

오동나무 가지의 성분

김태웅¹ · 민경미¹ · 유세종¹ · 이명진¹ · 정해민¹ · 조원정¹ · 김명조² · 전완주³ · 권용수^{1*}
¹강원대학교 약학대학, ²강원대학교 농업생명과학대학, ³강원대학교 의과대학

Chemical Constituents of the Twigs of *Paulownia coreana*

Tae Woong Kim¹, Kyung Mi Min¹, Se Jong Yu¹, Myung Jin Lee¹, Hae Min Jung¹, Won Jeong Cho¹,
Myong Jo Kim², Wanjoon Chun³ and Yongsoo Kwon^{1*}

¹College of Pharmacy, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea

²College of Agriculture and Life Science, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea

³College of Medicine, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea

Abstract – Three triterpenoids, one sterol glycoside and a phenylpropanoid glycoside were isolated from the *n*-BuOH soluble fraction of *Paulownia coreana* twigs. On the basis of spectral data, the structure of isolated compounds were identified as pomolic acid (1), euscaphic acid (2), arjunic acid (3), daucosterol (4), and syringin (5), respectively. All compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words – *Paulownia coreana*, Pomolic acid, Euscaphic acid, Arjunic acid, Syringin

*Paulownia*속 식물은 현삼과(Scrophulariaceae)에 속하는 낙엽활엽교목으로 우리나라에는 오동나무(*Paulownia coreana* Uyeki)와 참오동나무(*P. tomentosa*(Thumb.) Steudel) 두 종류가 분포한다. 오동나무는 잎은 대생하고 난상 원형 또는 아원형이나 흔히 5 각형으로 되고 길이 15~23 cm, 너비 12~29 cm이며 끝은 뾰족하고 밑은 심형이며 표면에는 털이 없으나 뒷면에 다갈색의 성모가 있고 가장자리에는 톱니가 없으나 맥아에는 톱니가 있으며 엽병은 길이 9~21 cm로 잔털이 있다. 꽃은 5~6 월에 자주색으로 피고 가지 끝에 원추 화서로 달린다. 꽃받침은 5 개로 갈라지고 열편은 장란형으로 끝이 뾰족하고 양면에 잔털이 있다. 화관은 길이 약 6 cm 이고 후부는 황색이며 내외부에 성모와 선모가 있다. 수술은 2강웅예이고 과실은 삭과로 난형이며 10월에 성숙한다. 참오동나무는 오동나무의 특징과 비슷하지만 잎 뒷면에 연한 갈색 또는 백색의 털이 밀생하고 꽃에는 자색의 점선이 있는 것이 오동나무와는 다르다.¹⁾

오동나무의 줄기 껍질은 동피(桐皮)라 하며 치창(痔瘡), 임병(淋病), 단독(丹毒), 타박상 등을 치료하며, 잎을 동엽(桐葉)이라 하여 응저(癰疽), 창상출혈 등을 치료한다.²⁾

오동나무에 관한 연구로는 오 등³⁾이 꽃으로부터 2종의

sesquiterpene lactone 화합물과 3 종의 anthraquinone 화합물을 분리하고 항암활성을 측정하여 보고 하였고, Si 등은 오동나무의 잎,^{4,5)} 수피,^{6,7)} 열매^{8,9)}로부터 flavonoids, phenolics, phenylpropanoids 등의 화합물을 분리하여 보고하였다. 또한 김 등¹⁰⁾은 종자로부터 분리한 phenylethanoid 배당체의 aldose reductase 억제활성을 보고하였으며, 정 등¹¹⁾은 이 식물로부터 분리한 isoatriplicolide tiglate의 신경보호효과를 보고하였다.

이상에서 살펴본 바와 같이 오동나무의 연구는 꽃, 잎, 수피, 열매 등에 관하여 이루어져 있지만 줄기와 뿌리의 연구는 찾아보지 못하였다. 이에 저자 등은 오동나무의 어린 가지를 대상으로 함유 성분을 밝힘과 동시에 분리된 화합물의 자원화 가능성을 알아보기 위하여 연구에 착수하고 약간의 결과를 얻었기에 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 – 연구에 사용한 오동나무(*P. coreana*)의 어린 가지는 강원대학교 구내에 식재되어 있는 것을 2013년 8월 채취한 후 저자 중의 한 명인 권용수교수가 감정하여 음건하고 세절하여 사용하였으며, 확장표본(KNUPH-T-13-01)은 강원대학교 약학대학 표본실에 보관중이다.

