

제주산 담팔수 (*Elaeocarpus sylvestris* var. *ellipticus*)로부터 Cucurbitacin F의 분리 및 분석

이남호, 백종석, 오태현, 김정미

제주대학교 자연과학대학 화학과

요약 : 제주산 담팔수의 줄기 부분에서 분리한 cucurbitacin F를 NMR을 이용하여 분석하였다.

서 론

담팔수 (*Elaeocarpus sylvestris* var. *ellipticus*)는 아욱목 담팔수과에 속하는 식물로 중국 남부, 대만, 일본에도 분포하며, 우리나라에서는 제주도 서귀포지역이 북한계선으로써 학술적 가치가 높다. 우리나라에는 몇 그루밖에 없는 매우 희귀한 수종으로서 천연기념물 제 163호로 지정 되어있다.

담팔수는 상록교목이며 높이는 20m 내외이며, 잎은 어긋나고 길이 12~15cm의 피침형으로, 끝이 둔하거나 뾰족하고 양면에 털이 없다. 표면은 광택이 있고 가죽처럼 두꺼우며 가장자리에 물결모양의 톱니가 있다. 꽃은 양성화로 흰색으로 피고, 꽃잎은 5개이고 중앙까지 잘게 갈라진다. 수술은 20개이고 씨방에 길고 부드러운 털이 있다. 열매는 타원모양의 핵과 9월에 검푸른색으로 익으며, 종자는 크고 겉에 주름이 있다. 목재는 가구재로, 껍질은 염료재로 이용되며 열매는 식용으로 사용되어왔다. 한방에서는 뿌리껍질을 산두영이라는 약재로 쓰는데 타박상으로 멍이 들고 부었을 때 사용한다.

담팔수의 화학성분에 관한 연구로는 갈릭산의 배당체인 ellagitannin, elaeocarpusin등

이 보고되었으나,¹ 다른 성분에 관한 연구는 보고되어진 바 없다. 이에 본 연구실에서는 담팔수로부터의 다른 화학성분의 탐색 및 분석을 시도하였다.

본 연구에서는 제주도에서 자생하는 담팔수로부터 cucurbitacin F를 분리하여 화학구조를 밝혔다.

실험재료 및 방법

실험재료

한라산에 서식하는 담팔수의 가지를 채집하여 음건, 세절하여 사용하였다. 담팔수의 동정은 한라산연구소에서 이루어졌다.

시약 및 기기

추출 및 컬럼 크로마토그래피에 사용한 용매는 시약용 1급을 사용하였으며, HPLC에 사용된 용매는 HPLC용 특급시약을 사용하였다. 분리과정에서 사용된 TLC (Thin Layer Chromatography)는 precoated silica gel aluminium sheet (Silica gel 60 F₂₅₄,

0.2mm, Merk)를 사용하였다. 컬럼 크로마토그래피에 사용된 실리카겔은 Merk사의 Kieselgel 60 (230~400mesh)을 사용하였다. Prep-HPLC는 영린사의 SP930D에 ODS-column을 장착하여 사용하였고, NMR은 JEOL사의 400MHz LAMBDA를 사용하였다.

추출 및 분리

담팔수 가지 300g을 70% 에탄올 6L로 24시간씩 2회 추출하였다. 추출한 시료를 감압여과 장치를 통하여 여액을 취하여 감압농축

하여 70% 에탄올 추출물 32g을 얻었다. 70% 에탄올 추출물을 증류수 1L에 현탁시키고 분별 깔대기에서 hexane으로 추출하여 hexane층을 제거한 후 EtOAc로 다시 추출하여 EtOAc층 4.77g을 얻었다 (그림 1). EtOAc층을 실리카겔 컬럼에 흡착시킨 후 순차적으로 용리액 (Hex → EtOAc → MeOH)을 통과시켜 각 분획을 얻었다. Fr-9 분획을 다시 순상 컬럼을 하여 9개의 분획을 얻었고, 그 중 Fr-9-3을 prep-HPLC (20% ACN → 40% ACN)을 통하여 compound 1을 얻었다.

