

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КОРЫ ДУБА ОБЫКНОВЕННОГО-ЧЕРЕШЧАТОГО  
(*Quercus robur L*; семейство буковые – *Fagaceae*)

В.В. ПЛАТОНОВ\*, А.А. ХАДАРЦЕВ\*\*, Г.Т. СУХИХ\*\*\*, В.А. ДУНАЕВ\*\*, Д.А. МЕЛЯКОВА\*

\* ООО «Террапроминвест», ул. Перекопская, д.56, Тула, 300045, Россия

\*\* ФГБОУ ВПО «Тульский государственный университет», медицинский институт,  
ул. Болдина, д.128, г. Тула, 300028, Россия

\*\*\* ФГБУ Национальный медицинский исследовательский центр акушерства, гинекологии  
и перинатологии им. В.И.Кулакова, ул. Опарина, д.4, Москва, 117513, Россия

**Аннотация.** Впервые выполнено хромато-масс-спектрометрическое исследование химического состава спиртового экстракта коры дуба обыкновенного-черешчатого. В составе последнего идентифицировано 60 соединений, для которых установлены структурные формулы, количественное содержание, рассчитан структурно-групповой состав экстракта. Особенностью экстракта является высокое содержание стероидов, фенолов, спиртов, что составляет соответственно 74.0; 8.3 и 8.1 (масс. % от экстракта). Основу стероидов определяют *Friedelan-3-one* (20.52); *Dammarane-3,12,25-triol*, *20,24-epoxy*; *3-(hydrogenpropane-dioate)*, (3.α; 12.β; 24.R)-(7,11), *Stigmast-4-en-3-one* (5,33), *Humulane-1.6-guen-3-ol* (4.29), *Betulin*-(3.87), (масс. % от экстракта).

**Ключевые слова:** химический состав коры дуба, хромато-масс-спектрометрии, электронная ионизация.

CHROMATO-MASS SPECTROMETRY OF THE COMMON (EUROPEAN)  
OAK BARK (*Quercus robur L*; *Fagaceae*)

V.V. PLATONOV\*, A.A. KHADARTSEV\*\*, G.T. SUKHICH\*\*\*, V.A. DUNAIEV\*\*, D.A. MELYAKOVA\*

\* Terraprominvest LLC, Perekopskaya Str., 5b, Tula, 300045, Russia

\*\* Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "Tula State University",  
Medical Institute, Boldin Str., 128, Tula, 300028, Russia

\*\*\* Federal State Budgetary Institution "Kulakov National Medical Research Center for Obstetrics, Gynecology  
and Perinatology", Oparin Str., 4, Moscow, 117513, Russia

**Abstract.** For the first time, chromat-mass spectrometric study of the chemical composition of the alcohol extract of common oak bark was carried out. As part of the latter, 60 compounds have been identified, for which structural formulas have been established, the quantitative content, the structural group composition of the extract has been calculated. Feature of the extract is a high content of sterols, phenols, alcohols, which is respectively 74.0; 8.3 and 8.1 (wt.% of the extract). The basis of sterols is determined *Friedelan-3-one* (20.52); *Dammarane-3, 12, 25-triol*, *20, 24-epoxy*; *3-(hydrogenpropane-dioate)*, (3.α; 12.β; 24.R)-(7,11), *Stigmast-4-en-3-one* (5,33), *Humulane-1.6-guen-3-ol* (4.29), *Betulin*-(3.87), (wt.% of the extract).

**Key words:** chemical composition of oak bark, chromat-mass spectrometry, electron ionization.

**Введение.** Согласно литературным источникам [1-10] химический состав коры дуба определяется содержанием дубильных веществ пирогалловой группы (до 20%), эллаговой и галловой кислот (до 1.62%), пектина (6%), флавофена, флавоноидов: кверцетин, лейкоцианидины, цианидины; тритерпеноиды, катехины (димеры и тримеры), а также фенолы: резорцин, пирогаллол; пентозаны, до 14% сахара, слизь, крахмал, леулин, белковые вещества.

Препараты дуба оказывают вяжущее, противовоспалительное и кровоостанавливающее действие. В народной медицине применяют в качестве вяжущего и противовоспалительного средства при поносе, энтероколите, гастрите, кровотечениях из пищеварительного тракта, женских заболеваний, отравлениях солями тяжелых металлов, грибами, полосканий гнойников, растираний при обморожениях [1-10].

**Цель исследования** – детализация структурной организации соединений спиртового экстракта коры дуба, определению структурно-группового состава последнего с привлечением хромато-масс-спектрометрии для научно-обоснованного объяснения физиологического действия препаратов на основе коры дуба.

**Объекты и методы исследования.** Производитель исходного сырья (коры дуба) АО «Красногорск-склексредства» 143444, Россия, Московская обл., г. Красногорск.

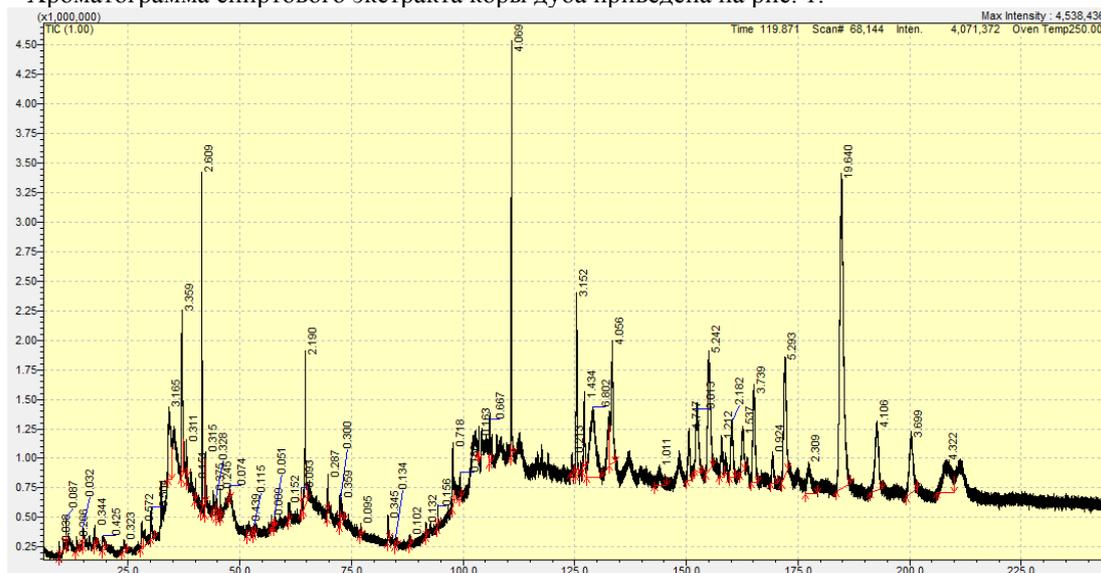
Экстракция коры дуба осуществлялась в аппарате Сосклета в присутствии этанола с массовой долей 97%; массовом соотношении сырья: растворитель – 1:10. Процесс экстракции заканчивался при дос-

тижении постоянного значения коэффициента преломления, равного исходному значению. Спирт отгонялся в вакуумном роторном испарителе *RE-52AA Rotary Evaporator*, остаток отгонки взвешивался и подвергался хромато-масс-спектрометрии, условия которой были следующими: газовый хроматограф *GC-2010*, соединенный с тройным квадрупольным масс-спектрометром *GCMS-TQ-8030* под управлением программного обеспечения (ПО) *GCMS Solution 4.11*.

Идентификация и количественное определение содержания соединений осуществлялись при следующих условиях хроматографирования: ввод пробы с делением потока (1:10), колонка *ZB-5MS* (30м×0.25 мм×0.25 мкм), температура инжектора 280°C, газ-носитель – гелий, скорость газа через колонку 29 мл/мин.

Регистрация аналитических сигналов проводилась при следующих параметрах масс-спектрометра: температура переходной линии и источника ионов 280 и 250°C, соответственно, электронная ионизация (ЭИ), диапазон регистрируемых масс от 50 до 500 Да.

Хроматограмма спиртового экстракта коры дуба приведена на рис. 1.



19	47.669	0.08	<i>Inositol, 1-deoxy-</i>
20	52.058	0.46	<i>(E)-4-(3-Hydroxyprop-1-en-1-yl)-2-methoxyphenol</i>
21	53.096	0.12	<i>Desaspidinol</i>
22	57.065	0.09	<i>Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-</i>
23	57.715	0.05	<i>Neophytadiene</i>
24	60.786	0.16	<i>Eudesma-5,11(13)-dien-8,12-olide</i>
25	63.764	0.10	<i>Dibutyl phthalate</i>
26	64.651	2.29	<i>n-Hexadecanoic acid</i>
27	69.683	0.30	<i>9-Nonadecene</i>
28	72.410	0.31	<i>Linoalaidic acid</i>
29	72.763	0.37	<i>9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-</i>
30	77.177	0.10	<i>4,4-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-enylidene)-2-methylenebicyclo[4.1.0]heptane</i>
31	83.194	0.36	<i>Trifluoroacetic acid, n-tridecyl ester</i>
32	85.022	0.14	<i>cis,cis-7,10,-Hexadecadienal</i>
33	88.117	0.11	<i>4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide</i>
34	91.670	0.14	<i>Hexanedioic acid, mono(2-ethylhexyl)ester</i>
35	94.328	0.16	<i>(Z)6-Pentadecen-1-ol</i>
36	97.723	0.75	<i>9-Tricosene, (Z)-</i>
37	99.419	0.19	<i>Ethanol, 2-(9-octadecenyl)-, (Z)-</i>
38	103.477	0.17	<i>Cyclododecanol</i>
39	105.968	0.70	<i>Behenic alcohol</i>
40	110.848	4.25	<i>6,10,14,18,22-Tetracosapentaen-2-ol, 3-bromo-2,6,10,15,19,23-hexamethyl-, (all-E)-</i>
41	124.370	0.22	<i>Cholest-5-en-3-ol (3.beta.)-, carbonochloridate</i>
42	125.447	3.29	<i>Cholesta-4,6-dien-3-ol, (3.beta.)-</i>
43	127.157	1.50	<i>Cholest-5-en-3-ol (3.beta.)-, carbonochloridate</i>
44	129.177	7.11	<i>Dammarane-3,12,25-triol, 20,24-epoxy-, 3-(hydrogen propanedioate), (3.alpha.,12.beta.,24R)-</i>
45	133.406	4.24	<i>dl-.alpha.-Tocopherol</i>
46	143.921	1.06	<i>9,19-Cyclolanostan-3-ol, acetate, (3.beta.)-</i>
47	150.597	1.83	<i>24-Norursa-3,12-diene</i>
48	152.318	3.15	<i>.gamma.-Sitosterol</i>
49	154.983	5.48	<i>Lup-20(29)-en-3-ol, acetate, (3.beta.)-</i>
50	157.917	1.27	<i>Trichothec-9-en-8-one, 12,13-epoxy-4-hydroxy-, (4.beta.)-</i>
51	160.254	2.28	<i>6.beta.Bicyclo[4.3.0]nonane, 5.beta.-iodomethyl-1.beta.-isopropenyl-4.alpha.,5.alpha.-dimethyl-,</i>
52	162.592	1.61	<i>3-O-Acetyl-6-methoxy-cycloartenol</i>
53	165.147	3.91	<i>Cholesta-3,5-dien-7-one</i>
54	169.358	0.97	<i>2-[4-methyl-6-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl]cyclohex-1-en-1-carboxaldehyde</i>
55	172.108	5.53	<i>Stigmast-4-en-3-one</i>
56	177.454	2.41	<i>Medroxyprogesterone acetate</i>
57	184.809	20.52	<i>Friedelan-3-one</i>
58	192.670	4.29	<i>Humulane-1,6-dien-3-ol</i>
59	200.331	3.87	<i>Betulin</i>
60	208.191	4.32	<i>30-Norlupan-28-oic acid, 3-hydroxy-21-methoxy-20-oxo-, methyl ester, (3.beta.)-</i>