*교신저자(E-mail): yskwon@kangwon.ac.kr
(Tel): +82-33-250-6921

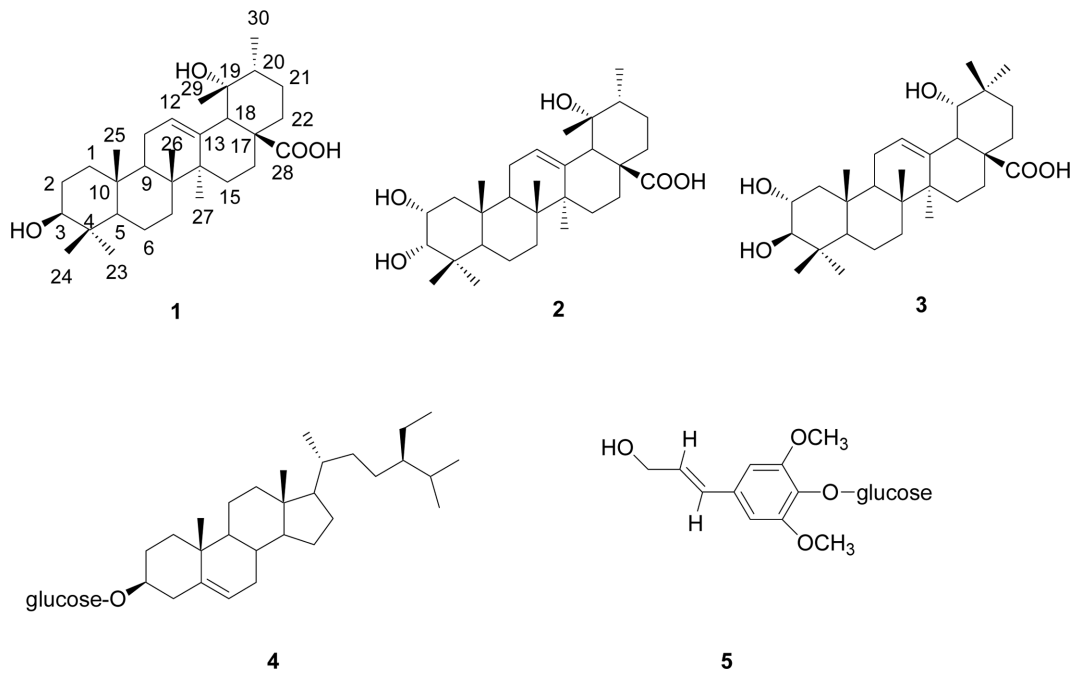


Fig. 1. Chemical structures of compounds 1-5 isolated from *P. koreana*.

기기 및 시약 - $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ spectra는 Bruker사의 AVANCE 600을 이용하여 측정하였다. Mass spectrum은 AB Sciex사의 API 3200 LC/MS/MS system과 JEOL사의 JMS-700을 이용하여 negative 또는 positive mode로 측정하였다. UV/Vis spectrophotometer는 Jasco사의 V-530을 사용하였다. Flash column chromatography는 Teledyne Isco사의 CombiFlash[®] Retrieve[™]를 이용하였고 column은 RediSep을 이용하였다. 각 분획의 추출용매 및 column chromatography용 용매는 특급시약을 사용하였다. 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 Merck사의 Kieselgel 60(63-200 μm 또는 40-63 μm) 및 YMC gel ODS-A(150 μm)를 사용하였다. TLC spot 발색은 254 nm UV 및 20% 황산용액을 사용하였다.

추출 및 분리 - 채집하여 음건한 오동나무(*P. coreana*)의 어린가지 4.2 kg을 세절하여 MeOH 12 L에 넣은 후 실온에서 1주일간 추출한 후 여과하여 여액을 감압농축기를 이용하여 농축하여 MeOH 엑스(350g)를 얻었다. 얻어진 MeOH 추출물을 증류수에 현탁시켜 *n*-hexane으로 분획하여 *n*-hexane 분획 14.6 g을 얻었고, 남은 물층에 chloroform을 가하고 분획하여 chloroform 가용성 분획 11.6 g을 얻었으며, 다시 남은 물층에 *n*-BuOH을 가하고 분획하여 *n*-BuOH 가용성 분획 51.6 g을 얻었으며, 남은 물층은 제거하였다. 얻어진 이들 분획 중 양이 가장 많은 *n*-BuOH 가용성 분획으로부터 화합물을 분리하기 위하여 연구에 착수하였다. *n*-

BuOH 가용성 분획(50 g)을 silica gel(Merck, 63-200 μm , 1kg) column(15×50 cm)에 걸쳐 CHCl_3 :MeOH:H₂O=30:40:1을 용매로 용출시켜 7 개의 소분획(Fr. A~Fr. G)을 얻었다. 소분획 Fr. A(1.1 g)을 대상으로 silica gel (Merck, 63-200 μm , 100 g) column(5×50 cm)에 걸고 *n*-hexane:EtOAc=4:1을 용매로 용출시켜 5 개의 소분획(Fr.A-1~Fr.A-5)으로 나누었다. 이 중 소분획 Fr.A-3을 다시 *n*-hexane:EtOAc=5:1을 용매로 silica gel column(Merck, 40-63 μm , 40g, 3×20 cm)을 실시하여 화합물 1(32.1 mg)을 얻었다. 소분획 Fr. B(3.8 g)을 silica gel column(Merck, 63-200 μm , 100 g, 5×50 cm)에 걸고 CHCl_3 :MeOH=19:1을 용매로 용출시켜 10 개의 소분획(Fr. B-1~Fr. B-10)으로 나누었다. 이들 소분획 중 Fr. B-7을 MeOH로 재결정을 실시하여 화합물 2(88.4 mg)를 얻었다. 또한, Fr. B-3(0.6 g)을 대상으로 *n*-hexane:EtOAc=15:1을 용매로 flash column chromatography(CombiFlash[®] Retrieve[™], RediSep flash column 40 g)를 실시하여 8 개의 소분획(Fr. B-3-1~Fr. B-3-8)으로 나누었고, 이들 소분획 중 Fr. B-3-5 (0.07 g)을 대상으로 MeOH:H₂O=90:10을 용매로 flash column chromatography(CombiFlash[®] Retrieve[™], RediSep ODS flash column(40 g)를 실시하여 화합물 3(21 mg)과 4(11.6 mg)를 각각 얻었다. Fr. D(6.1 g)을 silica gel column(Merck, 63-200 μm , 500 g, 10×50 cm)에 걸고 CHCl_3 :MeOH=4:1을 용매로 용출시켜 7개의 소분획(Fr. D-1~Fr. D-7)으로 나누었다. 소분획 Fr. D-4(2.6 g)을 대상으로 MeOH:H₂O=40:60을 용매로 flash column chromatography(CombiFlash[®] Retrieve[™], RediSep ODS flash column