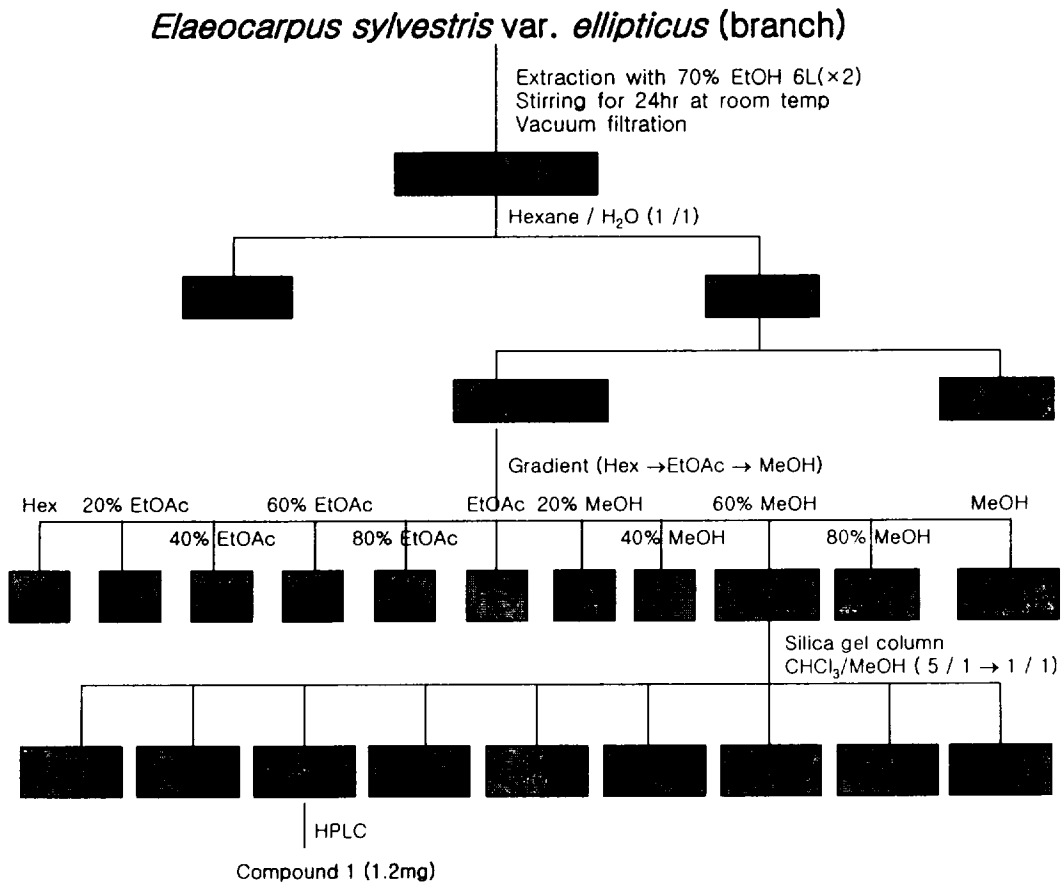


그림 1. 담팔수로부터 화합물 1의 분리 과정.

결과 및 고찰

화합물 1의 구조 확인

화합물 1의 구조를 확인하기 위하여 ^1H , ^{13}C NMR 스펙트럼과 HMBC를 측정하여 Table 1에 나타내었다. ^1H NMR 스펙트럼을 확인한 결과 테르펜류의 특성피크인 여덟 개의 singlet 인 메틸기의 피크 (δ 0.88 ~ 1.32)가 나타남을 확인하였고, 올레핀 수소가 3개가 존재함을 예상할 수 있었고, 이 수소 중 2개 (δ 6.96, 6.81, $J = 15$ Hz)는 트랜스로 존재함을 예상할 수 있었다. 또한 3~4 ppm에서 수소 피크가 나오는 것으로 보아 전

기움성도가 큰 원자에 인접한 탄소에 수소가 결합되어 있을 것이라 예상 되어진다. ^{13}C NMR 스펙트럼으로부터 30개의 탄소가 존재함을 알 수 있었다. DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer) 135° 의 스펙트럼의 자료로부터 ^{13}C 스펙트럼에 나타난 30개의 탄소 중 4차 탄소가 9개, CH가 9개, CH_2 가 4개, CH_3 가 8개가 존재함을 알 수 있었다 (그림 2). 이중 216.1 ppm과 205 ppm은 카보닐, 119~155 ppm에서 4개의 올레핀 탄소, 71~81 ppm은 산소원자가 결합한 형태의 탄소가 존재함을 예상할 수 있다.

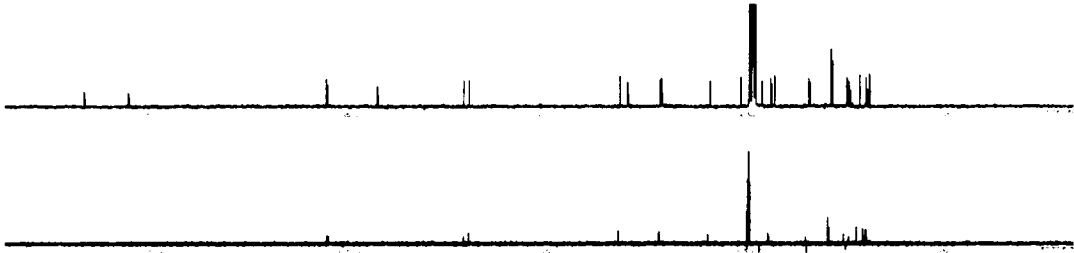


그림 2. 화합물 1의 ^{13}C NMR 스펙트럼 (위)과 DEPT-135 NMR 스펙트럼 (아래).