Сведения табл.1 были использованы для расчета структурно-группового состава экстракта: стеринны – 74,0, фенолы – 8.4; спирты – 8.1; углеводороды – 3.4; кетоны – 0.5; альдегиды – 1.5; карбоновые кислоты – 3.0; эфиры – 0.8 (масс. % от экстракта).

Основу стериннов составляют: *Friedelan-3-one* – (20.52); *Dammarane-3,12,25-triol, 20,24-epoxy, 3-(hydrogen propanedioate), (3.α; 12.β; 24.R)* – (7,11), *Stigmast-4-en-3-one* – (5,33), *Humulane-1.6-guen-3-ol* – (4.29), *30-Norlupan-28-oic acid, 3-hydroxy-21-methoxy-20-oxo-, methyl ester,(3.β)*-(4,32), *Betulin*-(3.87); *Cholesta-3,5-dien-7-one*-(3.91); *dl-α-Tocopherol*-4,24; *γ-Sitosterol*-(3.15) (масс. % от экстракта).

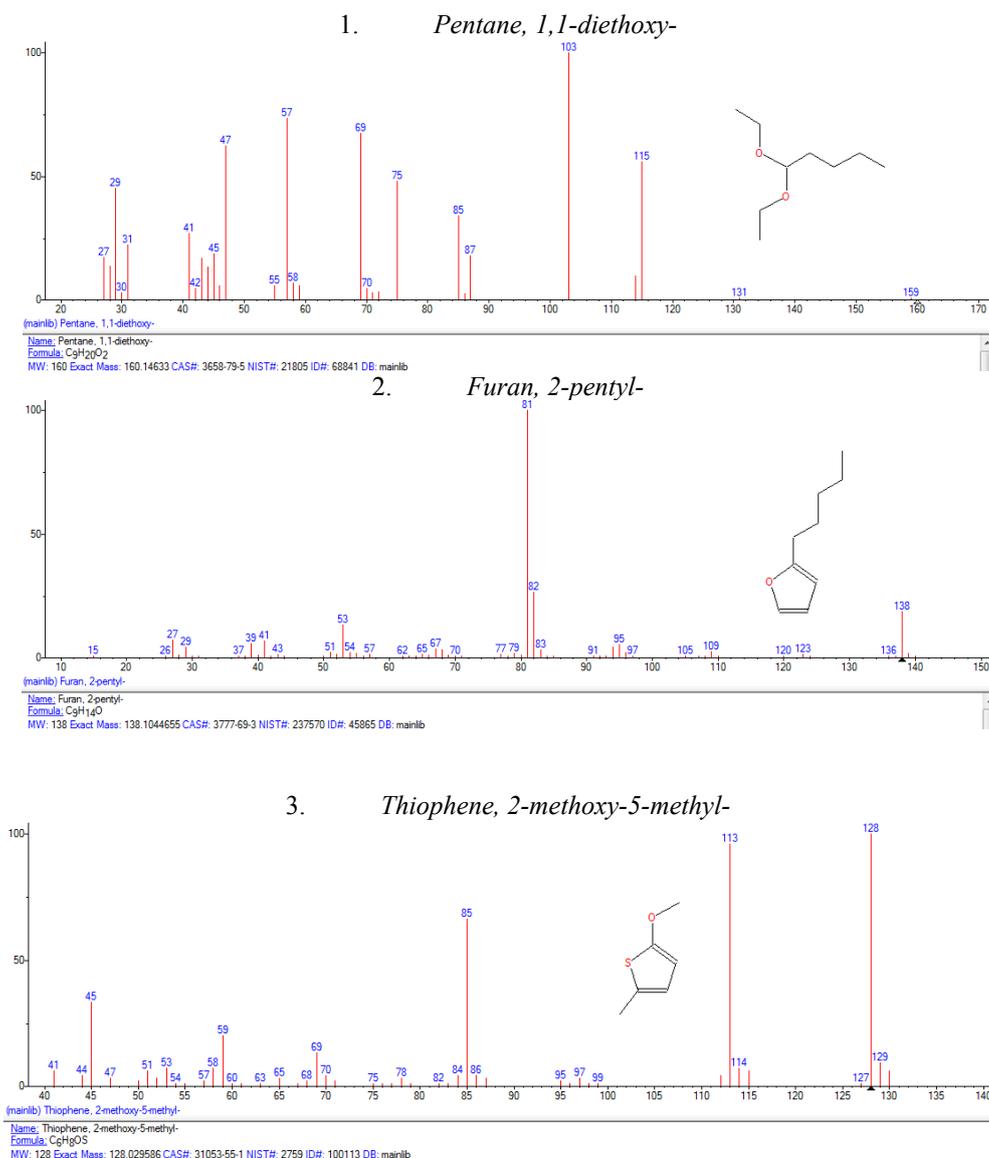
Среди фенолов доминируют: 1,2,3-*Benzenetriol*-(3.31) и *Asarone*-(2.73); 2-*Methoxy-4-vinylphenol*-(0.60) и 2,6-*gimethoxy Phenol*-(0.53) (масс. % от экстракта).

Химический состав спиртового экстракта коры дуба, обогащенный широким набором стероидных соединений, фенолов, спиртов типа 6, 10, 14, 18, 22– *Tetracosapentaen-2-ol*, 3-*bromo-2,6,10,15,19,23-hexamethyl-*, (*all-E*), 3-*O-Acetyl-6-methoxy-cycloartenol*, *Behenic alcohol*; альдегидами, углеводородами, эфирами фтор-, бром- и иодопроизводными карбоновых кислот вполне согласуется с особенностями физиологического действия препарата, которое более расширено с учетом вновь идентифицированных компонентов.

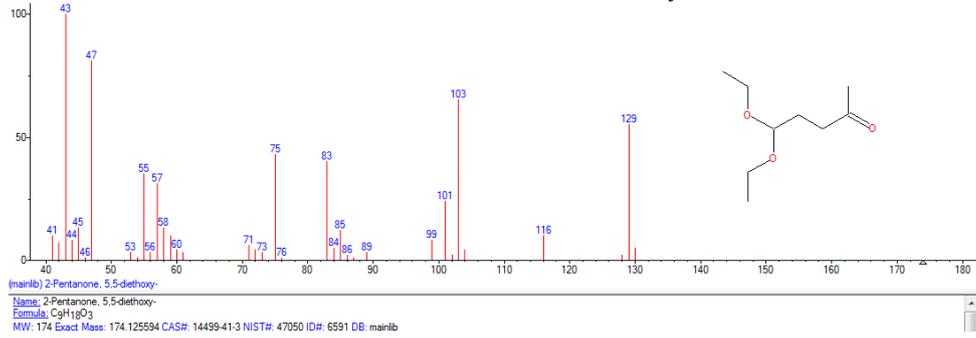
Стероидные соединения, гликозиды, производные циклопентанпергидрофенантрена, обнаруженные в доминирующем количестве, оказывают кардиотоническое; фенолы – бактерицидное, адаптогенное и иммуностимулирующее действие.

Результаты данного исследования показали целесообразность детализации химического состава коры дуба, что позволяет выявить взаимосвязь состава и особенно структуры соединений с направленностью физиологического действия препаратов на основе коры дуба.

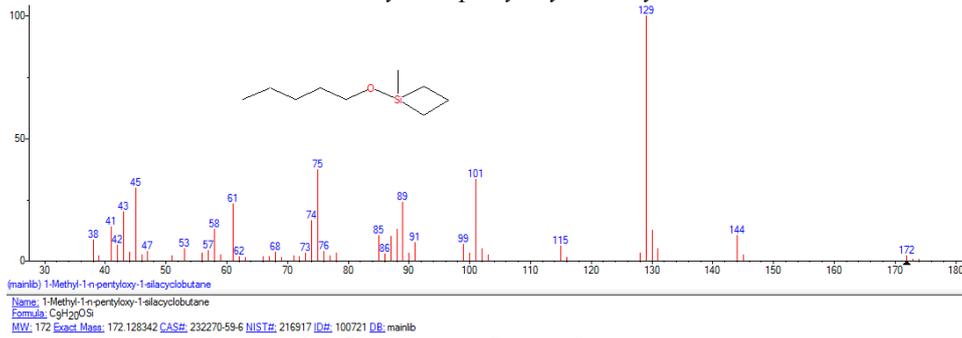
Структуры идентифицированных соединений приведены на рис. 2.



