



СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

- Василькова Н. О., Борисова М. Ю., Юрасов Н. А., Кривенько А. П.** Перегруппировка позиционных изомеров тетразолексагидрохиназолина 5
- Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П.** Квантовохимическое и ИК-спектрометрическое исследование сульфопроизводных ди- и трифениламинов 8
- Бурмистрова Н. А., Чернозубова Е. В., Муштакова С. П.** Методы многомерной регрессии в одновременном каталитическом определении иридия (IV) и родия (III) 13
- Пожаров М. В., Захарова Т. В., Макушова Г. Н., Косолапова М. Ю.** Квантово-химическая оценка термической устойчивости некоторых комплексов лантаноидов с метоксибензойными кислотами 17
- Смотров М. П.** Фазовая диаграмма двойной системы вода–*i*-масляная кислота 21
- Кулапина Е. Г., Каренко В. А., Кулапина О. И.** Определение основного вещества в препаратах цефалексина и цефуроксим аксетила 25
- Селифонова Е. И., Салькова Д. В., Чернова Р. К.** Определение кофеина и некоторых пищевых добавок в винах, энергетических и тонизирующих напитках 28
- Анисьев А. А., Клочкова И. Н., Щекина М. П., Андреев К. А., Тумский Р. С.** Стереохимические аспекты реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения в ряду сопряженных енонов 35
- Клочкова И. Н., Анисьев А. А., Щекина М. П., Тумский Р. С.** Синтез спиросочлененных гидропиримидинтионов с использованием тиобарбитуровой кислоты 43
- Егунова О. Р., Решетникова И. С., Герман С. В., Казмирова К. О., Хабибуллин В. Р., Желобичья Е. А., Штыков С. Н.** Сорбционно-флуориметрическое определение энрофлоксацина с применением наночастиц магнетита, модифицированных полиэтиленмином 48
- Маркина Н. Е., Пожаров М. В., Захаревич А. М., Бурмистрова Н. А., Маркин А. В.** Детектирование лекарственных веществ магнитоуправляемыми ГКР-активными структурами «ядро–оболочка» 52

Биология

- Страпко А. М., Касаткин М. Ю., Степанов С. А.** Светозависимая биоэлектрическая активность проростков пшеницы 59
- Попов Н. В., Яковлев С. А., Санджиев В. Б.-Х.** Особенности пространственной структуры поселений *Spermophilus pygmaeus* Pallas, 1778 в регионе Северо-Западного Прикаспия 64
- Богачева Е. В., Алабовский В. В., Перов С. Ю.** Определение концентрации малонового диальдегида в сыворотке крыс, облученных электромагнитным полем метрового диапазона 70
- Крицкая Т. А., Кашин А. С.** Особенности длительного депонирования культуры *in vitro* некоторых редких и исчезающих видов растений Саратовской области 74
- Кашин А. С., Петрова Н. А., Попова А. О., Шилова И. В.** Морфологическая изменчивость в популяциях видов *Chondrilla* L. (Asteraceae) европейской части России 80
- Васюков В. М., Новикова Л. А., Горбушина Т. В.** Типовые образцы *Thymus* L. (Lamiaceae), хранящиеся в Гербарии имени И. И. Спрыгина Пензенского государственного университета (РКМ) 91

Экология

- Сажнев А. С., Халилов Э. С., Аникин В. В.** Эколого-фаунистическая характеристика нидикольных жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) Национального парка «Хвалынский» (Саратовская область) 95
- Лаврентьев М. В., Болдырев В. А.** Анализ флористического состава фитоценозов с участием *Hedysarum grandiflorum* Pall. в южной части Приволжской возвышенности 100
- Архипова Е. А., Седова О. В., Болдырев В. А., Козырева Е. А.** К вопросу о распространении видов семейства Lemnaceae и сообществ с их участием в Саратовской области 107

Приложения

Personalia

- К юбилею доктора биологических наук, профессора Светланы Анатольевны Конновой 111

Сведения об авторах

114

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук

Зарегистрировано в Министерстве Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № 77-7185 от 30 января 2001 года. Зарегистрировано в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-56123 от 15 ноября 2013 года

Индекс издания по каталогу ОАО Агентства «Роспечать» 36013, раздел 26 «Природа. Мир животных и растений». Журнал выходит 4 раза в год

Заведующий редакцией
Бучко Ирина Юрьевна

Редактор
Митенёва Елена Анатольевна

Художник
Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист
Степанова Наталия Ивановна

Верстка
Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор
Ковалева Наталья Владимировна

Корректор
Крылова Елена Борисовна

Адрес учредителя и редакции:
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Тел.: (845-2) 51-45-49, 52-26-89
E-mail: izvestiya@sgu.ru

Подписано в печать 18.03.2016.
Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 14,41 (15,0).
Тираж 500 экз. Заказ 38-Т.

Отпечатано в типографии Саратовского университета.
Адрес типографии:
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2016

**ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ**

Журнал публикует научные статьи по всем основным разделам химии, биологии и экологии (антропология, биофизика, биохимия, биотехнология, ботаника, вирусология, генетика, гидробиология, гистология, зоология, иммунология, микология, микробиология, молекулярная биология, физиология, паразитология, почвоведение, цитология, эмбриология, факториальная экология, популяционная экология, экология сообществ, системная экология, прикладная экология, экология человека, аналитическая химия, биоорганическая химия, неорганическая химия, катализ, органическая химия, физическая химия, химия высокомолекулярных соединений и др.).

Объем публикуемой статьи не должен превышать 16 страниц в формате MS Word для Windows.

Статья должна быть аккуратно оформлена и тщательно отредактирована.

Последовательность предоставления материала:

– на русском языке: индекс УДК, название работы, инициалы и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность и место работы, e-mail), аннотация, ключевые слова, текст статьи, благодарности и ссылки на гранты, библиографический список;

– на английском языке: название работы, инициалы и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность и место работы, e-mail), аннотация, ключевые слова.

Требования к аннотации и библиографическому списку:

– аннотация не должна содержать сложных формул, ссылок на список литературы, по содержанию повторять название статьи, быть насыщена общими словами, не излагающими сути исследования; оптимальный объем 500–600 знаков;

– в списке литературы должны быть указаны только процитированные в статье работы; ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

Образцы оформления различных источников приведены в правилах для авторов по адресу: <http://www.ichbe.sgu.ru/ru/dlya-avtorov>.

Датой поступления статьи считается дата поступления ее окончательного варианта. Возвращенная на доработку статья должна быть прислана в редакцию не позднее чем через 3 месяца. Возвращение статьи на доработку не означает, что статья будет опубликована, после переработки она вновь будет рецензироваться. Материалы, отклоненные редколлекцией, не возвращаются.

Адреса для переписки с редколлекцией серии: ichbe-sgu@yandex.ru; 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, биологический факультет, ответственному секретарю журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология».

