),  $m/z$  447  $[\text{M}-\text{H}]^-$

**화합물 6** – Yellow amorphous powder;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 3.20~3.40 (4H, m, H-2"~5"), 3.45 (1H, dd,  $J=6.0, 12.0$  Hz, H-6<sub>b</sub>), 3.82 (1H, d,  $J=2.0, 12.0$  Hz, H-6<sub>a</sub>), 3.84 (3H, s, 3'- $\text{OCH}_3$ ), 5.16 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-1"), 5.95 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.11 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.79 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-5'), 7.49 (1H, dd,  $J=2.0, 8.4$  Hz, H-6'), 7.80 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 55.3 (3'- $\text{OCH}_3$ ), 61.5 (C-6"), 71.6 (C-4"), 75.6 (C-2"), 76.5 (C-5"), 77.2 (C-3"), 94.5 (C-8), 99.2 (C-6), 104.6 (C-1"), 105.8 (C-10), 113.0 (C-2'), 114.2 (C-5'), 123.4 (C-6), 124.1 (C-1'), 135.3 (C-3), 148.7 (C-4'), 150.3 (C-3'), 158.2 (C-2), 158.7 (C-9), 164.4 (C-5), 166.2 (C-7), 179.4 (C-4); ESI-MS (positive mode),  $m/z$  479  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; ESI-MS (negative mode),  $m/z$  477  $[\text{M}-\text{H}]^-$

**화합물 7** – Yellow amorphous powder;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 3.20~3.50 (4H, m, H-2"~5"), 3.65 (1H, dd,  $J=5.6, 12.0$  Hz, H-6<sub>b</sub>), 3.92 (1H, d,  $J=2.0, 12.0$  Hz, H-6<sub>a</sub>), 4.98 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-1"), 6.40 (1H, s, H-3), 6.54 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.76 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.78 (2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-3', 5'), 7.80 (2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-2', 6');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 62.6 (C-6"), 71.7 (C-4"), 74.9 (C-2"), 77.6 (C-3"), 78.8 (C-5"), 99.2 (C-8), 104.8 (C-6), 105.0 (C-1"), 106.6 (C-3), 109.4 (C-1'), 117.2 (C-3', 5'), 123.3 (C-10), 129.5 (C-2', 6'), 160.1 (C-7), 160.7 (C-9), 162.7 (C-4'), 164.4 (C-2), 166.3 (C-5), 180.4 (C-4); ESI-MS (positive mode),  $m/z$  433  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; ESI-MS (negative mode),  $m/z$  431  $[\text{M}-\text{H}]^-$

**항산화 활성 측정(ORAC Assay)** – 분리된 화합물의 항산화 활성은 ORAC(Oxygen Radical Absorbance Capacity) assay 방법<sup>21,22)</sup>을 사용하였으며 peroxy radical의 생성과 소멸에 의한 fluorescent의 감소율 변화를 측정하였다. Fluorescent microplate reader는 Synergy HT plate reader (BIO-TEK, VT, USA)를 사용하였고 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride와 trolox,  $\beta$ -phycoerythrin은 Aldrich Chemical에서 구입하였다. 본 실험에서 검액 및 표준액의 농도 별 희석과 실험용 시액의 제조에는 phosphate buffer를 사용하였고 fluorescent microplate reader에서 여기 및 방출 파장은 각각 530 nm와 590 nm가 되게 조절하여 사용하였다.



**Fig. 1.** Chemical structures of compounds 1-7 isolated from the flower of *Clerodendrum trichotomum*.

## 결과 및 고찰

누리장나무의 꽃은 비교적 많은 연구가 이루어진 줄기, 뿌리 및 잎과 달리 식물화학적 성분과 약리활성에 관한 연구가 거의 이루어지지 않았다. 따라서 누리장나무 꽃의 식물화학적 성분을 규명하기 위하여 MeOH로 추출하고 *n*-hexane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, EtOAc, *n*-BuOH 순서로 용매 분획하였다. EtOAc 분획을 대상으로 silica gel, sephadex LH-20 및 RP-18 column chromatography를 반복 실시하고, 일부 분획은 HPLC 또는 recycling HPLC로 정제하여 7종의 flavonoid 화합물을 분리하였다.