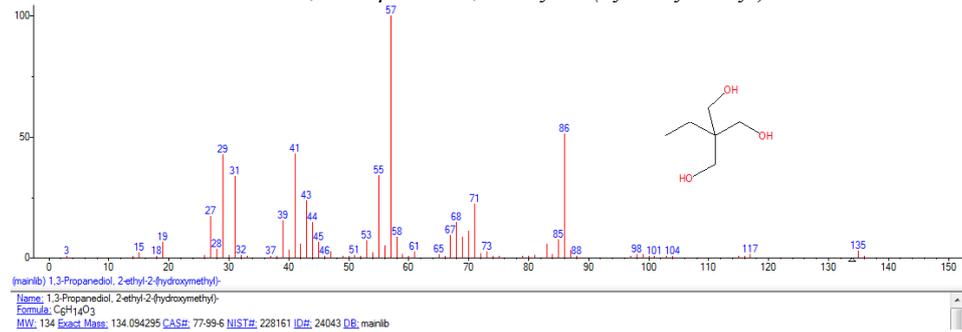
4. 2-Pentanone, 5,5-diethoxy-



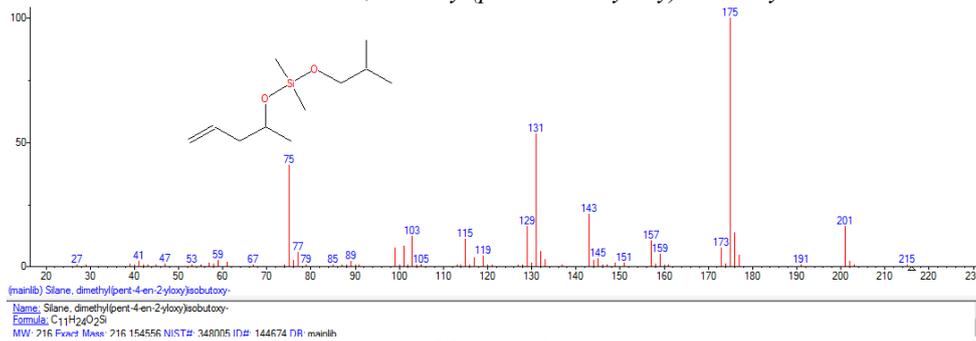
5. 1-Methyl-1-n-pentyloxy-1-silacyclobutane



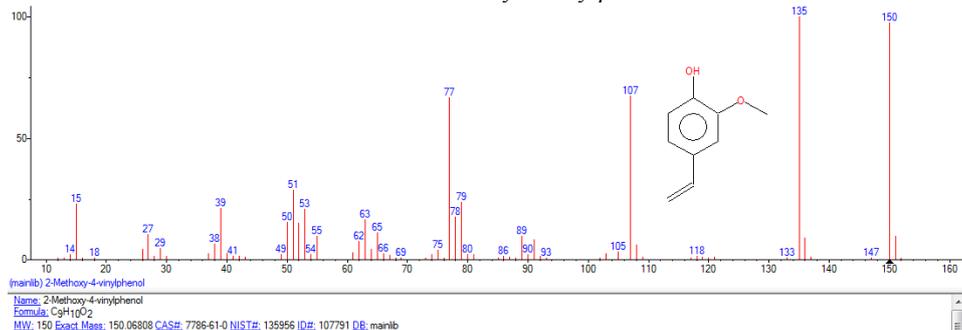
6. 1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-



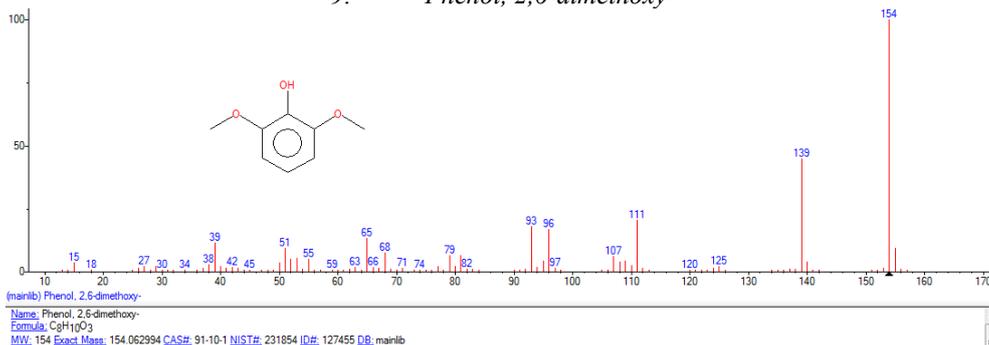
7. Silane, dimethyl(pent-4-en-2-yloxy)isobutoxy-



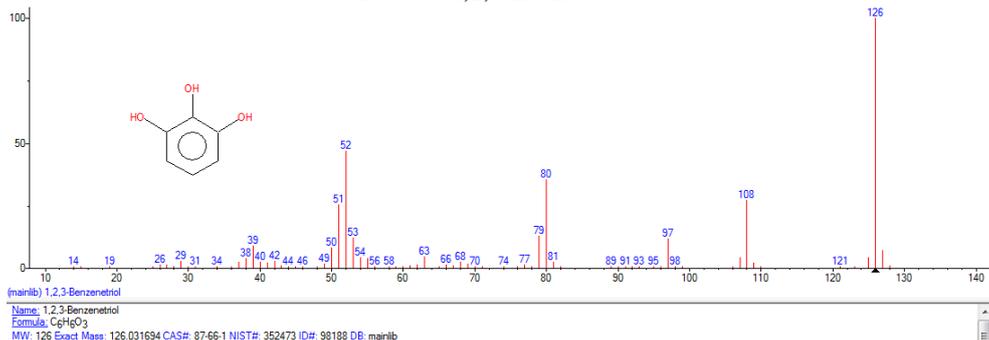
8. 2-Methoxy-4-vinylphenol



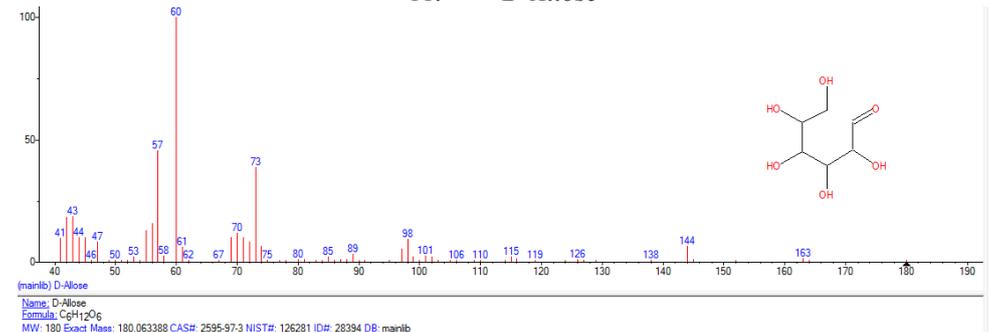
9. Phenol, 2,6-dimethoxy-



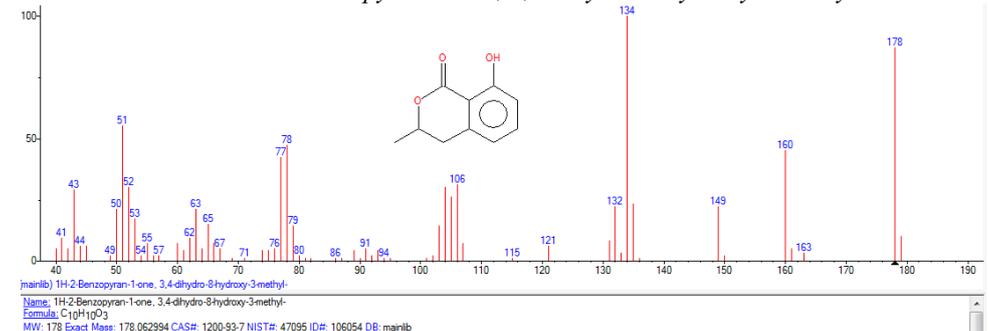
10. 1,2,3-Benzenetriol



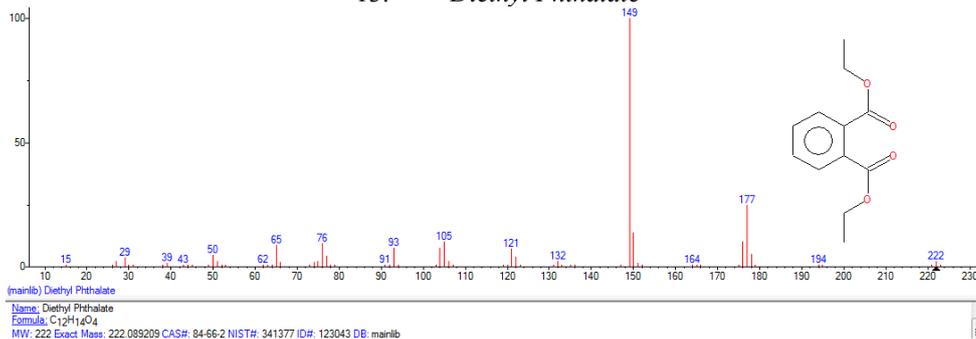
11. D-Allose



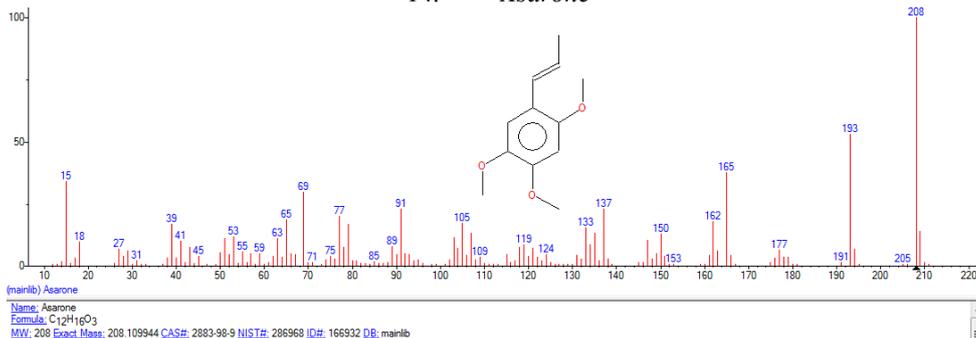
12. 1H-2-Benzopyran-1-one, 3,4-dihydro-8-hydroxy-3-methyl-