CONTENTS**Scientific Part****Chemistry**

- Vasilkova N. O., Borisova M. Ju., Jurasov N. A., Krivenko A. P.** Reaggregation Positional Isomers Tetrazoloxahydroquinazoline 5
- Burmistrova N. A., Mushtakova S. P.** Quantum Chemical and Infrared Spectrometric Studies Sulfoderivatives Di- and Triphenylamines 8
- Burmistrova N. A., Chernozubova E. V., Mushtakova S. P.** Multivariate Regression Methods for Simultaneous Catalimetry Determination of Iridium (IV) and Rhodium (III) 13
- Pozharov M. V., Zakharova T. V., Makushova G. N., Kosolapova M. Ya.** Quantum-Chemical Evaluation of Thermal Stability of Some Lanthanide Complexes with Methoxybenzoate 17
- Smotrov M. P.** Phase Equilibria and Critical Phenomena in the Water–*i*-Butyric Acid Binary System 21
- Kulapina E. G., Karenko V. A., Kulapina O. I.** Determination of the Main Substances in the Preparations of Cephalexin and Cefuroxime Axetil 25
- Selifonova E. I., Salkova D. V., Chernova R. K.** Determination of Caffeine and Some Food Additives Wines, Energy and Soft Drinks 28
- Aniskov A. A., Klochkova I. N., Schekina M. P., Andreev K. A., Tumskiy R. S.** Stereochemical Aspects of Reaction of 1,3-dipolar Cycloaddition in a Row of Conjugated Enones 35
- Klochkova I. N., Aniskov A. A., Schekina M. P., Tumskiy R. S.** Synthesis of Spiro-fused Hydropyrimidinithiones with Use of Thiobarbituric Acid 43
- Egunova O. R., Reshetnikova I. S., German S. V., Kazimirova K. O., Khabibullin V. R., Zhelobitskaya E. A., Shtykov S. N.** Sorption-fluorimetric Determination of Enrofloxacin with Magnetite Nanoparticles Modified by Polyethylenimine 48
- Markina N. E., Pozharov M. V., Zakharevich A. M., Burmistrova N. A., Markin A. V.** Detection of Pharmaceuticals Using Magnetic Sers-active Core–Shell Structures 52

Biology

- Strapko A. M., Kasatkin M. Yu., Stepanov S. A.** Light-dependent Bioelectric Activity of Wheat Seedlings 59
- Popov N. V., Yakovlev S. A., Sandzhiev V. B.-Kh.** Spatial Structure of *Spermophilus Pygmaeus* Pallas, 1778 Settlements Found in the Territory of the North-Western Caspian-Sea Region 64
- Bogacheva E. V., Alabovskiy V. V., Perov S. Yu.** The Malondialdehyde Assessment in the Blood Serum of Ultrahigh Frequency Electromagnetic Field Exposed Animals 70
- Kritskaya T. A., Kashin A. S.** Features of *in vitro* Cold Storage of Some of Rare and Endangered Plants of Saratov Region 74
- Kashin A. S., Petrova N. A., Popova A. O., Shilova I. V.** Morphological Variability in Populations of *Chondrilla* L. (Asteraceae) in European Russia 80
- Vasjukov V. M., Novikova L. A., Gorbushina T. V.** Type Specimens of *Thymus* L. (Lamiaceae) Kept in the Sprygin Herbarium of Penza State University (PKM) 91

Ecology

- Sazhnev A. S., Khalilov E. S., Anikin V. V.** Ecological-faunistic Characteristic of the Nidicolous Beetles (Insecta: Coleoptera) of National Park «Khalilinsky» (Saratov Province) 95
- Lavrentiev M. V., Boldyrev V. A.** Analysis of Floristic Composition of Phytocenoses with Participation of *Hedysarum grandiflorum* Pall. in Southern of the Volga Uplands 100
- Arkipova E. A., Sedova O. V., Boldyrev V. A., Kozyreva E. A.** To the Question of Distribution of the Lemnaceae's Species and Communities with Their Participation in the Saratov Region 107

Appendices**Personalia**

- To Anniversary of S. A. Konnova 111

Information about the Authors

114



**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ»**

Главный редактор

Чумаченко Алексей Николаевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

Короновский Алексей Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

Халова Виктория Анатольевна, кандидат физ.-мат. наук, доцент (Саратов, Россия)

Члены редакционной коллегии:

Балаш Ольга Сергеевна, кандидат экон. наук, доцент (Саратов, Россия)

Бучко Ирина Юрьевна, директор Издательства Саратовского университета (Саратов, Россия)

Данилов Виктор Николаевич, доктор ист. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ивченков Сергей Григорьевич, доктор социол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Коссович Леонид Юрьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Макаров Владимир Зиновьевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)

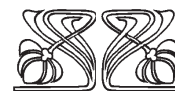
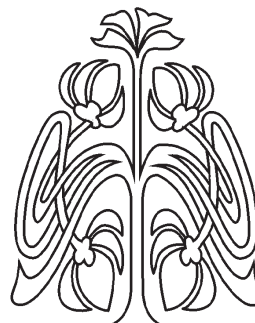
Прозоров Валерий Владимирович, доктор филол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Усанов Дмитрий Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Устьянцев Владимир Борисович, доктор филос. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шамионов Раиль Мунирович, доктор психол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биол. наук, профессор (Саратов, Россия)



**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES»**

Editor-in-Chief – Chumachenko A. N. (Saratov, Russia)

Deputy Editor-in-Chief – Koronovskii A. A. (Saratov, Russia)

Executive Secretary – Khalova V. A. (Saratov, Russia)

Members of the Editorial Board:

Balash O. S. (Saratov, Russia)

Buchko I. Yu. (Saratov, Russia)

Danilov V. N. (Saratov, Russia)

Ivchenkov S. G. (Saratov, Russia)

Kossovich L. Yu. (Saratov, Russia)

Makarov V. Z. (Saratov, Russia)

Prozorov V. V. (Saratov, Russia)

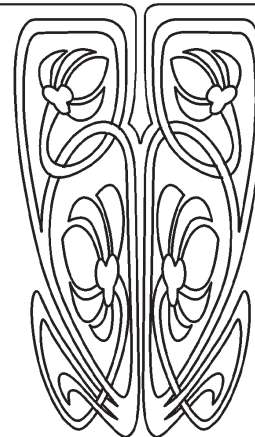
Usanov D. A. (Saratov, Russia)

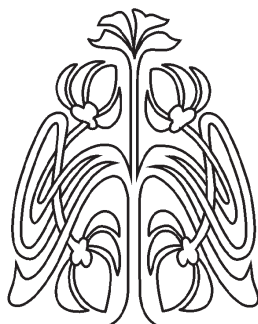
Ustiantsev V. B. (Saratov, Russia)

Shamionov R. M. (Saratov, Russia)

Shlyakhtin G. V. (Saratov, Russia)

**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**





**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ.
СЕРИЯ: ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ЭКОЛОГИЯ»**

Главный редактор

Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

Федотова Ольга Васильевна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

Глинская Елена Владимировна, кандидат биологических наук, доцент (Саратов, Россия)



Члены редакционной коллегии:

Аникин Василий Викторович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия).

Болдырев Владимир Александрович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Грибов Лев Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, чл.-корр. РАН (Москва, Россия)

Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Коннова Светлана Анатольевна, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Кузьмина Раиса Ивановна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Муштакова Светлана Петровна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Розенберг Геннадий Самуилович, доктор биологических наук, профессор, чл.-корр. РАН (Тольятти, Россия)

Чернова Римма Кузьминична, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, доцент (Саратов, Россия)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES.
SERIES: CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY»**

Editor-in-Chief – Shlyakhtin G. V. (Saratov, Russia)

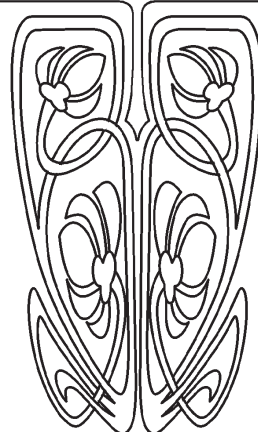
Deputy Editor-in-Chief – Fedotova O. V. (Saratov, Russia)

Executive Secretary – Glinskay E. V. (Saratov, Russia)

Members of the Editorial Board:

Anikin V. V. (Saratov, Russia)
Boldyrev V. A. (Saratov, Russia)
Gribov L. A. (Moscow, Russia)
Kashin A. S. (Saratov, Russia)
Konnova S. A. (Saratov, Russia)