130 g)를 실시하여 화합물 5(840 mg)을 얻었다.

화합물 1 – White powder; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.92 (3H, s, 25- CH_3), 1.00 (3H, s, 23- CH_3), 1.08 (3H, s, 26- CH_3), 1.11 (3H, d, $J=6.5$ Hz, 30- CH_3), 1.22 (3H, s, 24- CH_3), 1.43 (3H, s, 29- CH_3), 1.69 (3H, s, 27- CH_3), 2.13 (1H, ddd, $J=4.4, 11.6, 10.9$ Hz, H-16 β), 2.30 (1H, ddd, $J=4.4, 13.5, 13.5$ Hz, H-15 β), 3.02 (1H, br s, H-18), 3.09 (1H, ddd, $J=4.4, 13.2, 13.2$ Hz, H-16 α), 3.42 (1H, dd, $J=5.0, 11.1$ Hz, H-3), 5.59 (1H, t-like, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 181.22 (C-28), 140.41 (C-13), 28.54 (C-12), 78.71 (C-3), 73.18 (C-19), 56.36 (C-5), 55.08 (C-18), 8.77 (C-17), 48.26 (C-9), 42.85 (C-20), 42.58 (C-14), 40.85 (C-8), 39.88 (C-4), 39.51 (C-1), 38.96 (C-22), 37.86 (C-10), 34.07 (C-7), 9.77 (C-15), 29.28 (C-23), 28.56 (C-2), 27.63 (C-21), 27.42 (C-29), 26.86 (C-16), 25.18 (C-27), 24.52 (C-11), 19.44 (C-6), 17.69 (C-26), 17.28 (C-24), 17.00 (C-30), 16.09 (C-25); ESI-MS (negative mode), m/z 471 [M-H] $^-$

화합물 2 – Amorphous white powder; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, pyridine - d_5) δ : 0.91 (3H, s, 23- CH_3), 0.99 (3H, s, 25- CH_3), 1.12 (3H, s, 26- CH_3), 1.13 (3H, d, $J=6.2$ Hz, 30- CH_3), 1.27 (3H, s, 24- CH_3), 1.42 (3H, s, 29- CH_3), 1.65 (3H, s, 27- CH_3), 1.76 (1H, t, $J=11.9$ Hz, H-1 α), 1.90 (1H, dd, $J=4.2, 12.0$ Hz, H-1 β), 2.34 (1H, ddd, $J=4.2, 13.6, 13.6$ Hz, H-15 β), 3.05 (1H, s, H-18), 3.12 (1H, ddd, $J=4.6, 12.9, 13.2$ Hz, H-16 α), 3.76 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-3 β), 4.31 (1H, ddd, $J=2.8, 4.1, 11.4$ Hz, H-2 β), 5.59 (1H, s, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, pyridine - d_5) δ : 180.67 (C-28), 139.95 (C-13), 127.99 (C-12), 79.35 (C-3), 72.68 (C-19), 66.11 (C-2), 54.59 (C-18), 48.76 (C-5), 48.28 (C-17), 47.64 (C-9), 42.88 (C-14), 42.37 (C-1), 42.18 (C-20), 40.59 (C-8), 38.80 (C-10), 38.50 (C-22), 33.52 (C-7), 29.46 (C-23), 29.25 (C-15), 27.07 (C-29), 26.94 (C-21), 26.38 (C-16), 24.64 (C-27), 24.08 (C-11), 22.28 (C-24), 18.60 (C-6), 17.27 (C-26), 16.79 (C-25), 16.63 (C-30); EIMS, m/z (rel. int.) 488 [M] $^+$ (7.7), 470 [M-H $_2$ O] $^+$ (5.7), 442 [M-(COOH+H)] $^+$ (36.8), 424 (18.1), 409 (7.3), 370 (12.2), 264 [D/E ring (a)] $^+$ (12.5), 246 (31.7), 218 (32.7), 201 (37.2), 146 (100).