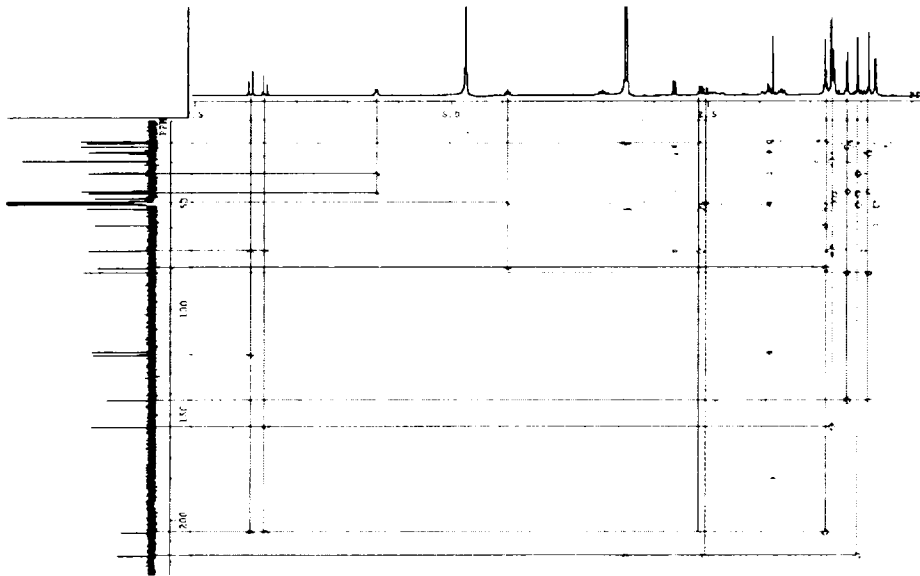


그림 3. 화합물 1의 HMBC 스펙트럼.

Table 1. ^1H , ^{13}C NMR spectral data of compound **1** in CD_3OD .

No	δ_{H} (multi, J Hz)	δ_{C} (ppm)	DEPT	HMBC (H→C#)
1	1.81 (m)	34.8	CH ₂	19
2	3.53 (ddd, 4.2, 9.3, 11.5)	71.6	CH	3
3	2.84 (d, 9.5)	81.9	CH	2, 4, 28, 29
4		43.4	C	
5		142.7	C	
6	5.73 (m)	120	CH	4, 8, 10
7	2.44 (m)	24.8	CH ₂	5
8	1.92 (m)	44.4	CH	5, 6, 7, 9, 15, 19, 30
9		48.3	C	
10	2.37 (m)	35	CH	6, 8, 19
11		216.1	C	
12	2.54 (d, 14.6)	49.7	CH ₂	11, 14, 18
13		48.2	C	
14		51.9	C	
15	1.39 (m)	46.7	CH ₂	14, 16, 30
16	4.45 (m)	71.7	CH	15, 17, 20
17	2.60 (d, 7.3)	59.4	CH	16, 20, 21, 22
18	0.88 (s)	20.6	CH ₃	12, 13, 14, 17
19	1.06 (s)	20.5	CH ₃	8, 10, 11, 12
20		79.9	C	
21	1.37 (s)	25.4	CH ₃	17, 20
22		205	C	
23	6.81 (d, 15)	121.3	CH	22, 24, 25
24	6.96 (d, 15)	155.3	CH	22, 23, 25, 26
25		71.5	C	
26	1.32 (s)	29.2	CH ₃	24, 25, 27
27	1.31 (s)	29.2	CH ₃	24, 25, 26
28	0.95 (s)	22.3	CH ₃	3, 4, 5, 29
29	1.16 (s)	25.3	CH ₃	3, 4, 5, 28
30	1.29 (s)	19.8	CH ₃	8, 14, 15

HMBC의 결과로부터 화합물 **1**의 구조를 예상할 수 있다 (그림 3). 화학적 이동 5.73 ppm의 수소 (H-6)로부터 δ 43.4인 4차 탄소 (C-4)와 2개의 methine 탄소인 δ 44.4 (C-8), δ 35 (C-10)와 상관관계를 나타내는 것으로 보아 **B** 고리에 이중결합이 존재함을 예상할 수 있었고, 2.54 ppm의 수소 (H-12)와 δ 205 (C-11), δ 20.5 (C-19)의 탄소가 상관관계를 나타내는 것으로 보아 **C** 고리에 케톤이 존재함을 예상할 수 있었다.