Kuzmina R. I. (Saratov, Russia)
Mushtakova S. P. (Saratov, Russia)
Rozenberg G. S. (Toliatty, Russia)
Chernova R. K. (Saratov, Russia)
Shipovskay A. B. (Saratov, Russia)



ХИМИЯ

УДК 547.796.1+547.791.9

ПЕРЕГРУППИРОВКА ПОЗИЦИОННЫХ ИЗОМЕРОВ ТЕТРАЗОЛОГЕКСАГИДРОХИНАЗОЛИНА

Н. О. Василькова, М. Ю. Борисова,
Н. А. Юрасов, А. П. Кривенько

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: vasilkovano@mail.ru

9-Фенил-4,5,6,7,8,9-гексагидротетразоло[5,1-b]хиназолин в растворах претерпевает перегруппировку через азидную форму в позиционный изомер углового строения, что установлено с привлечением спектральных методов (ЯМР ^1H -, ИК-), ТСХ, хромато-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: тетразолахиназолины, позиционные изомеры, тетразола-азидная перегруппировка, ЯМР ^1H -, ИК-спектры, хромато-масс-спектрометрия.

Reaggregation Positional Isomers Tetrazologeksaahidroquinazoline

N. O. Vasilkova, M. Ju. Borisova, N. A. Jurasov, A. P. Krivenko

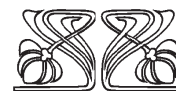
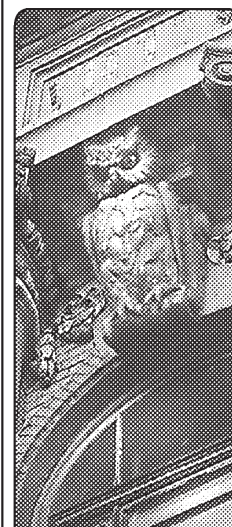
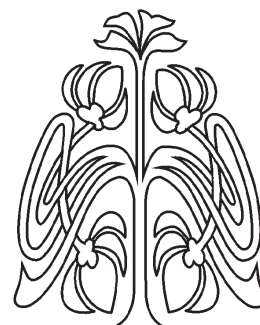
9-phenyl-4,5,6,7,8,9-geksagidrotetrazolo[5,1-b]quinazoline in solution undergoes reaggregation ent via an azide to form a positional isomer corner structure that is installed involving spectral methods (^1H -NMR, IR -spectra), TLC, chromato-mass spectrometry.

Key words: tetrazoloquinazolines, positional isomers, azido-tetrazole reaggregation, ^1H NMR, IR spectra, chromato-mass-spectrometry.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-5-8

Явление тетразола-азидной перегруппировки вызывает неослабевающий интерес химиков как в теоретическом, так и в прикладном аспектах. В литературе имеются данные по тетразола-азидной перегруппировке тетразолапиридинов, -пиримидинов, -хиназолинов [1–3]. Такие перегруппировки не требуют значительных энергетических затрат и происходят при растворении, нагревании, хранении. Состояние равновесия между формами зависит от величины электронной плотности на узловом атоме азота, электронного влияния замещающих групп, растворителя и иных факторов. К решению этих вопросов широко привлекаются спектральные методы, в частности ЯМР на меченых атомах азота, хромато-масс-спектрометрия. Изучение тетразола-азидных превращений имеет и практическое использование в поиске новых стабилизаторов галогенидсеребряных фотографических эмульсий [4]. Установлено, что стабилизирующий эффект проявляют только те конденсированные тетразолы, которые способны давать азидные формы.

В настоящей статье приведены новые данные по изучению кольчато-цепных превращений в ряду тетразологексагидрохиназолинов на примере изомерных фенилтетразоло[5,1-b]-4,5,6,7,8,9-



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ

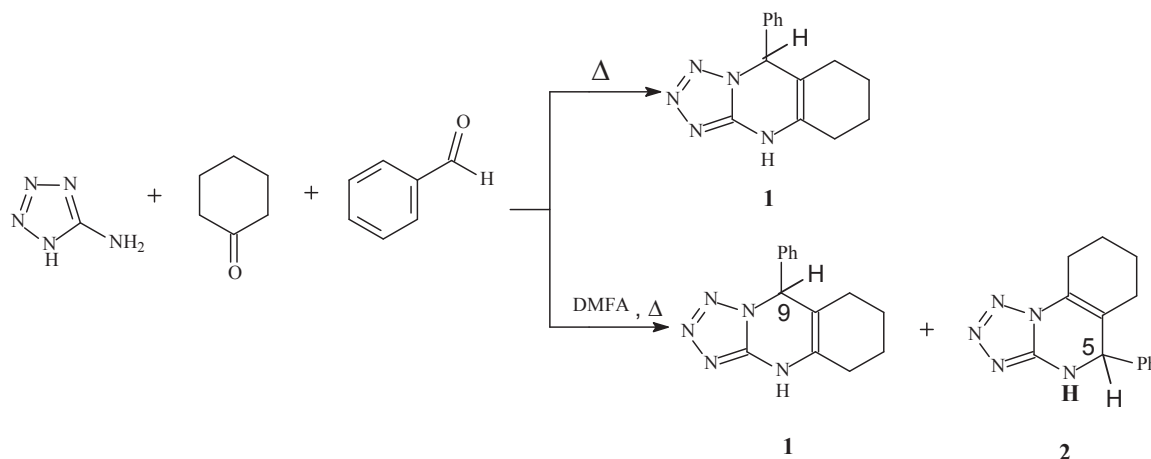




гексагидрохиназолина линейного (1) и углового (2) строения с привлечением спектральных методов (ИК-, ЯМР ^1H), хромато-масс-спектрометрии, хроматографии.

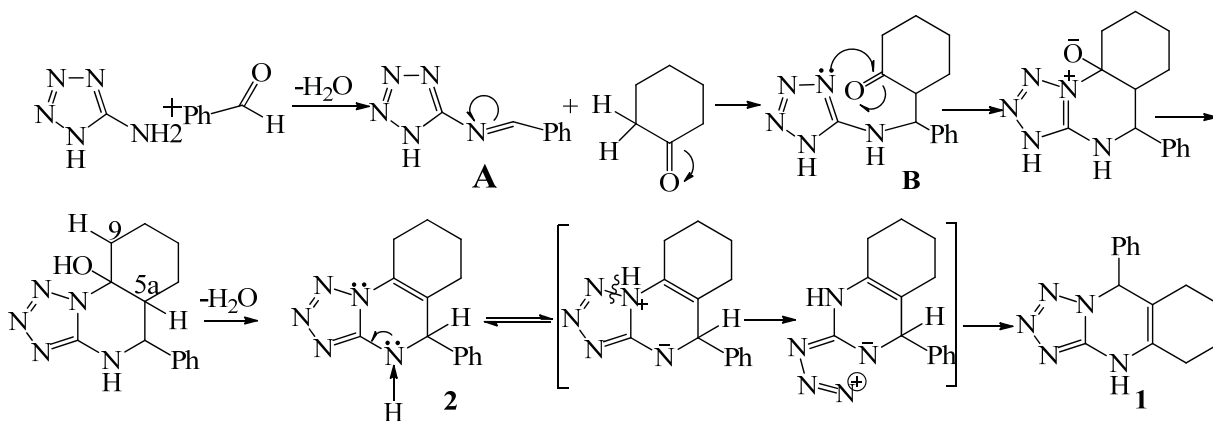
Ранее нами было показано, что трехкомпонентная конденсация С-аминотетразола, бензальдегида, циклогексанона (кипячение эквимольных

соотношений реагентов без растворителя) протекает полностью селективно с образованием 9-фенил-4,5,6,7,8,9-гексагидротетразоло[5,1-*b*]хиназолина (1) с линейным сочленением колец (данные ЯМР ^1H , ^{13}C , РСТА), а в растворе ДМФА возникает смесь последнего с угловым изомером 2 в соотношении 1:2=5:4 [5].