화합물 3 – Amorphous white powder; $^1\text{H-NMR}$, (600 MHz, pyridine - d_5) δ : 0.99 (3H, s, 26- CH_3), 1.04 (3H, s, 25- CH_3), 1.05 (3H, s, 24- CH_3), 1.08 (3H, s, 30- CH_3), 1.15 (3H, s, 29- CH_3), 1.24 (3H, s, 23- CH_3), 1.60 (3H, s, 27- CH_3), 2.22 (1H, ddd, $J=4.4, 12.4, 12.4$ Hz, H-1 α), 2.80 (1H, ddd, $J=4.3, 14.1, 12.4$ Hz, H-16 α), 3.35 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3 α), 3.57 (1H, br d, $J=4.3$ Hz, H-19 β), 3.59

(1H, br s, H-18 β), 4.07 (1H, ddd, $J=4.4, 9.4, 11.0$ Hz, H-2 β), 5.52 (1H, t-like, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 180.91 (C-28), 144.93 (C-13), 123.15 (C-12), 83.87 (C-3), 81.23 (C-19), 68.61 (C-2), 56.05 (C-5), 48.44 (C-9), 42.21 (C-14), 40.09 (C-8), 39.88 (C-4), 38.71 (C-10), 35.73 (C-20), 33.66 (C-22), 33.33 (C-7), 29.34 (C-29), 29.15 (C-15, C-21), 28.85 (C-23), 28.39 (C-16), 24.86 (C-27), 24.81 (C-30), 24.29 (C-11), 19.03 (C-6), 17.59 (C-25, C-26), 16.80 (C-24); EIMS, m/z (rel. int.) 488[M] $^+$ (7.6), 470 (M-H $_2$ O) $^+$ (16.3), 452 (M-2H $_2$ O) $^+$ (3.2), 442 [M-(COOH-H)] $^+$ (8.4), 424 [M-(COOH-H+H $_2$ O)] $^+$ (7.5), 264 [D/E ring(a)] $^+$ (73.7), 246 (a-H $_2$ O) $^+$ (96.1), 231 (a-H $_2$ O-CH $_3$) $^+$ (51.1), 219 (a-COOH) $^+$ (16.9), 201 [a-(COOH+H $_2$ O)] $^+$ (100)

화합물 4 – Amorphous white powder; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, pyridine - d_5) δ : 0.67 (3H, s, 18- CH_3), 0.88 (3H, d, $J=6.8$ Hz, 26- CH_3), 0.89 (3H, d, $J=6.8$ Hz, 27- CH_3), 0.91 (3H, t, $J=7.3$ Hz, 29- CH_3), 0.95 (3H, s, 19- CH_3), 1.00 (3H, d, $J=6.4$ Hz, 21- CH_3), 2.49 (1H, br t, $J=11.2$ Hz, H-4 $_a$), 2.74 (1H, dd, $J=13.2, 2.1$ Hz, H-4 $_b$), 3.96 (1H, m, H-5'), 3.99 (1H, m, H-3), 4.07 (1H, t, $J=8.0$ Hz, H-2'), 4.29 (1H, t, $J=8.9$ Hz, H-3'), 4.31 (1H, t, $J=8.8$ Hz, H-4'), 4.43 (1H, dd, $J=11.8, 5.3$ Hz, H-6' $_a$), 4.58 (1H, dd, $J=11.8, 2.0$ Hz, H-6' $_b$), 5.07 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1'), 5.36 (1H, br t, $J=2.4$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, pyridine - d_5) δ : 140.94 (C-5), 121.94 (C-6), 102.60 (C-1'), 78.63 (C-5'), 78.50 (C-3), 78.13 (C-3'), 75.36 (C-2'), 71.72 (C-4'), 62.87 (C-6'), 56.86 (C-14), 56.28 (C-17), 50.37 (C-9), 46.07 (C-24), 42.51 (C-13), 39.98 (C-4), 39.36 (C-12), 37.51 (C-1), 36.95 (C-10), 36.42 (C-20), 34.24 (C-22), 32.20 (C-7), 32.09 (C-8), 30.28 (C-2), 30.04 (C-25), 29.50 (C-16), 28.57 (C-23), 26.42 (C-15), 24.54 (C-15), 23.42 (C-28), 21.31 (C-11), 20.00 (C-26), 19.45 (C-19), 19.24 (C-21), 19.04 (C-27), 12.18 (C-29), 12.01 (C-18); ESI-MS (positive mode), m/z 599 [M+Na] $^+$.