6.96 ppm의 올레핀 수소 (H-23)로부터 이웃에 카보닐기 (δ 205)가 존재함을 예상하였고, 2.60 ppm의 수소 (H-17)는 δ 25.4 (C-21)의 탄소, δ 79.9인 4차 탄소 (C-20) 및 δ 205 (C-22)와 상관관계를 나타내는 것으로 보아 **D** 고리에 α,β -불포화 케톤이 결합되어 있음을 예상할 수 있었다. 2.84 ppm의 수소 (H-3) 피크가 doublet으로 분리되며 커플링 상수값이 9.5Hz로 나오는 것으로 보아 H-2와 H-3은 축상에 존재하는 것을 예상할

수 있다. H-12는 커플링 상수값이 14.6Hz를 보이고 있는데, 이는 vicinal coupling을 하고 있다는 것을 시사한다. H-23과 H-24의

커플링 상수값이 15Hz로 나타나는데 이는 이중결합이 트랜스 형태로 존재하는 것을 예상할 수 있다 (그림 4).

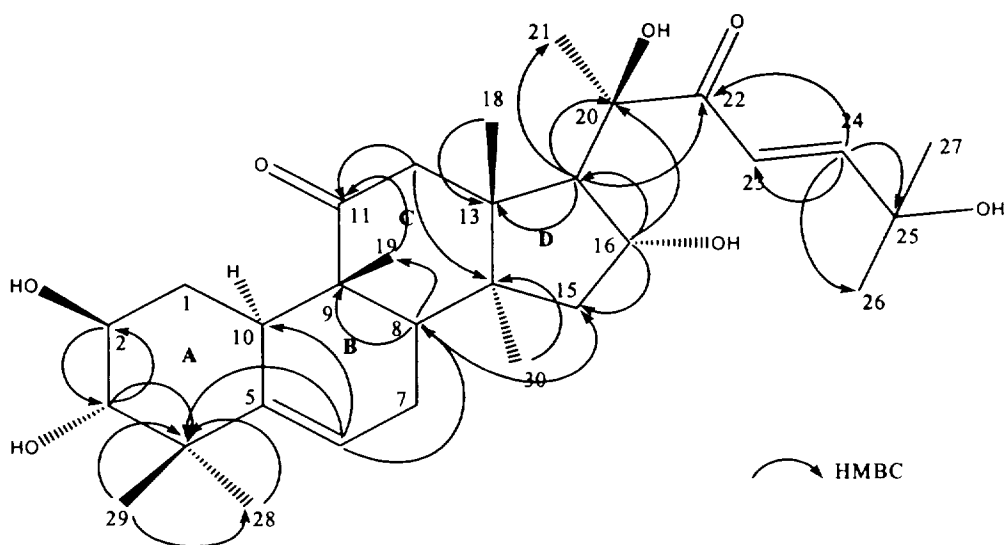


그림 4. 화합물 1의 중요한 HMBC 상호관계.

예상되었던 구조를 문헌과² 비교한 결과 cucurbitacin F임을 확인하였다. Triterpene 물질인 cucurbitacin F는 *Physocarpus opulifolius* (rosaceae)로부터 분리되어 Ecdysteroid에 대한 길항작용에 의한 살충제로써의 개발 가능성이 보고된 바 있다.^{2a}

결 론

본 연구에서는 제주산 담팔수의 가지로부터 cucurbitacin F를 분리하여 1D, 2D NMR 기법을 이용하여 확인하였다.

사 사

본 연구는 산업자원부의 지역산업공동개발

사업의 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드린다.

참고문헌

1. Tanaka, T.; Nonaka, G-i.; Nishioka, I. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* **1986**, 369.
2. (a) Sarker, S. D.; Whiting, P.; Šik, V.; Dinan, L. *Phytochemistry.* **1999**, *50*, 1123. (b) Fang, X.; Phoebe Jr. C. H.; Pezzuto, J. M.; Fong, H. H. S.; Farnsworth, N. R. *J. Nat. Prod.* **1984**, *47*, 988.

**Isolation and Identification of Cucurbitacin F from the Branch of
Elaeocarpus Sylvestris var. *Ellipticus* Collected in Jeju**

Lee Nam Ho, Baik Jong Seok, Oh Tae Heon, Kim Jung Mi

Department of Chemistry and Research Institute of Basic Sciences,

Cheju National University, Jeju, 690-756, Korea

Abstract

Cucurbitacin F was isolated from the branch of *Elaeocarpus sylvestris* var. *ellipticus* collected in jeju. The structure of cucurbitacin F was determined by NMR technique.