Изомеры 1,2, значительно отличающиеся по времени удерживания, были разделены методом ВЭЖХ, определены их значения R_f (0.60 и 0.27) и ключевые сигналы в спектрах ЯМР ^1H (H^9 5.97 м.д., H^5 6.09 м.д.), что и являлось отправными точками для изучения их изомерных превращений.

Согласно предложенной нами схеме, подтвержденной экспериментально (выделение интермедиатов), образование изомера 1 протекает через возникновение альдимины А, аминокетона В, углового изомера 2 и его тетразола-азидную перегруппировку в термодинамически более стабильную линейную форму 1 [6].



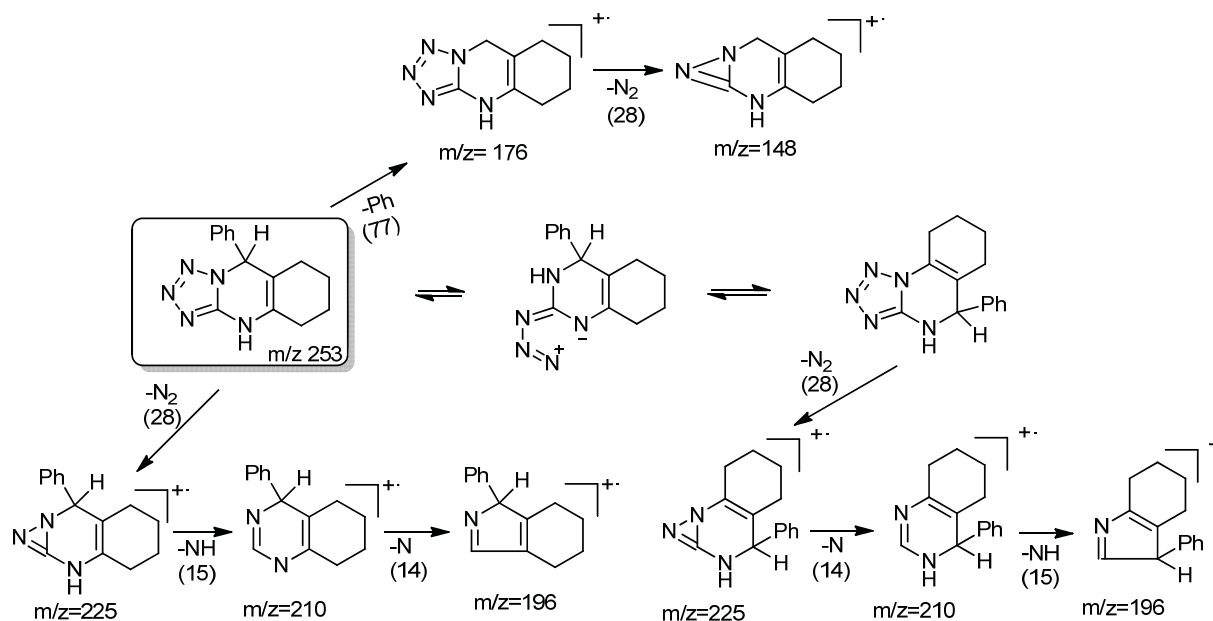
Способность к изомерным превращениям подтверждена с помощью ТСХ. При выдерживании при 20 °С чистого изомера 1 в растворе хлороформа ($R_f=0.60$) на хроматограмме наблюдались изменения (появление нескольких пятен с различными значениями R_f), а через 36 часов, наряду с изомером 1, регистрировалось пятно его позиционного изомера 2 ($R_f=0.27$). Аналогичный результат был получен и в опыте, проведенном в ампуле ЯМР ^1H спектрометра (выдерживание

образца 1 в CDCl_3 при 20°C). Уже через 15 мин наблюдалось уширение сигнала NH-протона, появление плеча (через 30 мин) и далее сигналов трех протонов, как результат миграции NH-протона пиримидинового фрагмента к атомам азота тетразольного цикла. Через 3 дня был зарегистрирован изомер 2 с соотношением 1:2=4:1 (по интегральной интенсивности ключевых сигналов H^9 (с, 5.97 м.д.) и H^5 (с, 6.09 м.д.)) для линейной и угловой систем соответственно.

Способность к изомеризации тетразолохиназолина 1 подтверждена с помощью хромато-масс-спектрометрии. На хроматограмме чистого образца 1 зарегистрировано 2 пика с временем удерживания 27.94 мин и 29.32 мин. В масс-спектре последнего присутствует пик молекулярного иона M^+ с m/z 253, который был отнесен нами к термодинамически наиболее устойчивой линейной форме 1, в отличие от угловой системы 2, молекулярный ион которой вероятно неустойчив и сразу раскрывает тетразольный цикл. Пути фрагментации обоих пиков сходны и включают последовательное

элиминирование азота (m/z 225, 210, 196). Особенностью изомера 1 является и другой путь фрагментации – элиминирование фенильного радикала вероятно из-за более выраженного акцепторного влияния тетразольного кольца (m/z 77).

Полученные данные позволяют предположить, что под действием электронного удара происходит перемещение кислого NH-протона пиридинового фрагмента к узловому основному атому азота, расщепление тетразольного кольца с образованием азида, его дальнейшая циклизация в угловой изомер 2.



Масс-спектр смеси изомеров 1,2 сохраняет общую картину и схему фрагментации.

Зарегистрировать азидную форму удалось лишь с помощью ИК-спектра. В ИК-спектре изомера 1 в растворе CCl_4 присутствуют характерные полосы поглощений азидной группы ν_{as} 2014 cm^{-1} и ν_s 1120 cm^{-1} . Полосы колебания тетразольного кольца попадают в область отпечатков пальцев и трудно идентифицируются. ИК-спектры, записанные в таблетках KBr, азидную форму не обнаруживают, что свидетельствует о существовании тетразоло-азидного равновесия только в растворе.

Таким образом, полученные данные в комплексе подтверждают наличие равновесия тетразольная форма линейного изомера \rightleftharpoons азид \rightleftharpoons тетразольная форма углового изомера, свидетельствуют о тетразоло-азидной перегруппировке в ряду тетразологидрохиназолинов и являются ее новым примером.

Экспериментальная часть

ТСХ выполнялась на пластинках Silufol UV-254, элюент гексан-этилацетат-хлороформ=2:2:1, растворитель хлороформ. Спектры ЯМР 1H регистрировались на спектрометре Varian 400 (400 МГц) при 20–25°C в $CDCl_3$, DMSO- d_6 , внутренний стандарт ТМС. ИК-спектры регистрировались на фурье-спектрометре ФСМ 1201 (в таблетках KBr и в растворе CCl_4). Масс-спектральный анализ проводили на квадрупольном хромато-масс-спектрометре ThermoFinnigan, модель Trace GC-DSQ.