화합물 5 – Amorphous white powder; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.73 (2H, s, H-2, H-6), 6.47 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 6.34 (1H, dt, $J=5.2, 15.9$ Hz, H-8), 4.91 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1'), 4.11 (2H, t-like, $J=4.0$ Hz, H-9), 3.77 (6H, s, OCH $_3$ $\times 2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 135.18 (C-3, C-5), 134.35 (C-4), 133.08 (C-7), 130.64 (C-1), 128.92 (C-8), 104.95 (C-2, C-6), 103.05 (C-1'), 77.67 (C-5'), 77.02 (C-3'), 74.66 (C-2'), 70.42 (C-4'), 61.93 (C-9), 61.38 (C-6'), 56.83 (OCH $_3$ $\times 2$); ESI-MS (negative mode), m/z 371 [M-H] $^-$

결과 및 고찰

화합물 1의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 보면 80.92, 1.00, 1.08, 1.22, 1.43 및 1.69에서 6개의 methyl기에 의한 singlet signal을 확인할 수 있고, 81.11에서 또 다른 하나의 methyl기가 $J=6.5$ Hz의 doublet으로 나타나는 것을 확인할 수 있어 이 화합물을 ursane계 triterpenoid계열의 화합물로 추정할 수 있었으며, 83.02에서 나타나는 H-18의 signal이 broad singlet으로 나타나고, 83.09에서 16번의 α proton이 $J=4.4, 13.2, 13.2$ Hz의 double triplet으로 나타내 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 873.18에서 C-19의 signal이 나타나 ursolic acid의 signal보다 약 43 ppm 저자장 shift하므로 이 화합물은 ursane계열의 19번 위치에 hydroxyl기가 치환되어 있는 화합물임을 알 수 있었다.^{12,13} 또한, LC-ESI MS로 측정한 분자량의 값이 m/z 471 $[\text{M-H}]^-$ 에서 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 결과와 문헌¹⁴을 비교하여 화합물 1은 pomolic acid로 그 구조를 동정하였다. Pomolic acid는 다양한 식물에 함유되어 있기 때문에 활성에 관한 연구도 매우 다양하게 이루어지고 있지만 cytotoxicity,¹⁵⁻¹⁷ foam cell 형성 억제활성^{18,19}과 관련된 연구의 결과들이 주로 발표되었으며, nematocidal activity²⁰나 anti-HIV activity²¹에 관한 연구 결과도 발표되었다.

화합물 2의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서도 80.91, 0.99, 1.12, 1.27, 1.42 및 1.65에서 6개의 methyl기에 의한 singlet signal을 확인할 수 있었을 뿐 아니라 81.13에서 $J=6.2$ Hz의 doublet으로 나타나는 methyl기의 signal을 확인할 수 있었고, 83.05에서 H-18의 signal이 singlet으로 나타나고 83.12에서 H-16 α signal이 $J=4.6, 12.9, 13.2$ Hz의 double doublet으로 나타내므로 이 화합물도 화합물 1과 동일하게 C-19 위치에 치환기가 존재하는 물질임을 알 수 있었다. 그러나 화합물 2는 화합물 1과 다르게 1번의 proton들이 81.76에서 $J=11.9$ Hz의 triplet, 81.90에서 $J=4.2, 12.0$ Hz의 double triplet으로 나타나고, 2번의 proton이 84.31에서 2.8, 4.1, 11.4 Hz의 double doublet으로 나타났다. 또한, 83.76에서 3번의 proton이 $J=2.5$ Hz의 doublet으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 822.28에서 C-24 methyl기가 나타나는데 반하여 화합물 1의 C-1 signal은 817.28에서 나타나므로 5 ppm 저자장 이동되었음을 알 수 있었으며 이는 화합물 2의 3번에 치환된 hydroxyl기는 α (axial)로 결합되어 있음을 알 수 있었다. C-2의 signal이 866.11에서 나타나 화합물 1의 2번 탄소의 signal보다 37.55 ppm 저자장 이동된 것으로부터 화합물 2는 2번 탄소에도 hydroxyl기가 치환되어 있음을 알 수 있었으며 3번 proton이 $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 83.76에서 $J=2.5$ Hz의 비교적 적은 값의 doublet으로 나타내므로 2번 탄소에 치환된 hydroxyl기도 α (axial)로 결합되어 있음을 알 수 있었다.^{12,13} EI-MS