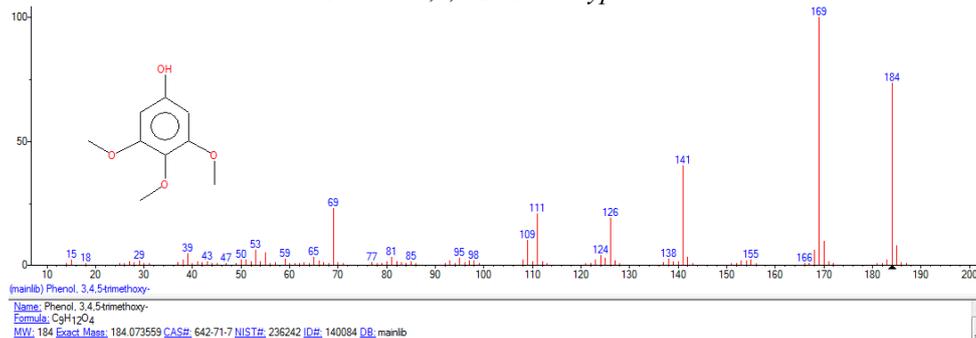
13. *Diethyl Phthalate*



14. *Asarone*

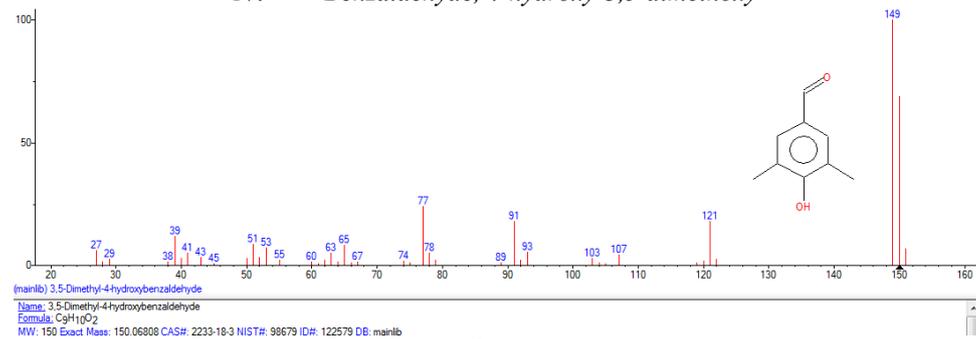


15. *3,4,5-Trimethoxyphenol*

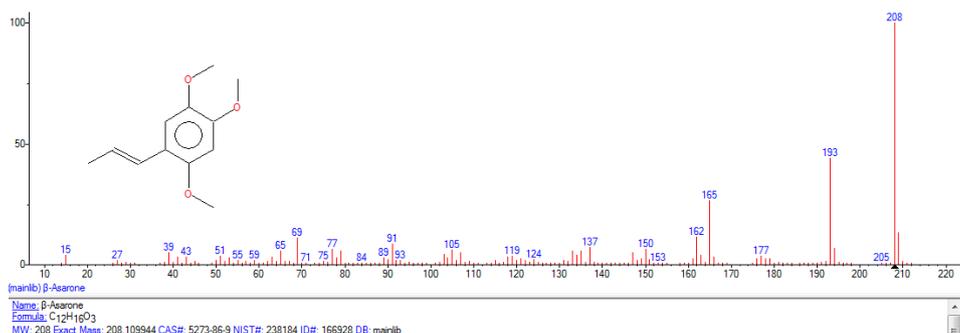


16. *Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-*

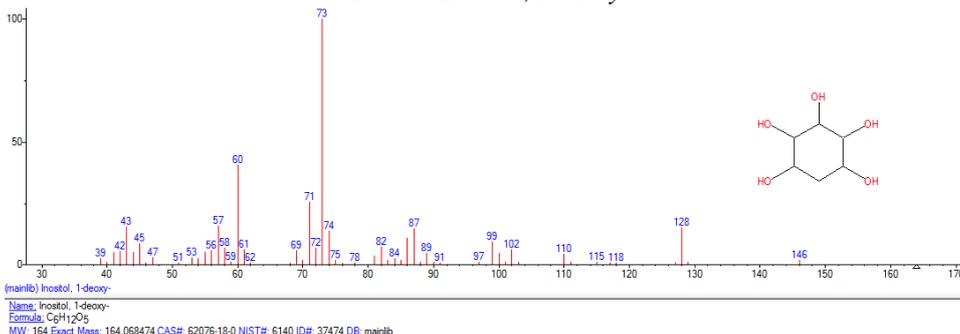
17. *Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-*



18. *.beta.-Asarone*

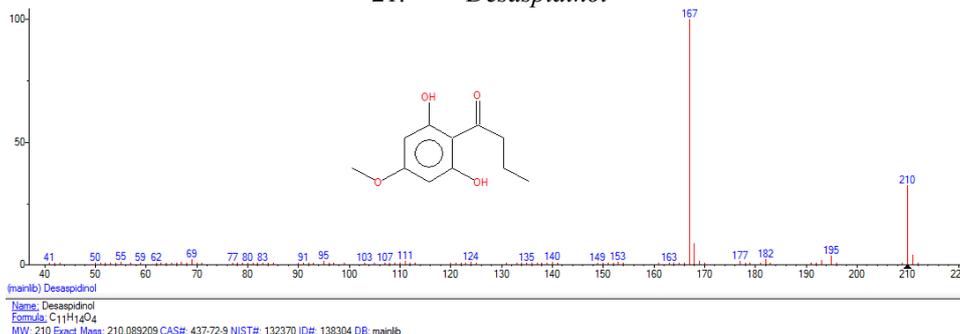


19. *Inositol, 1-deoxy-*

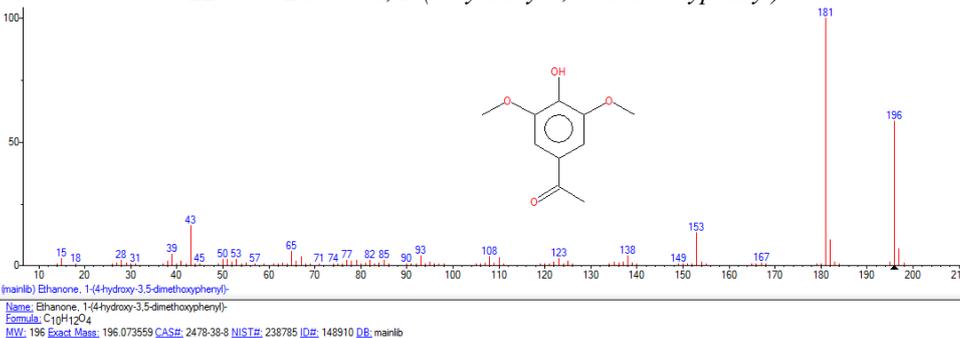


20. *(E)-4-(3-Hydroxyprop-1-en-1-yl)-2-methoxyphenol*

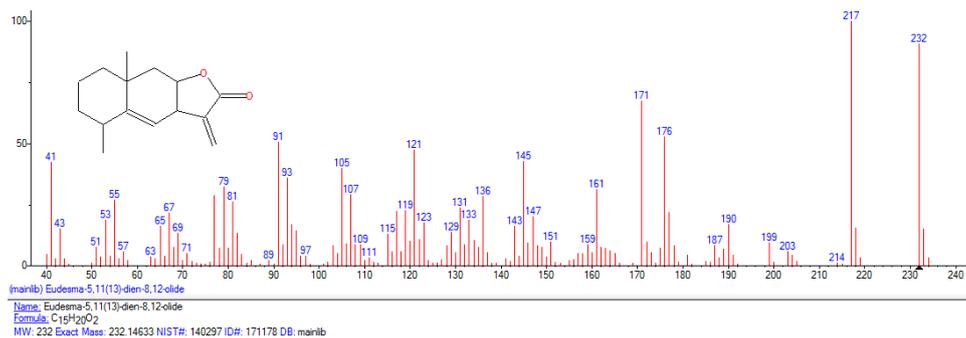
21. *Desaspidinol*



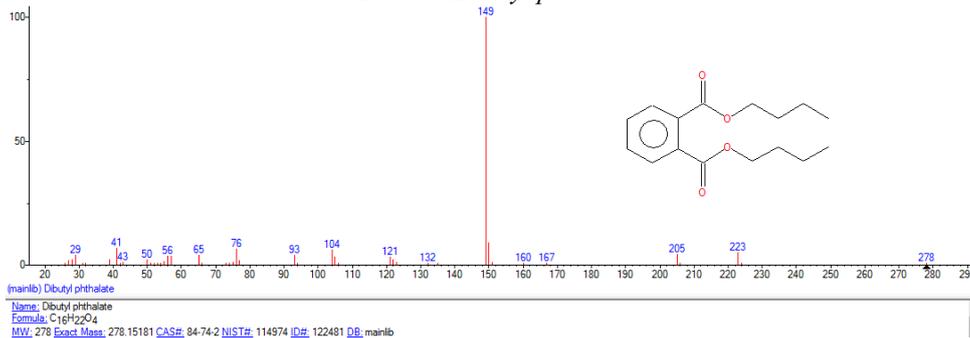
22. *Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-*