Список литературы

1. Deev S. L., Shenkarev Z. O., Shestakova T. S., Chupakhin O. N., Rusinov V. L., Arseniev A. S. Selective ^{15}N -Labeling and Analysis of ^{13}C - ^{15}N J Couplings as an Effective Tool for Studying the Structure and Azide-Tetrazole Equilibrium in a Series of Tetrazolo[1,5-b]



- [1,2,4]triazines and Tetrazolo[1,5-a]pyrimidines // J. Org. Chem. 2010. Vol. 75. P. 8487–8497.
2. Yu W., Goddard C., Clearfield E., Mills C., Xiao T., Guo H., Morrey J. D., Motter N. E., Zhao K., Block T. M., Cuconati A., Xu X. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Triazolo-pyrimidine Derivatives as Novel Inhibitors of Hepatitis B Virus Surface Antigen (HBsAg) Secretion // J. Med. Chem. 2011. №. 54. P. 5660–5670.
 3. Alkorta I., Blanco F., Elguer J. The azido-tetrazole tautomerism in azoles and its relationships with aromaticity and NMR properties // Tetrahedron. 2010. № 66. P. 5071–5081.
 4. Иванов Б. М. Исследование конденсированных тетразолов и азидов в качестве стабилизаторов галогенидсеребряных фотографических эмульсий : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1964. 21 с.
 5. Матвеева А. А., Поплевина Н. В., Борисова Н. О., Кривенько А. П. Трехкомпонентный синтез тетразолопиримидинов, аннелированных карбоциклами С6-С8 // ХГС. 2012. № 12. С. 2000–2002.
 6. Матвеева А. А., Борисова М. Ю., Бойко В. С., Кривенько А. П. Синтез, пути образования и изомеризация тетразолахиназолинов // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 4. С. 24–27.

УДК 547.551.2 (544.18)

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ДИ- И ТРИФЕНИЛАМИНОВ

Н. А. Бурмистрова, С. П. Муштакова

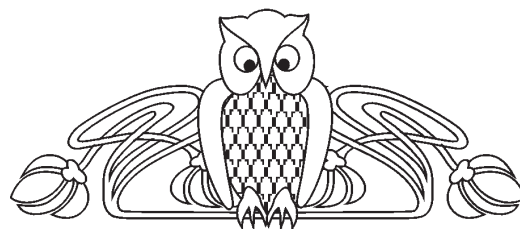
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: naburmistrova@mail.ru

Приведены результаты квантовохимического изучения геометрических характеристик молекул сульфопроизводных ди-, трифениламинов в приближении MP2/6-31G(d,p), а также экспериментальное и теоретическое исследование ИК-спектров соединений данного ряда. На примере трифениламина (ТФА) и трифениламин-4-сульфо кислоты (ТФАСК) показано, что вид теоретически рассчитанных колебательных спектров хорошо согласуется с экспериментальными данными. Наличие линейных зависимостей между рассчитанными и экспериментальными значениями частот спектральных полос ТФА и ТФАСК позволяет теоретически предсказывать их вид и проводить отнесение полос в экспериментальных спектрах подобных соединений. Сравнение теоретически рассчитанных колебательных спектров ряда сульфопроизводных ди- и триариламинов показывает их сходство и хорошее согласие с известными закономерностями. **Ключевые слова:** ароматические амины, инфракрасные спектры, теоретическое изучение, квантовая химия.

Quantum Chemical and Infrared Spectrometric Studies Sulfoderivatives Di- and Triphenylamines

N. A. Burmistrova, S. P. Mushtakova

The result of quantum-chemical studying of geometric characteristics for aromatic amine sulfoderivatives at MP2/6-31G(d,p) as well as experimental and theoretical investigation of IR spectra of these compounds are presented. It was shown for triphenylamine (TPhA) and triphenylamine-4-sulfonic acid (TPhASA) that theoretical vibrational spectrum was in good agreement with experimental data. The obtained linear regression between experimental and theoretical value of spectrum bands of TPhA and TPhASA allows



predict spectrum form and carry out the assignment of the bands in the experimental spectra of such compounds. Comparison of theoretically calculated vibrational spectra of a number of sulfonic di- and triphenylamines showed their similarities and good agreement with the known laws.

Key words: aromatic amine, experimental and theoretical infrared spectrum, theoretical investigation, quantum chemistry.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-8-13

При решении аналитических задач определенный интерес представляют реакции окисления ди- и трифениламинов. Среди положительных свойств соединений этого ряда можно отметить: 1) высокие значения их окислительно-восстановительных потенциалов, что значительно сужает круг возможных окислителей и, как следствие, увеличивает селективность аналитических реакций; 2) слабо выраженные основные свойства ди- и особенно трифениламинов, что позволяет проводить реакции в растворах, в которых ариламины находятся в молекулярных формах. Кроме того, механизм реакций окисления этой группы соединений характеризуется меньшим разнообразием продуктов взаимодействия по сравнению с монофениламинами, что позволяет снизить мешающее действие побочных процессов. Использование сульфопроизводных ди- и трифениламинов дает



возможность проводить реакции с их участием в водных средах, что позволяет сохранять тонкие эффекты заместителей в отличие от традиционно используемых реакций в кислых средах, где эти свойства нивелируются. При этом немаловажным фактом является индуктивный характер сульфогруппы, которая оказывает влияние только на близлежащие атомы и, следовательно, реакционная способность удаленных центров молекул сохраняется.

Теоретическое изучение строения и электронных характеристик молекул ди- и трифениламинов позволило предсказать высокие аналитические характеристики N-метилдифениламин-4-сульфокислоты и трифениламин-4-сульфокислоты и разработать высокоэффективные методики спектрофотометрического определения ряда элементов на их основе [1–3]. В то же

время ИК-спектроскопическое исследование этой группы соединений ранее не проводилось.

Теоретическое и экспериментальное исследование колебательных спектров молекул играют важное значение при изучении отдельных классов соединений. С одной стороны, изучение ИК-спектров позволяет получить дополнительную информацию о структурных особенностях молекул и выявить закономерности, характерные для отдельных рядов веществ [4]. С другой стороны, ИК-спектроскопия применяется как для подтверждения состава и структуры новых синтезированных соединений, так и в аналитических целях при контроле различных объектов.

В связи с этим целью данной работы явилось экспериментальное и теоретическое изучение ИК-спектров ряда сульфопроизводных ди- и трифениламинов, представленных на рис. 1.

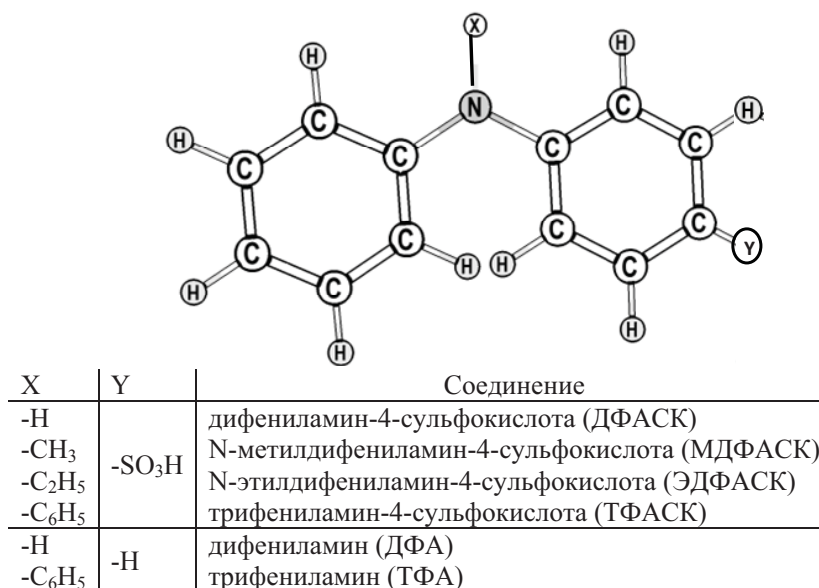


Рис. 1. Вид исследуемых молекул

ИК-спектроскопическое исследование ТФАСК и ЭДФАСК, а также реагентов, использованных в качестве прекурсоров, – ТФА и ДФА соответственно, проводили с целью установления строения новых синтезированных соединений [2, 3]. ИК-спектры веществ регистрировали в диапазоне 4000–400 см⁻¹ в таблетке KBr на ИК-фурье-спектрометре ФСМ-1201 (Россия).