로 측정한 MS spectrum에서 분자량이 m/z 488에서 나타나 화합물 1의 분자량보다 한 개의 hydroxyl기만큼 많음을 알 수 있었으므로 위의 사실과 일치함을 알 수 있었다. 이들 결과와 문헌²²을 비교하여 화합물 2는 euscaphic acid로 동정하였다. 이 화합물도 pomolic acid와 마찬가지로 다양한 식물에 함유되어 있어 항염증활성,^{23,24} 동맥경화억제활성,²⁵ 항암활성 증강작용²⁶ 등의 활성이 보고되었다. 화합물 3은 $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 80.99, 1.04, 1.05, 1.08, 1.15, 1.24 및 1.60에서 angular methyl기에 의한 singlet들이 나타나므로 화합물 1과 2와는 다른 oleanane계열의 triterpenoid 화합물임을 알 수 있었다. 또한, EI-MS로 측정한 분자량이 m/z 488 $[\text{M}]^+$ 에서 나타나 화합물 2와 동일한 분자량을 가지고 있음을 알 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 83.35에서 H-3가 $J=9.5$ Hz의 doublet으로 나타나고, 83.57에서 H-19가 $J=4.3$ Hz의 doublet으로 나타나며, 84.07에서 H-2가 $J=4.4, 11.0, 9.4$ Hz의 double triplet으로 나타났다. 또한, $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 883.87에서 C-3, 881.23에서 C-19 그리고 868.61에서 C-2의 signal들이 나타나므로 이 화합물도 2, 3 및 19번 위치에 OH가 결합되어 있음을 알 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 816.80에서 24번의 methyl기의 signal이 나타나는 것으로부터 3번의 OH는 β 로 결합하고 있음을 알 수 있었으며 3번의 proton이 $^1\text{H-NMR}$ 의 83.35에서 $J=9.5$ Hz의 doublet으로 나타나 비교적 큰 값의 coupling constant를 가지므로 2번 탄소의 OH는 α 로 결합하고 있음을 알 수 있었다. EI-MS spectrum의 분자량이 m/z 488에서 나타나고 retro Diels-Alder반응에 의하여 생성된 fragmentation ion 중 D/E ring에 의한 fragmentation ion이 m/z 264에서 나타나는 것으로부터도 위의 사실을 확인할 수 있었다. 또한, HSQC, HMBC 및 NOESY 등의 분석을 통하여 구조를 확인하였다. 이러한 사실과 문헌^{14,27}을 비교하여 화합물 3은 arjunic acid로 동정하였다. Arjunic acid의 활성으로는 항염증,^{28,29} 세포독성,^{29,30} 및 항산화³¹활성이 보고되었다. 화합물 4는 $^1\text{H-}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum과 MS spectrum의 data를 문헌³²과 비교하여 daucosterol로 동정하였으며 이 화합물은 박 등이 참오동나무(*Paulownia tomentosa*)의 줄기로부터 분리, 보고한 바 있다.³³ 화합물 5의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 보면 86.73에서 proton 2개에 해당하는 singlet이 나타나고, 86.47에서 나타나는 $J=15.9$ Hz의 doublet, 86.34에서 나타나는 $J=15.9, 5.2$ 의 doublet-triplet 및 84.11에서 나타나는 $J=4.0$ Hz의 triplet 모양의 signal과 더불어 83.77에서 두 개의 methoxyl기에 의한 signal이 나타났다. 이 결과로부터 이 화합물은 3,4,5번에 치환기가 존재하는 trisubstituted phenylpropanoid계열의 화합물임을 알 수 있었으며 2번과 6번의 치환기는 methoxyl기임을 알 수 있었다. 또한, $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 84.91에서 나타나는 $J=7.2$ Hz의 doublet으로부터 이 화합물에는 한 개의 당이 β 로 결합하고 있음을 알 수

있었으며, 결합된 당의 종류는 가수분해 후 TLC분석을 통하여 D-glucose임을 알 수 있었다. 당의 결합위치는 4번 또는 9번에 결합되어 있으므로 이들 두 탄소의 $^{13}\text{C-NMR}$ shift를 비교한 결과 C-4는 $\delta 134.35$ 에서 나타나고, C-9는 $\delta 61.93$ 에서 나타났다. 이 chemical shift를 문헌³⁴⁾과 비교한 결과 당은 4번 위치에 결합되어 있음을 알 수 있었다. 위의 사실을 문헌³⁵⁾과 비교하여 화합물 5는 syringin으로 동정할 수 있었으며, 이 화합물은 참오동나무(*P. tomentosa*)의 수피로부터 분리, 보고된바 있다.³⁶⁾ Syringin의 활성으로는 세포독성,³⁷⁾ 수면유도,³⁸⁾ 신경보호³⁹⁾ 및 항염증⁴⁰⁾ 등이 보고되어 졌다.

결 론

오동나무 가지의 함유 성분을 밝히고 이들의 구조를 동정하여 자원화 가능성을 알아보기 위하여 연구에 착수하고 MeOH 추출물의 *n*-BuOH 가용성 분획으로부터 5종의 화합물을 분리하였으며, 각종 기기분석을 통하여 분리된 화합물의 구조를 동정한 결과 분리된 화합물의 구조는 각각 pomolic acid (1), euscaphic acid (2), arjunic acid (3), daucosterol (4) 및 syringin (5)임을 알 수 있었으며 이들 성분은 이 식물로부터는 처음으로 분리된 것이었다. 또한, 본 연구를 통해 분리된 화합물들이 다양한 활성을 가지므로 오동나무 가지는 약용 자원화를 위한 자원으로서 사용할 가치가 있는 것으로 생각된다.

사 사

이 연구는 강원대학교 약학대학 전공심화실습 프로그램에 의하여 이루어 졌음.