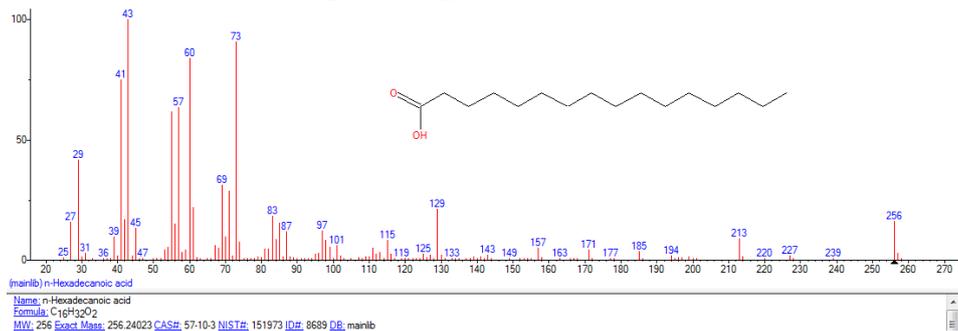
23. *Eudesma-5,11(13)-dien-8,12-olide*



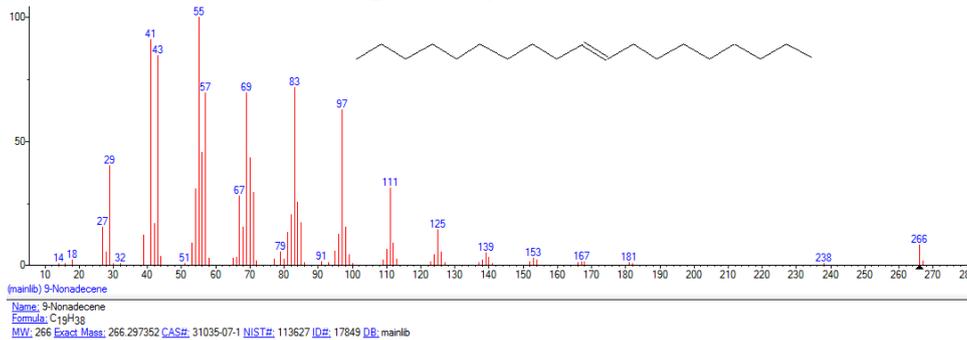
24. *Dibutyl phthalate*



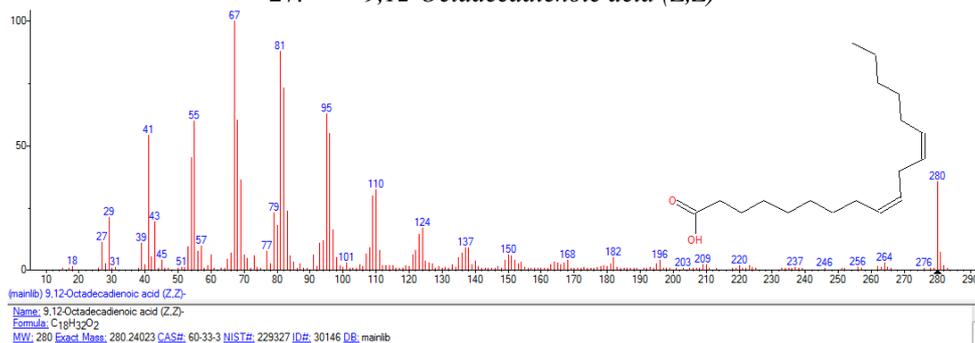
25. *n-Hexadecanoic acid*



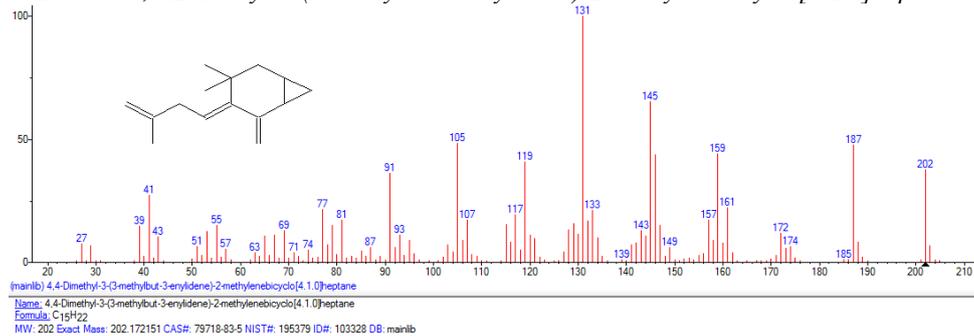
26. *9-Nonadecene*



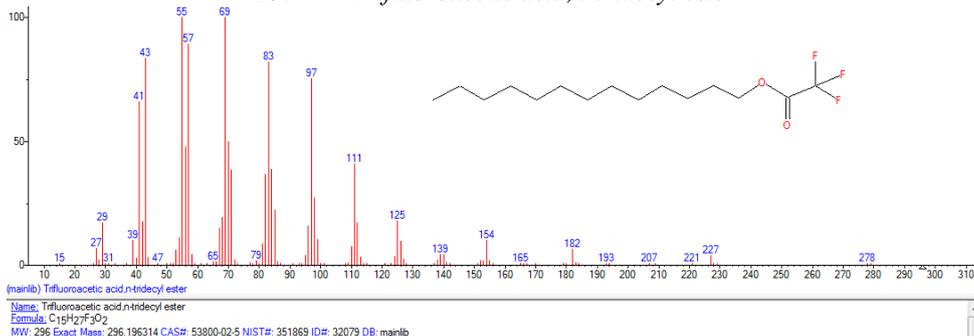
27. 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-



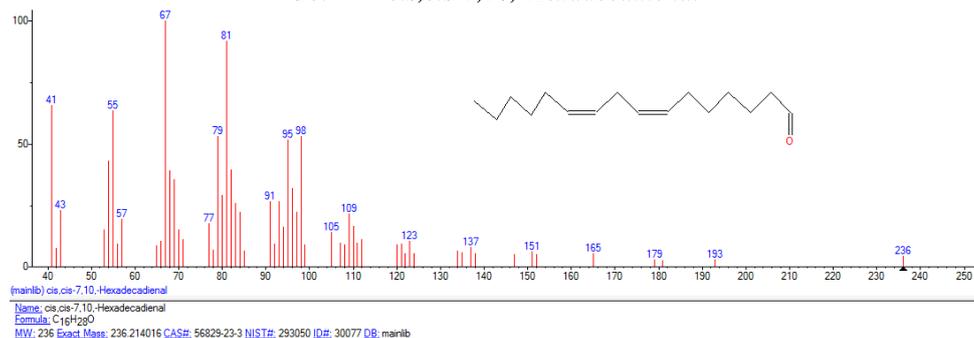
28. 4,4-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-enylidene)-2-methylenebicyclo[4.1.0]heptane



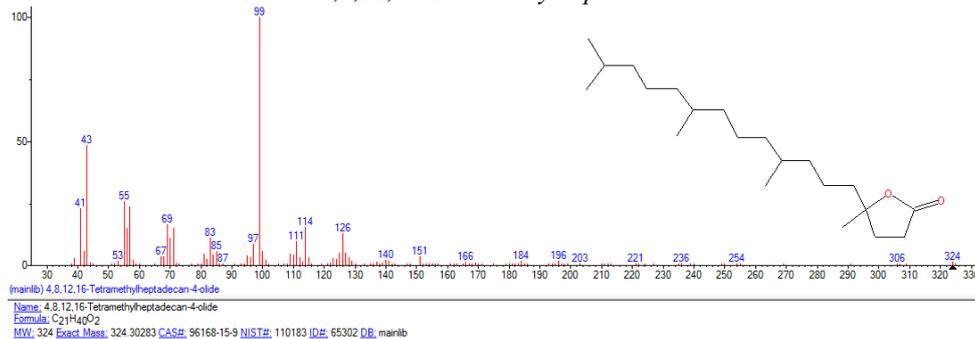
29. Trifluoroacetic acid, n-tridecyl ester



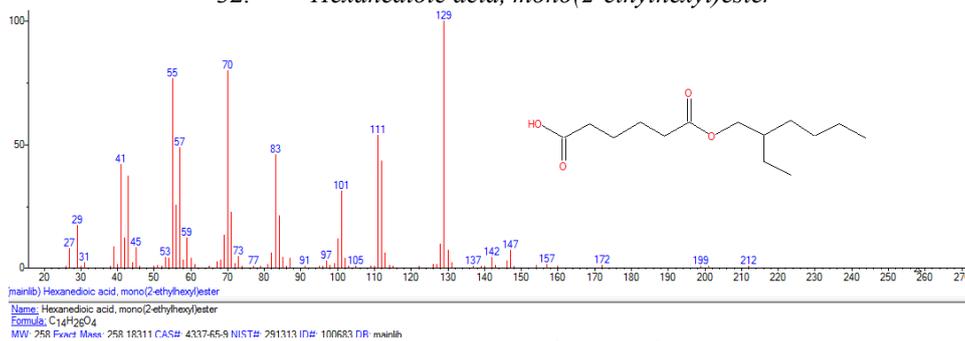
30. cis,cis-7,10,-Hexadecadienal



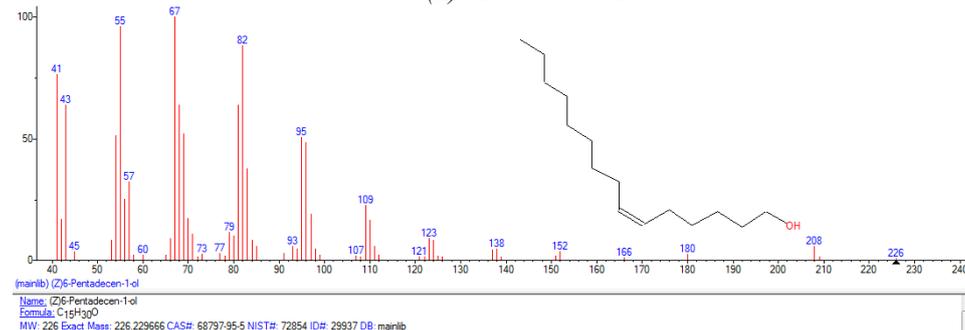
31. 4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide



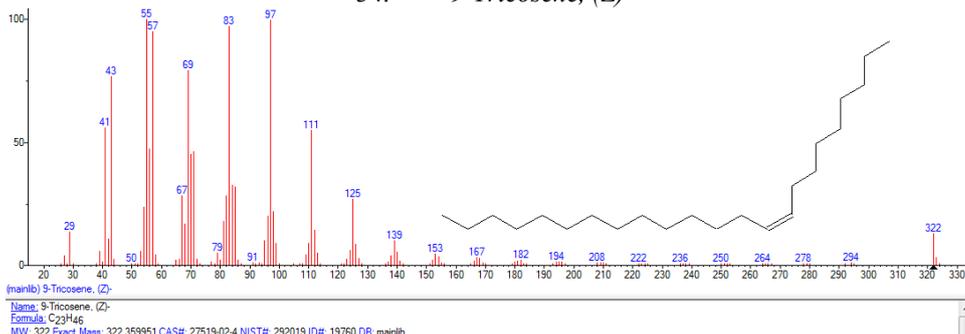
32. *Hexanedioic acid, mono(2-ethylhexyl)ester*