화합물 1~7은 TLC plate상의 발색과 NMR spectra의 양상으로부터 모두 flavonoid 계열의 화합물임을 알 수 있었다. 화합물 1과 3은 ESI-MS에서 나타난 분자량과 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서 flavone 모핵의 aglycone에 해당하는 signal들의 존재로부터 당이 결합되지 않은 flavone 유도체임을 인지하였고, flavone 골격의 B-ring에 해당하는 signal들의 chemical shift 값과 coupling 양상, 그리고 1개의 methoxy group에 유래하는 분자량 30의 차이로부터 화합물 1과 3은 각각 apigenin과 chrysoeriol임을 알 수 있었으며 이들의 spectral data는 문헌 보고 값<sup>23-25</sup>과 잘 일치하였다. 화합물 2는 ESI-MS에서 나타난 *m/z* 270의 molecular ion peak와 <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 δ 8.04에서 존재하는 H-2 proton의 특징적인 singlet peak로부터 isoflavone 화합물인 genistein으로 추정하였고 문헌기록 spectral data<sup>26,27</sup>와의 비교로부터 이를 확정하였다. 화합물 4는 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서 aglycone에 해당하는 영역이 화합물 2와 거의 일치하였고, 추가적으로 δ 4.95에서 당의 anomeric proton에 해당하는 signal이 *J*=7.2 Hz의 doublet으로 관찰되었다. ESI-MS로부터 얻어진 432의 분자량과 <sup>13</sup>C-NMR에서 나타난 glucose의 signal들(δ 62.3, 71.2, 72.7, 77.6, 78.1, 101.8)로부터 본 화합물은 genistein에 glucose 1 mole이 결합된 물질임을 알 수 있었다. genistein에서 glucose의 결합 위치 및 결합 형태는 <sup>1</sup>H-NMR에서 나타난 anomeric proton의 chemical shift와 coupling 값으로부터 genistein의 7-OH임을 짐작하였고 문헌 기록 spectral data<sup>27,28</sup>와의 비교로부터 화합물 4는 genistein 7-*O*-β-D-glucopyranoside로 확인하였다. 황색 무정형 분말로 얻어진 화합물 5와 6은 ESI-MS에서 얻어진 분자량과 NMR spectra의 signal들로부터 flavonol 배당체임을 추정하였다. <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C-NMR spectra에서 나타난 당의 signal들로부터 결합된 당은 glucose임을 알 수 있었다. 당의 결합 위치는 <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 δ 5.21(d, *J*=7.2 Hz), 5.16(d, *J*=7.2 Hz)에서 나타난 각각의 anomeric proton들의 양상으로부터 모두 3-OH에 결합되어 있음을 추정하였다. 각각의 aglycone은 flavonol골격 B-ring의 NMR signal들과 화합물 6에 추가적으로 존재하는 하나의 methoxy signal로부터

**Table I.** Antioxidant activity of compounds isolated from the flower of *Clerodendrum trichotomum* on ORAC assay

Compounds	ORAC <sub>PE</sub>
1	0.68±0.11
2	1.18±0.15
3	0.93±0.09
4	1.06±0.20
5	0.71±0.14
6	1.14±0.12
7	0.78±0.09
Trolox	1.00

각각 kaempferol과 isorhamnetin으로 추정하였다. 이상의 결과로부터 화합물 5와 6은 각각 kaempferol 3-*O*-β-D-glucopyranoside<sup>29</sup>와 isorhamnetin 3-*O*-β-D-glucopyranoside<sup>30</sup>로 비교 동정하였다. 화합물 7은 황색 무정형 분말로 ESI-MS로부터 얻어진 432의 분자량과 NMR spectra의 양상으로부터 1개의 당이 결합된 flavone glycoside임을 알 수 있었다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서 apigenin에 해당하는 proton signal들과 δ 4.98(d, *J*=7.2 Hz)의 anomeric proton signal로부터 glucose 1분자가 7-OH에 결합된 apigenin glucoside임을 알았다. 이는 <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서도 확인할 수 있었으며 이상의 결과로부터 화합물 7은 apigenin 7-*O*-β-D-glucopyranoside로 결정하였고 본 화합물의 spectral data는 문헌 기재 값<sup>31</sup>과 잘 일치하였다.