Квантовохимический расчет геометрии сульфопроизводных ариламинов проводили в приближении MP2/6-31G(d,p) с использованием программного пакета Firefly 8.0 [5]. Отсутствие отрицательных значений в Гессiane использо-

вали для подтверждения отнесения полученных структур к равновесным конформерам.

Строение аминогруппы в молекулах ди- и триариламинов отражает компромисс между планарной конфигурацией более выгодной для максимального взаимодействия π-электронов фенильных колец с неподеленной электронной парой (НЭП) атома азота и пирамидальной конфигурацией, позволяющей уменьшить пространственное отталкивание между заместителями у атома азота и его НЭП. В табл. 1 приведены геометрические параметры, позволяющие сравнить степень непланарности аминогрупп в исследуемых соединениях.



Таблица 1

Некоторые геометрические параметры молекул ароматических аминов

Вещество	C _{Ar} -N, Å	Сумма углов у атома N, град	Торсионный угол		
			C _{Ar} NC _{Ar} X*, град	C _{Ar} NC _{Ar} C, град	CC _{Ar} NC _{Ar} , град
ДФАСК	1.391**/1.406	356.6	158.0	49.6	5.2
МДФАСК	1.394/1.430	355.2	148.9	50.8	33.4
ЭДФАСК	1.389/1.419	359.9	175.3	50.9	20.7
ТФАСК	1.401/1.419	360.0	179.9	45.5	-149.9

Примечание. * X=H - ДФАСК, X=C - ТФАСК; ** длина связи C_{Ar}-N для фенильного кольца с SO₃H-группой.

Длины связей C_{Ar}-N в молекулах ДФАСК и ЭДФАСК близки к связям в анилине (1.39–1.40 Å) и несколько больше в молекулах МДФАСК и ТФАСК. Эти значения занимают промежуточное положение между соответствующими характеристиками в триметилаmine (1.47 Å) и азотсодержащих гетероциклах (1.34–1.35 Å). Таким образом, уменьшение длины C_{Ar}-N в ряду МДФАСК > ТФАСК > ДФАСК ≈ ЭДФАСК отражает увеличение вклада π-сопряжения между НЭП атома азота и фенильными кольцами.

Уменьшение валентного угла C_{Ar}NC_{Ar} в ряду ДФАСК > ТФАСК > ЭДФАСК > МДФАСК в целом свидетельствует об увеличении вклада пространственного отталкивания между заместителями у атома азота и его НЭП. Исключение составляет высоко симметричная (C₃) плоская молекула ТФАСК, для которой пространственное отталкивание трех объемных фенильных заместителей отражается в большей длине связей C_{Ar}-N и пропеллерообразном расположении фенильных колец. В то же время сумма валентных углов атома азота не равна 360° у других ариламинов и уменьшается в ряду ДФАСК ≈ ЭДФАСК <

< МДФАСК. Такая же закономерность наблюдается и для выхода атомов Н (ДФАСК) и атомов С алкильных групп (МДФАСК, ЭДФАСК) из плоскости CNS. Таким образом, наиболее сильно пирамидальность связей у атома азота выражена в молекуле МДФАСК, что, вероятно, отражает существенный вклад стерического отталкивания между водородами в орто-положениях фенильных колец и СН₃-группой у атома азота.

Диэдральный угол между плоскостями фенильных колец также является мерой планарности молекул. Найденные по результатам расчета стабильные конформации изучаемых ариламинов отвечают пропеллерообразным моделям, что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными и результатами теоретического изучения вторичных и третичных ароматических аминов. Углы поворота фенильных групп относительно связей C_{Ar}-N в молекулах исследуемых соединений неравноценны и отражают несимметричность молекул.

Основные полосы, наблюдаемые в ИК-спектрах исследуемых соединений и их отнесение представлены в табл. 2. Спектры всех исследуемых соединений

Таблица 2

ИК-спектры новых синтезированных соединений

Тип колебаний	Волновое число ν, см ⁻¹					
	ТФА _{эксп}	ТФА _{теорет}	ДФАСК _{эксп}	ДФАСК _{теорет}	ДФА _{эксп}	ЭДФАСК _{эксп}
ν _{C-H}	3061; 3033	3265	3062	3277	3086; 3040	3090; 3060; 3035
ν _{CH=CH}	1585; 1490	1665	1587; 1491	1668	1459	1593; 1501; 1451
δ _{C-H}	1171; 1076; 1015	1556; 1219	1126; 1039; 1009	1555; 1353; 1216	1172; 1157; 1084; 1024	1129; 1045; 1011
δ _{C-H} внешл	749; 696	733	751; 695	805; 738	992; 876	925; 891
ν _{C-N}	1329; 1278	1384	1315; 1277	1396	1320	1374; 1346
δ _{C-H} 1,4-замещение	–	–	840	1144	–	780
ν _{N-H}	–	–	–	–	3406; 3383	–
Скелетные колебания с участием -NH	–	–	–	–	1242; 1220	–
ν _{C2H5}	–	–	–	–	–	2974
δ _{C2H5}	–	–	–	–	–	1375
ν _{S=O}	–	–	1209	1396; 1144; 596	–	1203

двух ароматических аминов характеризуются полосами, соответствующими валентным колебаниям ароматического кольца $\nu_{\text{C-H}}$ (3030–3090 cm^{-1}) и $\nu_{\text{CH=CH}}$ (1450–1600 cm^{-1}), плоскостным $\delta_{\text{C-H}}$ (1010–1175 cm^{-1}) и внеплоскостным $\delta_{\text{C-H}}^{\text{внепл}}$ (750, 690 cm^{-1}) деформационным колебаниям монозамещенного ароматического кольца. Наличие аминогруппы в молекулах приводит к высокоинтенсивным полосам валентных колебаний связи C-N ($\nu_{\text{C-N}}$) для ДФА – 1320, ЭДФАСК – 1374, 1346, ТФА – 1329; 1278, ТФАСК – 1315; 1277 cm^{-1} . В спектре ДФА наблюдаются также полосы, соответствующие колебаниям вторичной аминогруппы ($\nu_{\text{N-H}}$) (3406; 3383 cm^{-1}) и скелетным колебаниям с ее участием (1242, 1220 cm^{-1}), которые отсутствуют в спектрах третичных ароматических аминов. ИК-спектр ЭДФАСК характеризуется полосами валентных $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5}$ (2974 cm^{-1}) и деформационных $\delta_{\text{C}_2\text{H}_5}$ (1374 cm^{-1}) колебаний алкильной группы. Присутствие сульфогруппы в молекулах ТФАСК и ЭДФАСК приводит к появлению полос при 1209 и 1203 cm^{-1} соответственно. Кроме того, в ИК-спектрах ЭДФАСК и ТФАСК присутствуют полосы при 780 и 840 cm^{-1} соответственно, отнесенные к деформационным колебаниям 1,4-замещенного кольца $\delta_{\text{C-H}}$, что косвенно свидетельствует о наличии сульфогрупп в *para*-положениях одного из колец. Таким образом, различие в ИК-спектрах ТФА и ТФАСК, ДФА и ЭДФАСК подтверждает предполагаемый состав синтезированных соединений.