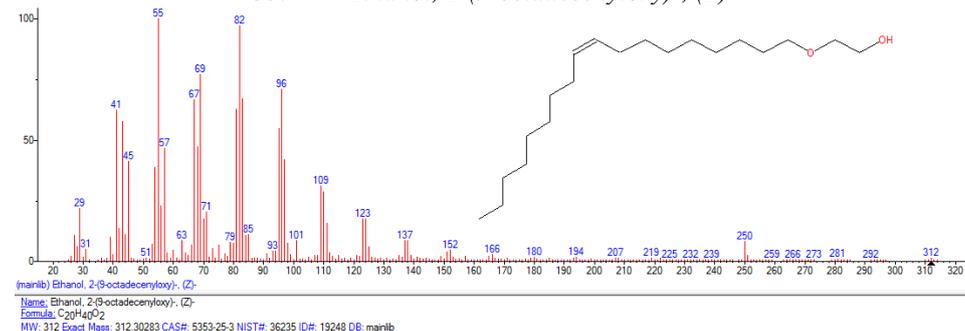
33. *(Z)-6-Pentadecen-1-ol*



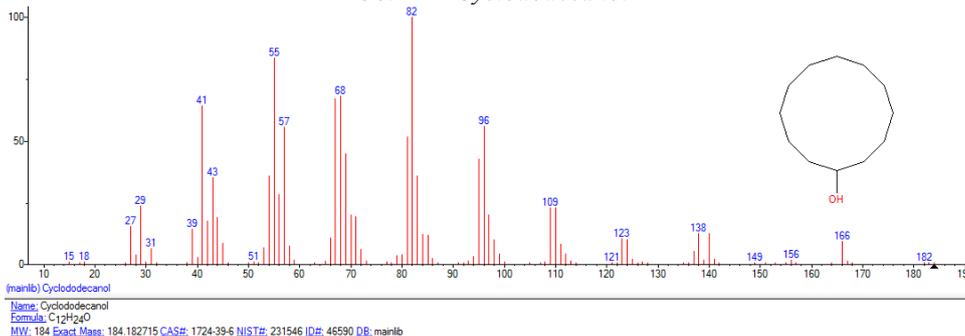
34. *9-Tricosene, (Z)-*



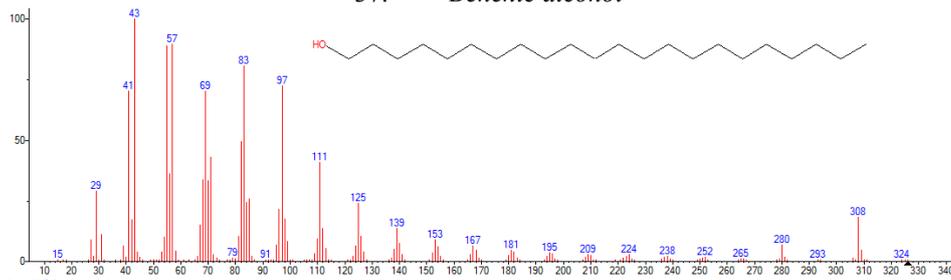
35. *Ethanol, 2-(9-octadecenyloxy)-, (Z)-*



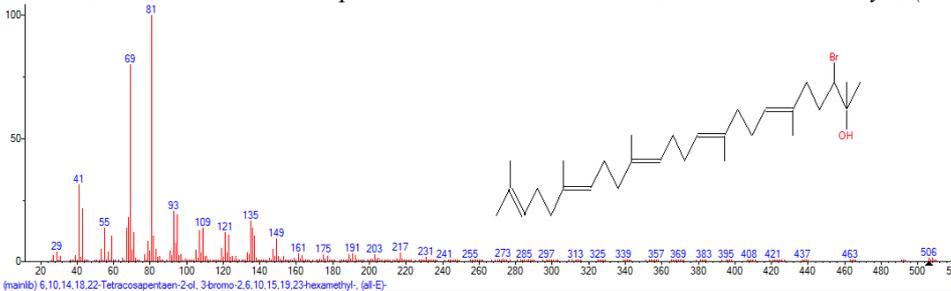
36. *Cyclododecanol*



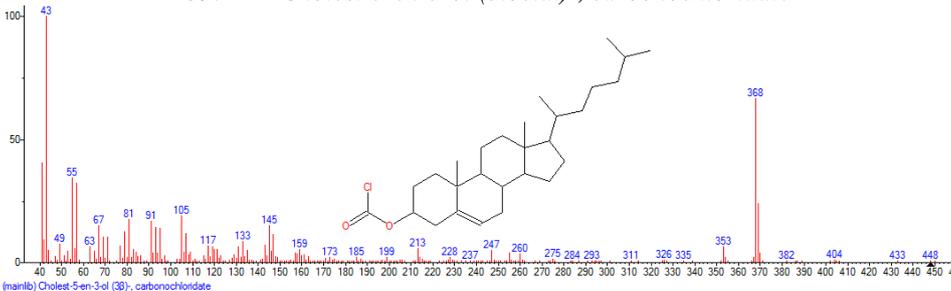
37. Behenic alcohol



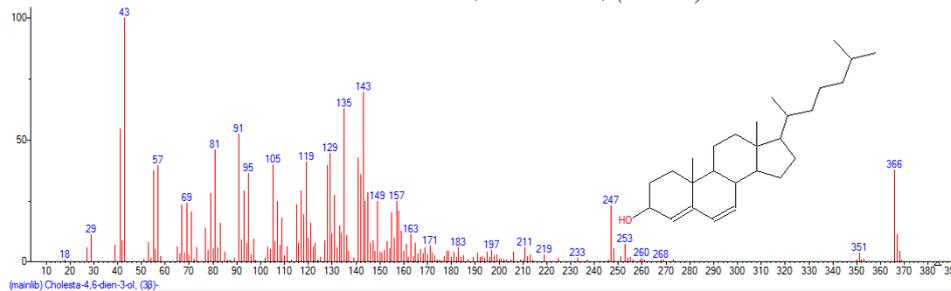
38. 6,10,14,18,22-Tetracosapentaen-2-ol, 3-bromo-2,6,10,15,19,23-hexamethyl-, (all-E)-



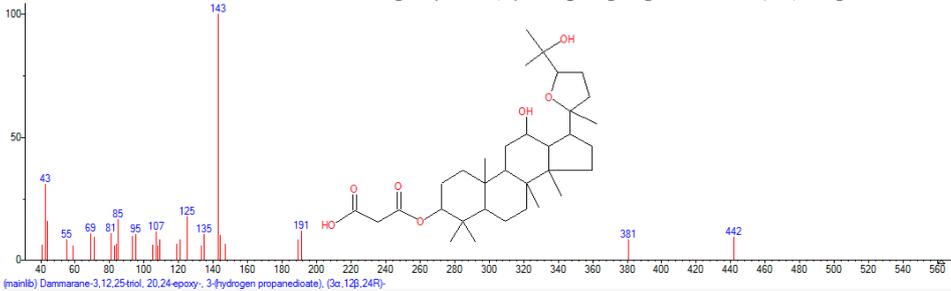
39. Cholest-5-en-3-ol (3.beta.)-, carbonochloridate



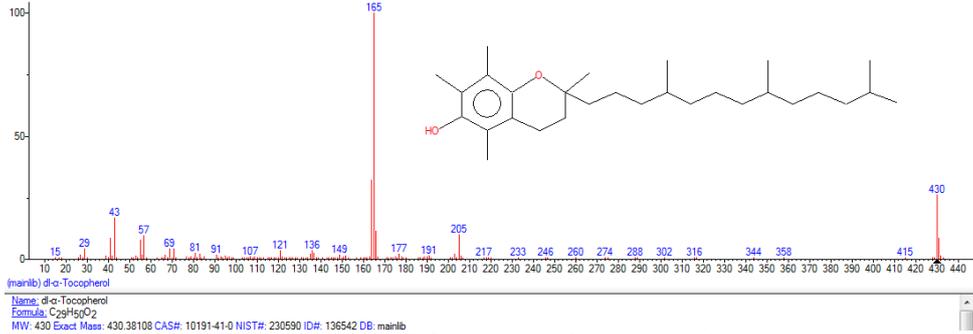
40. Cholesta-4,6-dien-3-ol, (3.beta.)-



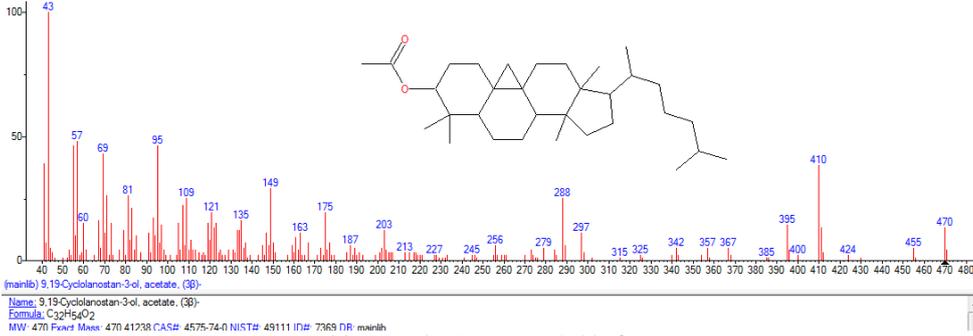
41. Dammarane-3,12,25-triol, 20,24-epoxy-, 3-(hydrogen propanedioate), (3.alpha.,12.beta.,24R)-