인용문헌

1. 이우철 (1996) 원색 한국기준식물도감, 319, 아카데미서적, 서울.
2. 배기환 (2000) 한국의 약용식물, 460, 교학사, 서울.
3. Oh, J. S., Moon, H. I. and Zee, O. P. (2000) Cytotoxic compounds from the flowers of *Paulownia coreana*, *Kor. J. Pharmacogn.* **31**: 449-454.
4. Si, Chuanling, 권동주, 김진규, 함연호, 배영수 (2004) 오동나무 (*Paulownia coreana* Uyeki) 잎의 추출성분, 한국목재공학회 학술발표논문집, 416-418.
5. Kim, J. K., Si, C. and Bae, Y. S. (2008) Phenylpropanoid glycosides from the leaves of *Paulownia coreana*, *Nat. Prod. Res.* **22**: 241-245.
6. Si, Chuanling, 권동주, 김진규, 함연호, 배영수 (2005) 오동나무 (*Paulownia coreana* Uyeki) 수피의 추출성분, 한국목재공학회 학술발표 논문집, 548-551.
7. Kim, J. K., Si, C. and Bae, Y. S. (2007) Epimeric phenylpropanoid glycosides from inner bark of *Paulownia coreana* Uyeki, *Holzforschung* **61**: 161-164.
8. Si, Chuanling, 권동주, 김진규, 함연호, 배영수 (2005) 오동나무 (*Paulownia coreana* Uyeki) 열매의 추출성분, 한국목재공학회 학술발표 논문집, 543-547.
9. Si, C., Kim, J. K., Kwon, D. J., and Bae Y. S. (2006) Phenolic compounds from the fruits of *Paulownia coreana* Uyeki, *Mokche Konghak* **34**: 79-85.
10. Kim, J. K., Lee, Y. S., Kim, S. H., Bae, Y. S., and Lim, S. S. (2011) Inhibition of aldose reductase by phenylethanoid glycoside isolated from the seeds of *Paulownia coreana*, *Biol. Pharm. Bull.* **34**: 160-163.
11. Chung, I. M. Kim, E. H., Jeon, H. S. and Moon, H. I. (2010) Protective effects of isoatriplicolide tiglate from *Paulownia coreana* against glutamate-induced neurotoxicity in primary cultured rat cortical cells, *Nat. Prod. Commun.* **5**: 851-852.
12. Kang, S. S. (1987) $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy of amyrins, *Kor. J. Pharmacogn.* **18**: 151-167.
13. 강삼식, 손건호 (2000) 천연물성분 구조결정법, 203-265, 서울대학교 출판부, 서울.
14. Yean, M. H., Kim, J. S., Hyun, Y. J., Hyun, J. W., Bae, K. and Kang, S. S. (2012) Terpenoids and phenolics from *Geum japonicum*, *Kor. J. Pharmacogn.* **43**: 107-121.
15. Kuete, V., Sandjo, L. S., Seukep, J. A., Zeino, M., Mabaveng, A. T., Ngadjui, B. and Efferth, T. (2015) Cytotoxic compounds from the fruits of *Uapaca togoensis* towards multifactorial drug-resistant cancer cells, *Planta Med.* **81**: 32-38.
16. Youn, S. H., Lee, J. S., Lee, M. S., Cha, E. Y., Thuong, P. T. and Chang, E. S. (2012) Anticancer properties of pomolic acid-induced AMP-activated protein kinase activation in MCF7 human breast cancer cells. *Biol. Pharm. Bull.* **35**: 105-110.
17. Yoo, K. H., Park, J. H., Lee, D. K., Fu, Y. Y., Baek, N. I. and Chung, I. S. (2013) Pomolic acid induces apoptosis in SK-O-3 human ovarian adenocarcinoma cells through the mitochondrial-mediated intrinsic and death receptor-induced extrinsic pathways. *Oncol. Lett.* **5**: 386-390.
18. Ono, M., Yasuda, S., Komatsu, H., Fujiwara, Y., Takeya, M. and Nohara, T. (2014) Triterpenoids from the fruits and leaves of blackberry (*Rubus alleghensis*) and their inhibitory activities on foam formation in human monocyte-derived macrophage. *Nat. Prod. Res.* **28**: 2347-2350.
19. Fujiwara, Y., Hayashida, A., Tsurushia, K., Nagai, R., Yoshitomi, M., Daiguji, N., Sakashita, N., Takeya, M., Tsukamoto, S. and Ikeda, T. (2011) Triterpenoids isolated from *Zizyphus jujuba* inhibit foam cell formation in macrophages. *J. Agric. Food Chem.* **59**: 4544-4522.
20. Begum, S., Zehra, S. Q., Siddiqui, B. S., Fayaz, S. and Ramzan, M. (2008) Pentacyclic triterpenoids from the aerial parts of *Lantana camara* and their nematocidal activity. *Chem.*