На примере ТФА и ТФАСК показано (см. табл. 1), что рассчитанные и экспериментальные значения полос поглощения колебательных

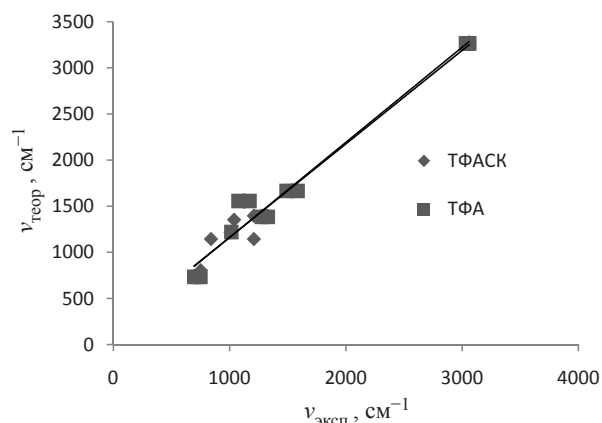


Рис. 2. Соотношение экспериментальных и теоретических значений положений полос в ИК-спектрах ТФА и ТФАСК

спектров хорошо согласуются между собой, что подтверждает правильность теоретического расчета. Наличие линейных зависимостей между экспериментальными и теоретическими значениями полос в спектрах ТФА ($\nu_{\text{теор}} = 1.03 \nu_{\text{эксп}} + 131$) и ТФАСК ($\nu_{\text{теор}} = 1.01 \nu_{\text{эксп}} + 148$) (рис. 2) позволяет проводить отнесение полос в спектрах подобных соединений, а также теоретически предсказывать вид ИК-спектров.

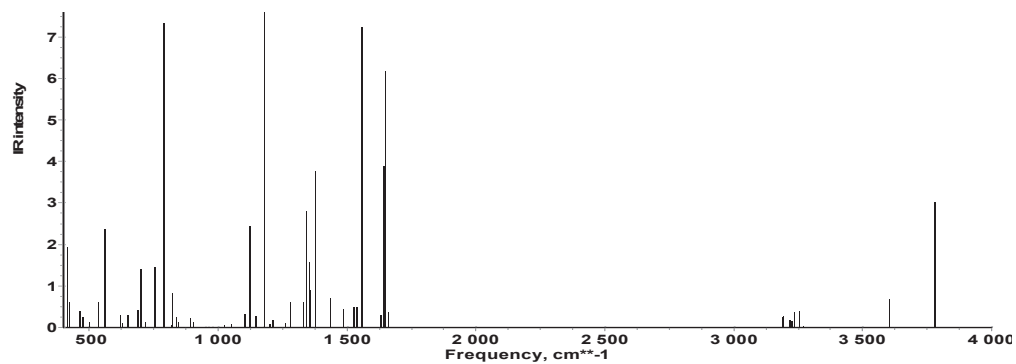
Сравнение теоретически рассчитанных колебательных спектров сульфопроизводных ди- и трифениламинов (табл. 3, рис. 3) показывает их сходство. Следует отметить, что полосы, соответствующие колебаниям вторичной и третичной аминогрупп, перекрываются с полосами скелетных колебаний молекул, а в случае МДФАСК и ЭДФАСК и с полосами колебаний N-алкильных заместителей, что приводит к увеличению интенсивности соответствующих полос. Полосы

Таблица 3

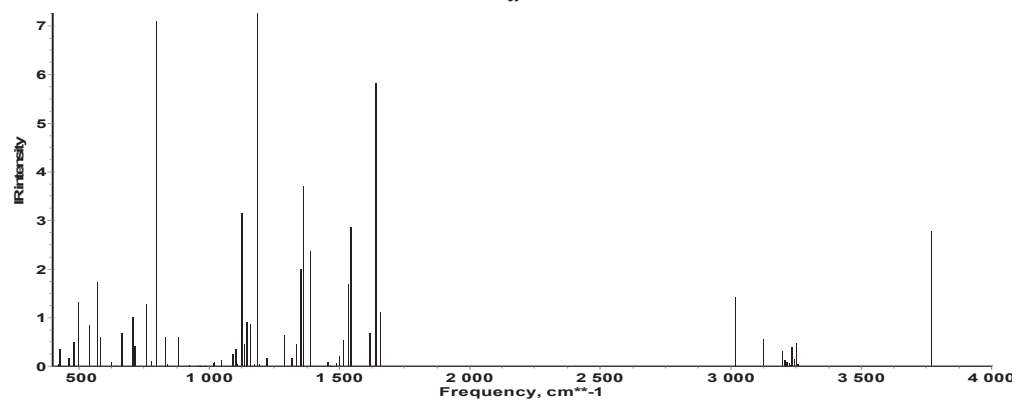
Теоретическое отнесение полос колебательных спектров сульфопроизводных ди- и трифениламинов

Тип колебаний	Волновое число ν , cm^{-1} (интенсивность*)			
	ДФАСК	МДФАСК	ЭДФАСК	ТФАСК
$\nu_{\text{C-H}}$	3286 (сл)	3285 (сл)	3285 (сл)	3277 (сл)
$\nu_{\text{N-H}}$	3657 (сл)	–	–	–
ν_{Alk}^{**}	–	3179 (сл)	3229 (сл) 3097 (сл)	–
$\nu_{\text{CH=CH}}$	1681 (с)	1678 (с)	1678 (с)	1668 (с)
$\delta_{\text{C-H}}$	1578 (с)	–	–	1555 (с)
Скелетные колебания ($\delta_{\text{C-H}}$, δ_{Alk} , $\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{S=O}}$)	1418 (ср)	1568 (ср)	1564 (с)	1396 (с)
	1369 (ср)	1398 (ср)	1409 (с)	1353 (ср) 1215 (с)
$\delta_{\text{C-H}}$ 1,4-замещение, $\nu_{\text{S=O}}$	1216 (с) 1146 (сл)	1222 (с)	1216 (с) 1148 (сл)	1144 (сл)
δ_{Alk}	–	1154 (ср)	–	–
$\delta_{\text{C-H}}^{\text{внепл}}$	798 (с)	676 (сл)	665 (сл)	805 (с)
	735 (сл)			738 (сл)

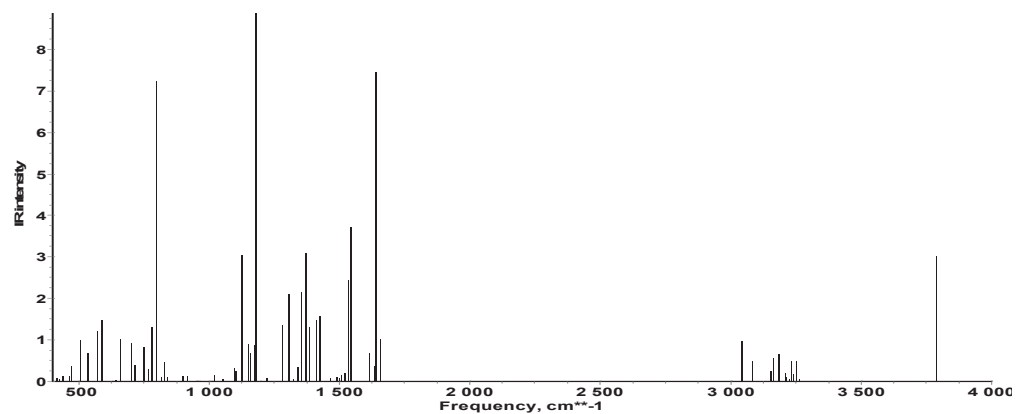
Примечание. * сл – слабая, ср – средняя, с – сильная интенсивность; ** Alk – алкил радикал.