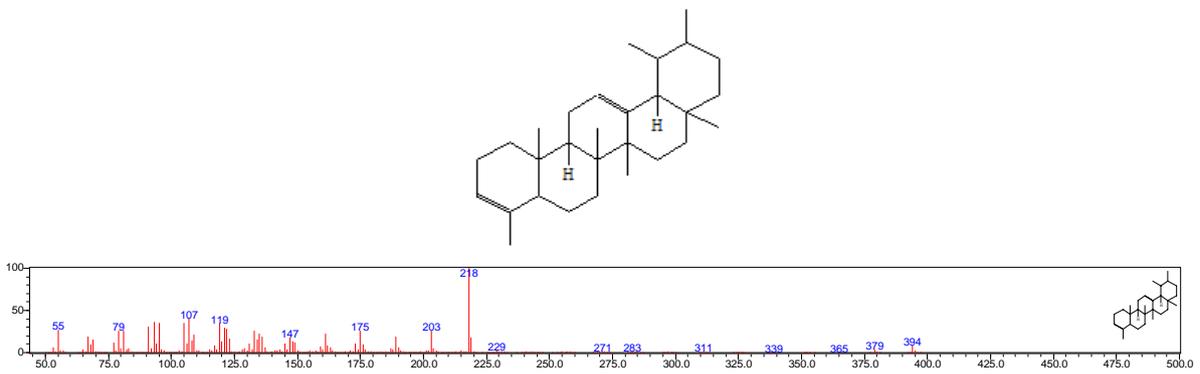
42. *dl*- $\alpha$ -Tocopherol



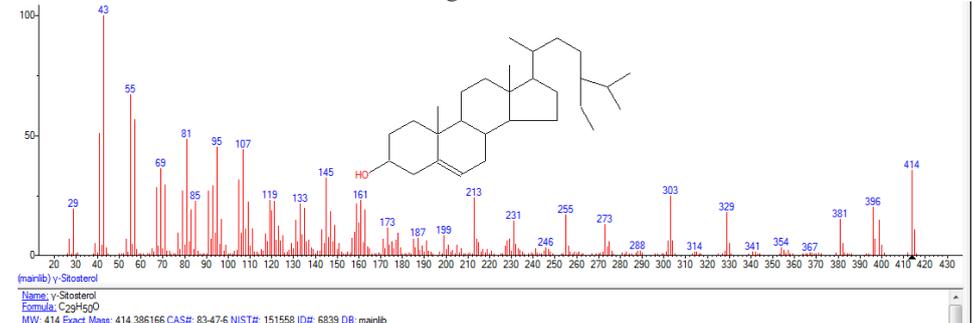
43. 9,19-Cyclolanostan-3-ol, acetate, (3 $\beta$ .)-



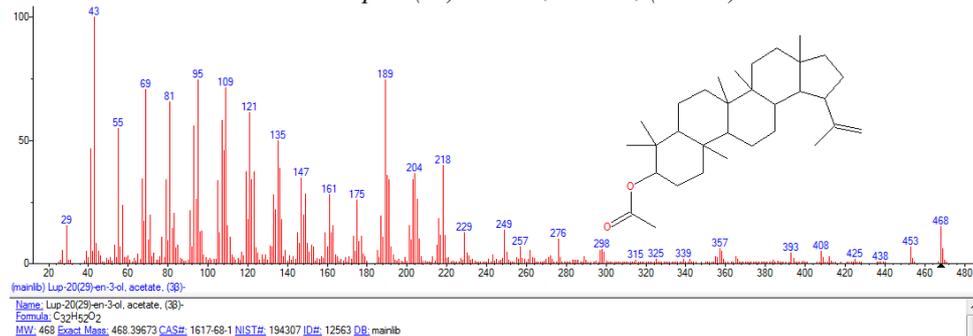
44. 24-Norursa-3,12-diene



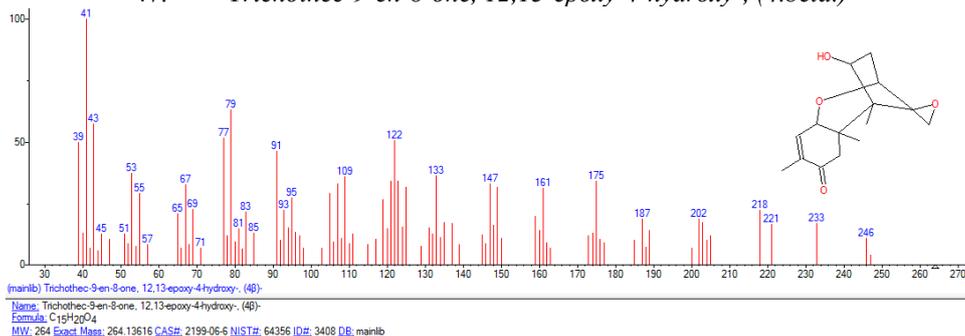
45.  $\gamma$ -Sitosterol



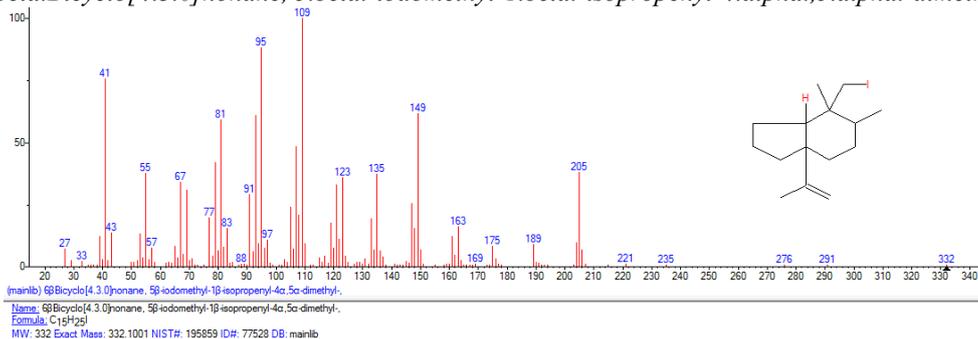
46. Lup-20(29)-en-3-ol, acetate, (3 $\beta$ .)-



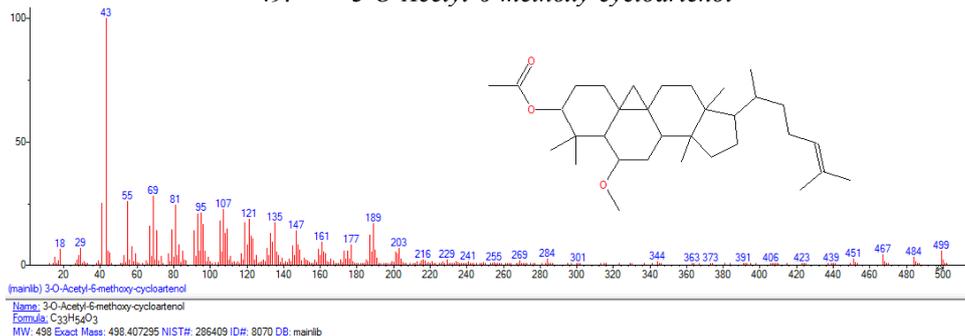
47. *Trichothec-9-en-8-one, 12,13-epoxy-4-hydroxy-, (4.β.)-*



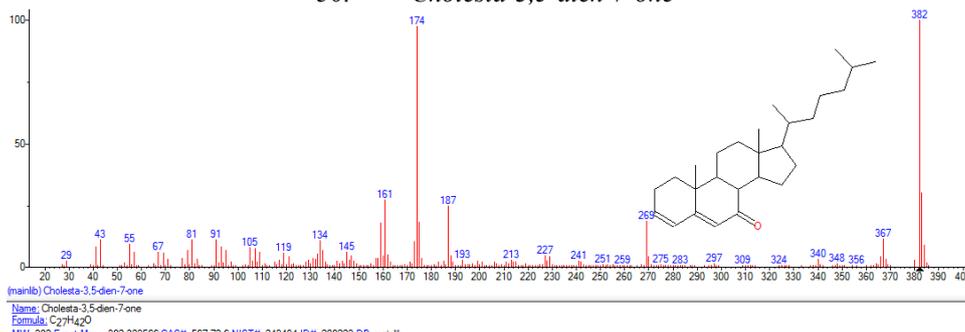
48. *6.β.Bicyclo[4.3.0]nonane, 5.β.-iodomethyl-1.β.-isopropenyl-4.α.,5.α.-dimethyl-, 6.β.Bicyclo[4.3.0]nonane, 5.β.-iodomethyl-1.β.-isopropenyl-4.α.,5.α.-dimethyl-,*



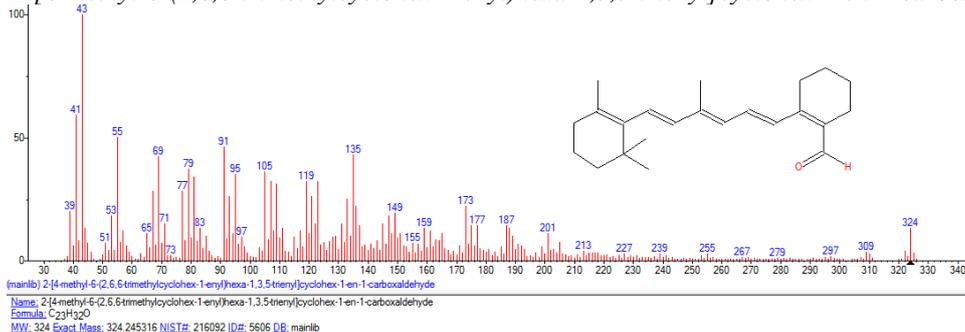
49. *3-O-Acetyl-6-methoxy-cycloartenol*



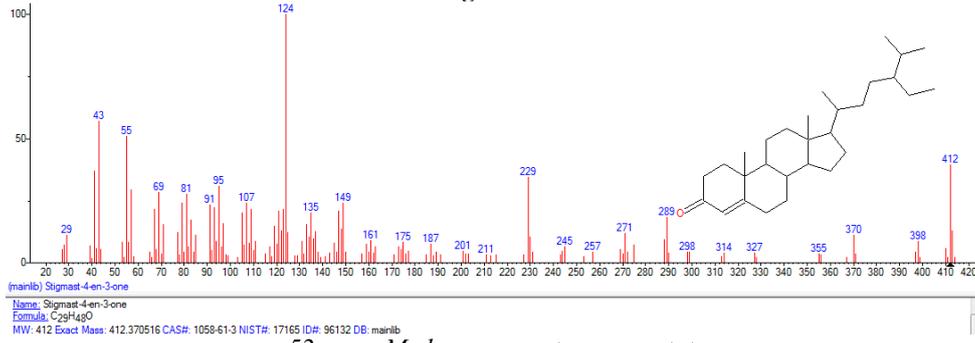
50. *Cholesta-3,5-dien-7-one*



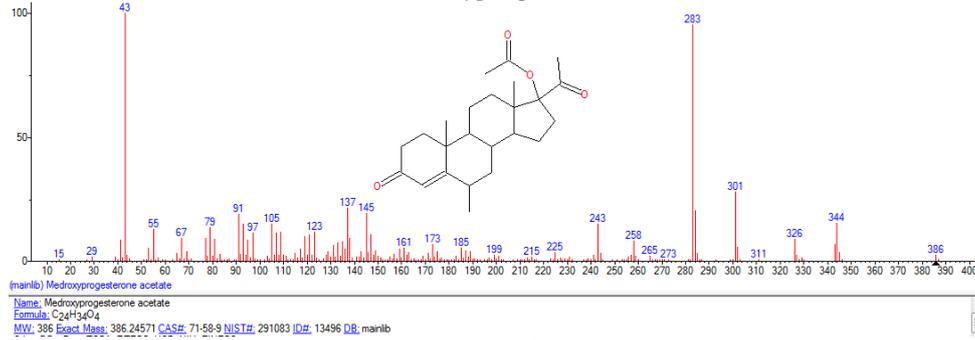
51. *2-[4-methyl-6-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl]cyclohex-1-en-1-carboxaldehyde*