*Clerodendrum* 속 식물은 항산화 활성 등 다양한 활성이 연구된 식물이 많이 존재하며 그 약학적 가능성이 높은 것으로 보고되고 있다.<sup>32</sup> 본 속에 포함된 누리장나무 또한 각종 약리활성이 연구되었으며 함유성분인 phenylpropanoid 화합물들의 항산화 활성이 다수 보고되었다.<sup>9,10,33,34</sup> 누리장나무 꽃의 EtOAc 분획으로부터 분리된 화합물의 항산화 활성은 측정 감도가 예민하여 정확도를 높일 수 있는 방법인 ORAC assay<sup>35</sup>를 적용하여 검토하였다. ORAC value는 대조 물질로 trolox를 사용하였고, 대조 물질의 value를 1로 한 상대적 비교 수치이다. 누리장나무 꽃으로부터 분리된 7종의 flavonoid화합물의 항산화 활성을 측정된 결과 모든 화합물은 의미 있는 항산화 활성을 나타내었고, 특히 화합물 2, 3, 4, 6에서 비교적 강한 항산화 활성을 나타내었다(Table I).

## 결 론

누리장나무 꽃 MeOH 추출물의 EtOAc 분획을 각종 column chromatography에 적용하여 7종의 화합물을 분리하였고, 그 이화학적 특징 및 기기 분석 결과로 구조를 규명하였다. 분리된 화합물은 flavonoid인 apigenin(1), genistein

(2), chrysoeriol(3), genistein 7-O-glucoside(4), kaempferol 3-O-glucoside(5), isorhamnetin 3-O-glucoside(6) 및 apigenin 7-O-glucoside(7)로 문헌 비교를 통하여 확인, 동정하였다. 분리된 7종의 화합물은 누리장나무로부터 처음 분리 보고 되는 것이다. ORAC assay법을 이용한 분리된 화합물의 항산화 활성 검색 결과, 모든 화합물은 의미 있는 항산화 활성을 나타내었고, 특히 화합물 2, 3, 4, 6이 비교적 높은 활성을 나타내었다. 본 연구에서 분리된 화합물과 항산화 활성 결과로부터 누리장나무의 꽃 또한 약용 자원으로서 가치가 있으며 다양한 효능의 연구가 필요할 것으로 사료된다.

## 사 사

이 논문은 2015년도 건양대학교 명곡학술연구비의 부분적인 지원에 의하여 이루어진 것임.