- Biodivers.* **5**: 1856-1866.
21. Kashiwada, Y., Wang, H. K., Nagao, T., Kitanak, S., Yasuda, I., Fujioka, T., Yamagishi, T., Cosentino, L. M., Kozuka, M., Okabe, H., Ikeshiro, Y., Hu, C. Q., Yeh, E. and Lee, K. H. (1998) Anti-AIDS agents. 30. Anti-HIV activity of oleanolic acid, pomolic acid, and structurally related triterpenoids. *J. Nat. Prod.* **61**: 1090-1095.
 22. Kim, J. S., Yean, M. H., Lee, S. Y., Lee, J. H. Kang, S. S. (2009) Phytochemical studies on *Lonicera Caulis* (1) - sterols and triterpenoids, *Kor. J. Pharmacogn.* **40**: 319-325.
 23. Kim, I. T., Ryu, S., Shin, J. S., Choi, J. H., Park, H. J. and Lee, K. T. (2012) Euscaphic acid isolated from roots of *Rosa rugosa* inhibits LPS-induced inflammatory responses via TLR4-mediated NF- κ B inactivation in RAW 264.7 macrophages. *J. Cell Biochem.* **113**: 1936-1946.
 24. Aladedunye, F. S., Okorie, D. A. and Ighodaro, O. M. (2008) Anti-inflammatory and antioxidant activities and constituents of *Platostoma africanum* P. Beauv. *Nat. Prod. Res.* **22**: 1067-1073.
 25. Zhang, Q., Chang, Z. and Wang, Q. (2006) Ursane triterpenoids inhibit atherosclerosis and xanthoma in LDL receptor knockout mice. *Cardiovasc. Drugs Ther.* **20**: 349-357.
 26. Banno, T., Akihisa, T., Tokuda, H., Yasukawa, K., Taguchi, Y., Akazawa, H., Ukiya, M., Kimura, Y., Suzuki, T. and Nishino, H. (2005) Anti-inflammatory and antitumor-promoting effects of the triterpene acids from the leaves of *Eriobotrya japonica*. *Biol. Pharm. Bull.* **28**: 1995-1999.
 27. Saxena, M., Faridi, U., Mishra, R., Gupta, M. M., Darokar, M. P., Srivastava, S. K., Singh, D., Luqman, S., Khanuja, S. P. (2007) Cytotoxic agents from *Terminalia arjuna*, *Planta Med.* **73**: 1486-1490.
 28. Yang, M. H., Ali, Z., Khan, I. A. and Khan, S. I. (2014) Anti-inflammatory activity of constituents isolated from *Terminalia chebula*. *Nat. Prod. Commun.* **9**: 965-968.
 29. Eldeen, I. M., Van Heerden, F. R. and Van Staden, J. (2008) Isolation and biological activities of termilignan B and arjunic acid from *Terminalia sericea* roots. *Planta Med.* **74**: 411-413.
 30. Zhang, L. J., Cheng, J. J., Liao, C. C., Cheng, H. L., Huang, H. T., Kuo, L. M. and Kuo, Y. H. (2012) Triterpene acids from *Euscaphis japonica* and assessment of their cytotoxic and anti-NO activities. *Planta Med.* **78**: 1584-1590.
 31. Sun, F. Y., Chen, X. P., Wang, J. H., Qin, H. L., Yang, S. R. and Du, G. H. (2008) Arjunic acid, a strong free radical scavenger from *Terminalia arjuna*. *Am. J. Chin. Med.* **36**: 197-207.
 32. Lee, D. Y., Lee, S. J., Kwak, H. Y., Jung, L., Heo, J., Hong, S., Kim, G. W. and Baek, N. I. (2009) Sterols isolated from *Nuruk* (*Rhizopus oryzae* KSD-815) inhibit the migration of cancer cells. *J. Microbiol. Biotechnol.* **19**: 1328-1332.
 33. Park, Y. M., Jang, S. K., Kim, Y. S. and Kim, B. K. (1991) The constituents of *Paulownia tomentosa* Stem. *Yakhak Hoeji* **35**: 301-307.
 34. Greca, M. D., Ferrara, M., Fiorentino, A., Monaco, P. and Previtera, L. (1998) Antialgal compounds from *Zantedeschia aethiopica*. *Phytochemistry* **49**: 1299-1304.
 35. Park, H. J. (1996) A New aporphine-type alkaloid from the leaves of *Magnolia sieboldii* K. Koch. *Kor. J. Pharmacogn.* **27**: 123-128.
 36. Sticher, O. and Lahloub, M. F. (1982) Phenolic glycosides of *Paulownia tomentosa* Bark. *Planta Med.* **46**: 145-148.
 37. Lall, N., Kishore, N., Binneman, B., Twilley, D., van de Benter, M., Plessis-Stoman, D. D., Boukes, G. and Hussein, A. (2015) Cytotoxicity of syringin and 4-methoxycinnamyl alcohol isolated from *Foeniculum vulgare* on selected human cell lines. *Nat. Prod. Res.* **15**: 1-5.
 38. Cui, Y., Zhang, Y. and Liu, G. (2015) Syringin may exert sleep-potentiating effects through the NOS/NO pathway. *Fundam. Clin. Pharmacol.* **29**: 178-184.
 39. Yang, E. J., Kim, S. J., Ku, H. Y., Lee, D. S., Lee, J. W., Seong, Y. H. and Song, K. S. (2010) Syringin from stem bark of *Fraxinus rhynchophylla* protects β (25-35)-induced toxicity in neuronal cells. *Arch. Pharm. Res.* **33**: 531-538.
 40. Choi, J., Shin, K. M., Park, H. J., Jung, H. J., Kim, H. J., Lee, Y. S., Rew, J. H. and Lee, K. T. (2004) Anti-inflammatory and antinociceptive effects of synapyl alcohol and its glucoside syringin. *Planta Med.* **70**: 1027-1032.
- (2015. 4. 27 접수; 2015. 6. 4 심사; 2015. 6. 10 게재확정)