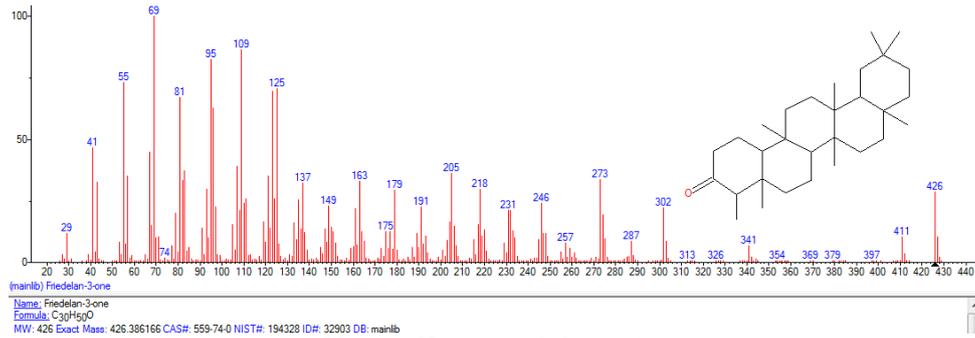
52. *Stigmast-4-en-3-one*



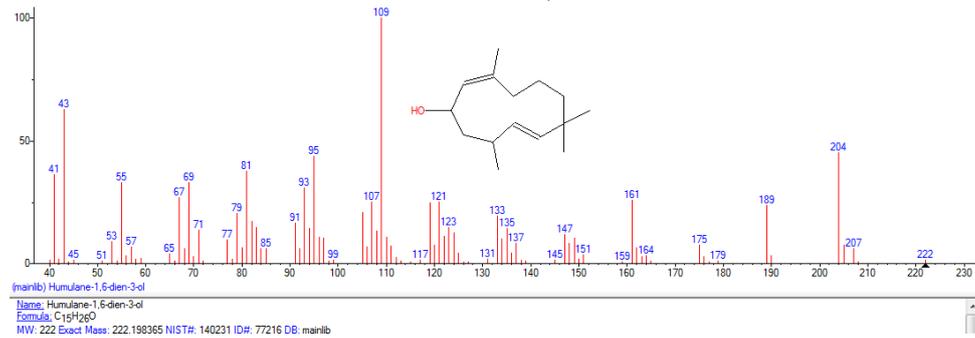
53. *Medroxyprogesterone acetate*



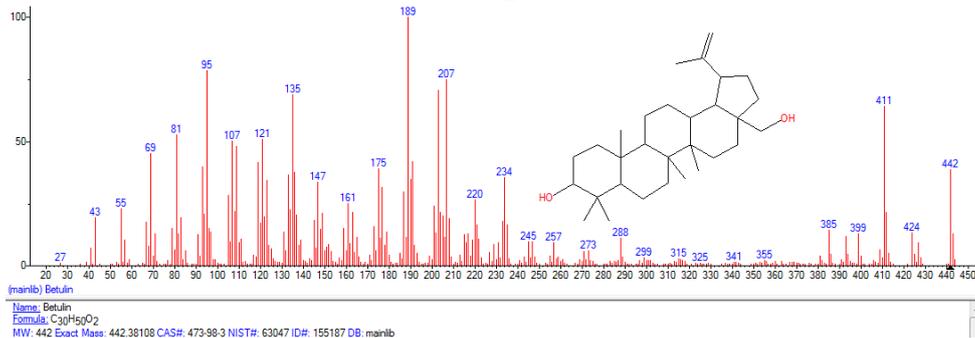
54. *Friedelan-3-one*



55. *Humulane-1,6-dien-3-ol*



56. *Betulin*



57. *Norlupan-28-oic acid, 3-hydroxy-21-methoxy-20-oxo-, methyl ester, (3.beta.)-*

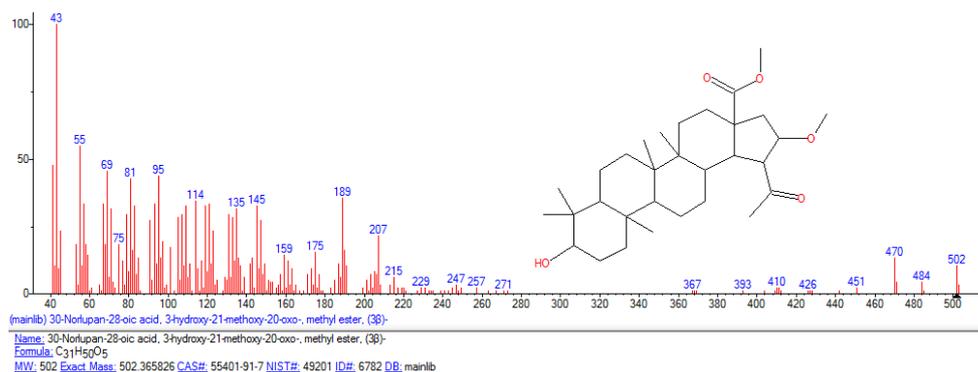


Рис. 2. Структуры наиболее представительных соединений коры дуба обыкновенного-черешчатого

#### Выводы:

1. Выполнена исчерпывающая экстракция коры дуба этанолом.
2. Проведена хромато-масс-спектрометрия экстракта, позволившая выполнить идентификацию и определить в нем количественное содержание соединений, получить их масс-спектры и структуры, рассчитать структурно-групповой состав.
3. Данные по химическому и структурно-групповому составу, структуре компонентов позволили объяснить особенности физиологического действия препарата на основе коры дуба на организм человека, существенно расширить спектр действия в сравнении с известными литературными сведениями.

#### Литература

1. Балицкий К.П., Коронцова А.П. Лекарственные растения и рак. Киев: Наукова думка, 1982. 375 с.
2. Виноградов Т.А., Гажев Б.Н. Практическая фитотерапия. Серия «Полная энциклопедия». М.: «ОЛМА-ПРЕСС»; СПб.: Издательский дом «Нева», «Велери СПД», 1998. 640 с.: ил.
3. Георгиевский В.П., Комиссаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. Новосибирск: Наука, 1990. 328 с.
4. Горяев М.И., Шарипова Ф.С. Растения, обладающие противоопухолевой активностью. Алма-Ата: Наука, 1993. 172 с.
5. Никонов Г.К., Мануйлов Б.М. Основы современной фитотерапии. ОАО Издательство «Медицина», 2005, 520 с.: ил.
6. Новейшая энциклопедия домашней медицины. М.: Престиж Бук, 2012. 480 с.: илл.
7. Попов А.П. Лекарственные растения в народной медицине. Киев: Здоровье, 1970. 313 с.
8. Пронченко Г.Е. Лекарственные растительные средства. М.: ГЭОТАР-МЕД, 2002. 283 с.
9. Середин Р.М., Соколов С.Д. Лекарственные растения и их применение. Ставрополь, 1973. 342 с.
10. Ушбаев К.У., Курамысова И.И., Аксанова В.Ф. Целебные травы. Алма-Ата: Кайнар, 1994. 215 с.

#### References

1. Balickij KP, Koroncova AP. Lekarstvennye rasteniya i rak [Medicinal plants and cancer]. Kiev: Naukova dumka; 1982. Russian.
2. Vinogradov TA, Gazhev BN. Prakticheskaya fitoterapiya [Practical herbal medicine]. Seriya «Polnaya ehnciklopediya». Moscow: «OLMA-PRESS»; Sankt-Peterburg: Izdatel'skij dom «Neva», «Veleri SPD»; 1998. Russian.
3. Georgievskij VP, Komissarenko NF, Dmitruk SE. Biologicheski aktivnye veshchestva lekarstvennyh rastenij [Biologically active substances of medicinal plants]. Novosibirsk: Nauka; 1990. Russian.
4. Goryaev MI, SHaripova FS. Rasteniya, obladayushchie protivoopuholevoj aktivnost'yu [Plants with antitumor activity]. Alma-Ata: Nauka; 1993. Russian.
5. Nikonov GK, Manujlov BM. Osnovy sovremennoj fitoterapii [Fundamentals of modern herbal medicine]. ОАО Izdatel'stvo «Medicina»; 2005. Russian.
6. Novejshaya ehnciklopediya domashnej mediciny [The newest encyclopedia of home medicine]. Moscow: Prestizh Buk; 2012. Russian.
7. Popov AP. Lekarstvennye rasteniya v narodnoj medicine [medicinal plants In folk medicine]. Kiev: Zdorov'e; 1970. Russian.

8. Pronchenko GE. Lekarstvennye rastitel'nye sredstva [Medicinal herbal remedies]. Moscow: GEHO-TAR–MED; 2002. Russian.

9. Seredin RM, Sokolov SD. Lekarstvennye rasteniya i ih primenenie [Medicinal plants and their application]. Stavropol'; 1973. Russian.

10. Ushbaev KU, Kuramysova II, Aksanova VF. Celebnye travy [Medicinal herbs]. Alma-Ata: Kajnar; 1994. Russian.

---

**Библиографическая ссылка:**

Платонов В.В., Хадарцев А.А., Сухих Г.Т., Дунаев В.А., Мелякова Д.А. Хромато-масс-спектрометрия коры дуба обыкновенного-черешчатого (*quercus robur l*; семейство буковые – *fagaceae*) // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2019. №1. Публикация 3-1. URL: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2019-1/3-1.pdf> (дата обращения: 21.01.2019). DOI: 10.24411/2075-4094-2019-16286.\*

\* номера страниц смотреть после выхода полной версии журнала: URL: <http://medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2019-1/e2019-1.pdf>