## 인용문헌

1. 이창복 (2003) 원색대한식물도감, 110. 향문사, 서울.
2. 이우철 (1996) 원색한국기준집식물도감, 299. 아카데미서적, 서울.
3. 국가중위약관리국 중화본초편위원회 (1999), 중화본초(6), 576-579. 상해과학기술출판사, 상해.
4. Li, L.-Z., Wang, M.-H., Sun, J.-B. and Liang, J.-Y. (2014) Abietane diterpenoids and other constituents from *Clerodendron trichotomum*. *Biochem. Syst. Ecol.* **56**: 218-220.
5. Wang, W.-X., Xiong, J., Tang, Y., Zhu, J.-J., Li, M., Zhao, Y., Yang, G.-X., Xia, G. and Hu, J.-F. (2013) Rearranged abietane diterpenoids from the roots of *Clerodendron trichotomum* and their cytotoxicities against human tumor cells. *Phytochemistry* **89**: 89-95.
6. Kawai, K., Nishida, R. and Fukami, H. (1999) Clerodendrin I, a New Neoclerodane Diterpenoid from *Clerodendron trichotomum*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **63**: 1795-1797.
7. Kim, H. J., Woo, E.-R., Shin, C.-G., Hwang, D. J., Park, H. and Lee, Y. S. (2001) HIV-1 integrase inhibitory phenylpropanoid glycosides from *Clerodendron trichotomum*. *Arch. Pharm. Res.* **24**: 286-291.
8. Nagao, T., Abe, F. and Okabe, H. (2001) Antiproliferative constituents in the plants 7. Leaves of *Clerodendron bungei* and leaves and bark of *C. trichotomum*. *Biol. Pharm. Bull.* **24**: 1338-1341.
9. Chae, S., Kang, K. A., Kim, J. S., Hyun, J. W. and Kang S. S. (2006) Trichotomoside: a new antioxidative phenylpropanoid glycoside from *Clerodendron trichotomum*. *Chem. Biodivers.* **3**: 41-48.
10. Chae, S., Kang, K. A., Kim, J. S., Kim, H. K., Lee, E. J., Hyun, J. W. and Kang, S. S. (2007) Antioxidant activities of acetylmartynosides from *Clerodendron trichotomum*. *J. Appl. Biol. Chem.* **50**: 270-274.
11. Xu, R.-L., Wang, R., Ding, L. and Shi, Y.-P. (2013) New cytotoxic steroids from the leaves of *Clerodendron trichotomum*. *Steroids* **78**: 711-716.
12. Bolger, L. M., Rees, H. H., Ghisalberti, E. L., Goad, L. J. and Goodwin, T. W. (1970) Isolation of two new sterols from *Clerodendron campbellii*. *Tetrahedron Lett.* **35**: 3043-3046.
13. Iwadare, S., Shizuri, Y., Sasaki, K. and Hirata, Y. (1974) Isolation and structure of trichotomine and trichotomine G<sub>1</sub>. *Tetrahedron* **30**: 23-24.
14. Toyoda, Y., Kumagai, H., Irikawa, H. and Okumura Y. (1982) Isolation of four indolizino(8,7-b)indole-5-carboxylic acids from *Clerodendron trichotomum* Thunb. *Chem. Lett.* **6**: 903-906.
15. Irikawa, H., Toyoda, Y., Kumagai, H. and Okumura Y. (1989) Isolation of four 2,3,5,6,11,11b-hexahydro-3-oxo-1H-indolizino[8,7-b]indole-5-carboxylic acids from *Clerodendron trichotomum* Thunb and properties of their derivatives. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**: 880-887.
16. Tian, P., Li, C., Wang, J. and Kang, W. (2011) Analysis on volatiles in *Clerodendron trichotomum* Thunb. by head-space solid phase micro-extraction coupled with GC-MS. *Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa* **23**: 1077-1079.
17. Masateru, O., Chisato, F., Kana, M., Sayuri, N., Shin, Y., Masafumi, O., Junei, K., Masashi, E., Koki, Y., Hitoshi, Y. and Toshihiro, N. (2013) A new diterpenoid from the leaves of *Clerodendron trichotomum*. *J. Nat. Med.* **67**: 404-409.
18. Min, Y. S., Yim, S. H., Bai, K. L., Choi, H. J., Jeong, H. J., Park, S. Y., Ham, I., Wahng, W. K. and Sohn, U. D. (2005) The effects of apigenin-7-O-β-D-glucuronopyranoside on reflux oesophagitis and gastritis in rats. *Autonomic & Autacoid Pharmacology* **25**: 85-97.
19. Chen, Z. N., Xu, P. J. and Yao, T. R. (1989) Structure of clerodendrin isolated from *Clerodendron trichotomum* Thunb. *Waoxue Xuebao* **23**: 789-791.
20. Masayoshi, O., Hisakatsu, H., Nobusuke, K., Isao, M. and Zenzo T. (1971) Studies on the components of *Clerodendron trichotomum* Thunb. III. A new glycoside, acetin-7-glucurono(1à2)-glucuronide from the leaves. *Chem. Pharm. Bull.* **19**: 148-152.
21. Gillespie, K. M., Chae, J. M. and Ainsworth, E. A. (2007) Rapid measurement of total antioxidant capacity in plants. *Nat. protoc.* **2**: 867-870.
22. Kwak, J. H., Kim, H. J., Lee, K. H., Kang, S. C. and Zee, O. P. (2009) Antioxidative iridoid glycosides and phenolic compounds from *Veronica peregrina*. *Arch. Pharm. Res.* **32**: 207-213.
23. Kwak, J. H., Kang, M. W., Roh, J. H., Choi, S. U. and Zee, O. P. (2009) Cytotoxic phenolic compounds from *Chionanthus retusus*. *Arch. Pharm. Res.* **32**: 1681-1687.
24. Li, W., Dai, R.-J., Yu, Y.-H., Li, L., Wu, C.-M., Luan, W.-W., Mrnh, W.-W., Zhang, X.-S. and Deng, Y.-L. (2007) Antihyperglycemic effect of *Cephalotzux sinensis* leaves and

- GLUT-4 translocation facilitating activity of its flavonoid constituents. *Biol. Pharm. Bull.* **30**: 1123-1129.
25. Cho, J.-Y., Park, S.-Y., Shin, M.-J., Gao, T.-C., Moon, J.-H. and Ham, K.-S. (2010) Isolation and identification of antioxidative compounds in fermented glasswort (*Salicornia herbacea* L.) juice. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **39**: 1137-1142.
  26. Choi, J. N., Kim, D., Choi, H. K., Yoo, K. M., Kim, J. and Lee, C. H. (2009) 2'-Hydroxylation of genistein enhanced antioxidant and antiproliferative activities in MCG-7 human breast cancer cells. *J. Microbiol. Biotechnol.* **19**: 1348-1354.
  27. Wang, J., Sun, A., Liu, R. and Zhang, Y. (2013) Isolation and purification of soy isoflavones from soybean extracts by adsorption chromatography on 12% cross-linked agarose gel media. *J. Liq. Chromatogr. R. T.* **36**: 2307-2316.
  28. Rauter, A. P., Martins, A., Borges C., Ferreira, J., Justino, J., Bronze, M.-R., Coelho, A. V., Choi, Y. H. and Verpoorte, R. (2005) Liquid chromatography–diode array detection–electrospray ionization mass spectrometry/nuclear magnetic resonance analyses of the anti-hyperglycemic flavonoid extract of *Genista tenera* structure elucidation of a flavonoid-C-glycoside. *J. Chromatogr. A* **1089**: 59-64.
  29. Kazuma, K., Noda, N. and Suzuki, M. (2003) Malonylated flavonol glycosides from the petals of *Clitoria ternatea*. *Phytochemistry* **62**: 229-237.
  30. Olennikov, D. N., Tankhaeva, L. M., Partilkhayev, V. V. and Rokhin, A. V. (2012) Chemical constituents of *Caragana bungei* shoots. *Rev. Bras. Farmacogn./ Braz. J. Pharmacogn.* **22**: 490-496.
  31. Ersöz, T., Harput, Ü. Ş., Saracoğlu, İ. and Çalış, İ. (2002) Phenolic compounds from *Scutellaria pontica*. *Turk. J. Chem.* **26**: 581-588.
  32. Kar, P., Goyal, A. K., Das, A. P. and Sen, A. (2014) Antioxidant and pharmaceutical potential of *Clerodendrum* L.: An overview. *International Journal of Green Pharmacy* **8**: 210-216.
  33. Chae, S., Kim, J. S., Kang, K. A., Bu, H. D., Lee, Y., Seo, Y. R., Hyun, J. W. and Kang S. S. (2005) Antioxidant activity of isoacteoside from *Clerodendron trichotomum*. *J. Toxicol. Env. Heal. Part A* **68**: 389-400.
  34. Chae, S., Kim, J. S., Kang, K. A., Bu, H. D., Lee, Y., Hyun, J. W. and Kang S. S. (2004) Antioxidant activity of jionoside D from *Clerodendron trichotomum*. *Biol. Pharm. Bull.* **27**: 1054-1508.
  35. Hong, H. K., Kwak, J. H., Kang, S. C., Lee, J.-W., Park, J. H., Ahn, J.-W., Kang, H.-S., Choung, E. S. and Zee, O. P. (2008) Antioxidative constituents from the whole plants of *Euphorbia supina*. *Kor. J. Pharmacogn.* **39**: 260-264.
- (2015. 11. 10 접수; 2015. 11. 19 심사; 2015. 11. 24 게재확정)