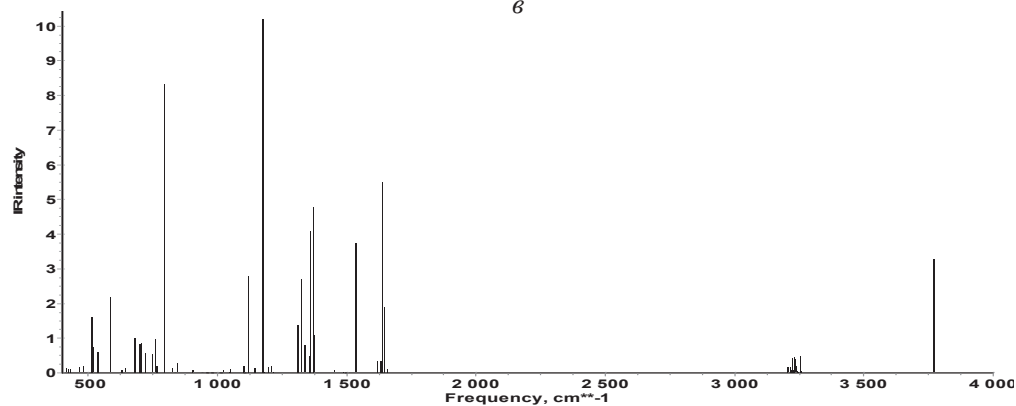
a



б



в



г

Рис. 3. Колебательные спектры сульфопроизводных ди- и триариламинов, рассчитанные методом квантовой химии в приближении MP2/6-31G(d,p): *a* – ДФАСК; *б* – МДФАСК; *в* – ЭДФАСК; *г* – ТФАСК



сульфогруппы перекрываются с полосами деформационных колебаний δ_{C-H} пара-замещенного бензольного кольца, а также с внеплоскостными скелетными колебаниями, что приводит к увеличению числа и интенсивности полос в длинноволновой области спектра. N-алкилзамещенные диариламины характеризуются более сложным видом спектра по сравнению с ДФА и ТФА.

Таким образом, проведено сравнительное квантовохимическое изучение строения геометрических характеристик сульфопроизводных ди-, трифениламинов в приближении MP2/6-31G(d,p). Исследование ИК-спектров соединений данного ряда показало, что вид теоретически рассчитанных колебательных спектров хорошо согласуется с экспериментальными данными, что позволяет использовать теоретический расчет для отнесения полос в экспериментальных спектрах подобных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-13-00229).

УДК 543.23

МЕТОДЫ МНОГОМЕРНОЙ РЕГРЕССИИ В ОДНОВРЕМЕННОМ КАТАЛИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИРИДИЯ (IV) И РОДИЯ (III)

Н. А. Бурмистрова, Е. В. Чернозубова, С. П. Муштакова

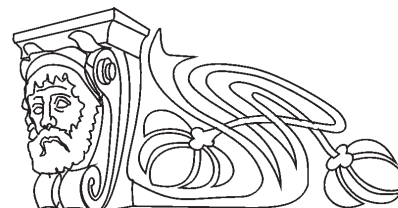
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: naburmistrova@mail.ru

Изучена возможность применения методов многомерной регрессии для каталитического одновременного определения иридия (IV) и родия (III) на основе реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфоуксусной кислоты периодат-ионами в слабых кислотах. Изучение данных кинетических измерений методом главных компонент показало, что распределение образцов в пространстве новых переменных соответствует увеличению суммарной концентрации катализаторов по ГК1 и изменению отношения концентраций Ir:Rh по ГК2. Методы множественной линейной регрессии (МЛР), регрессии на главные компоненты (РГК) и проекции на латентные структуры (ПЛС) использованы для решения регрессионной задачи. Оценка предсказательных качеств полученных моделей показала нестабильность МЛР модели, удовлетворительные результаты при определении родия методами МЛР и ПЛС, при определении иридия лучшие результаты показали модели ПЛС1 и ПЛС2.

Ключевые слова: каталитрия, металлы редкой платиновой группы, иридий, родий, ароматические амины, хемометрика.

Список литературы

1. Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Дифференциальное каталитическое определение иридия(IV) и родия(III) по реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфоуксусной кислоты // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. С. 305–309.
2. Никоноров П. Г., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Трифениламин-4-сульфоуксусной кислоты в каталитическом определении платиновых металлов // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 4. С. 432–437.
3. Никоноров П. Г., Муштакова С. П., Бурмистрова Н. А., Кожина Л. Ф. Каталитическое определение родия на основе реакции окисления трифениламин-4-сульфоуксусной кислоты периодатом натрия // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 2. С. 161–165.
4. Грибов Л. А. Колебания молекул. М.: КомКнига, 2008. 544 с.
5. Granovsky A. A. Firefly vers. 8.0.1. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 20.12.2015).



Multivariate Regression Methods for Simultaneous Catalimetry Determination of Iridium (IV) and Rhodium (III)

N. A. Burmistrova, E. V. Chernozubova, S. P. Mushtakova

Application of multivariate regression methods for catalimetry simultaneous determination of iridium (IV) and rhodium (III) based on oxidation of N-methyldiphenylamine-4-sulphonic acid by periodates in weak acid medium was investigated. The data structure of the kinetic measurement was studied with Principal Component Analysis, it was found that the distribution of the samples corresponds to an increase in the total concentration of the catalysts of the PC1 and change the concentration ratio Ir: Rh on PC2. Methods of Multiple Linear Regression (MLR), Principal Component Regression (RGC) and Projection on Latent Structures (PLS) were used to regression task. Estimation of predictive qualities of the models showed instability of MLR model, satisfactory results for rhodium determination with MLR and PLS methods, and successful iridium determination with PLS1 and PLS2 models.



Key words: catalimetry, platinum group metals, iridium, rhodium, aromatic amines, chemometric.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-13-17

Современные математические методы открывают широкие возможности получения ряда переменных для каждого образца без увеличения времени и затрат при проведении эксперимента. Использование кинетического метода определения основано на детектировании изменения сигнала во времени и, следовательно, получении многомерного сигнала. Применение современных хемометрических алгоритмов для обработки таких данных является рациональным и имеет ряд преимуществ перед традиционным одномерным подходом и методами пропорциональных уравнений и одной точки, использующих лишь часть информации кинетической кривой.

Возможности применения методов хемометрики для одновременного определения иридия (IV) и родия (III) апробированы на реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфокислоты (МДФАСК) периодатом натрия в слабокислой среде. Данная реакция использована ранее для дифференциального кинетического определения металлов редкой платиновой группы [1].

Для многомерной обработки данных и представления результатов использована программа The Unscrambler CAMO (<http://camo.com>). На-

бор для построения модели включал значения оптических плотностей в пределах прямолинейности графиков кинетических кривых окисления МДФАСК периодатом натрия в присутствии смесей иридия (IV) и родия (III). Зависимости скоростей реакций каталитического окисления от концентрации платиновых металлов при различном их соотношении имеют вид кривых насыщения. Исходная матрица включала 13 образцов и 191 переменную (25–120 с от начала реакции, интервал 0.5 с). Каталитически активные формы металлов-катализаторов получали при их совместной пробоподготовке по разработанным ранее методикам [2].

На первом этапе работы структура данных кинетических измерений изучена методом главных компонент (МГК). Анализ МГК результатов показал, что первая главная компонента (ГК1) объясняет более 98% дисперсии, однако согласно поставленной задаче распределение образцов изучено в координатах ГК1-ГК2. Распределение образцов в новом координатном пространстве ГК показывает, что вдоль оси ГК1 происходит увеличение суммарной концентрации катализаторов (слева направо), а вдоль ГК2 – изменение отношений концентраций иридия и родия друг к другу (рис. 1). Таким образом, распределение образцов в новом пространстве координат позволяет предположить возможность проведения регрессионного анализа.

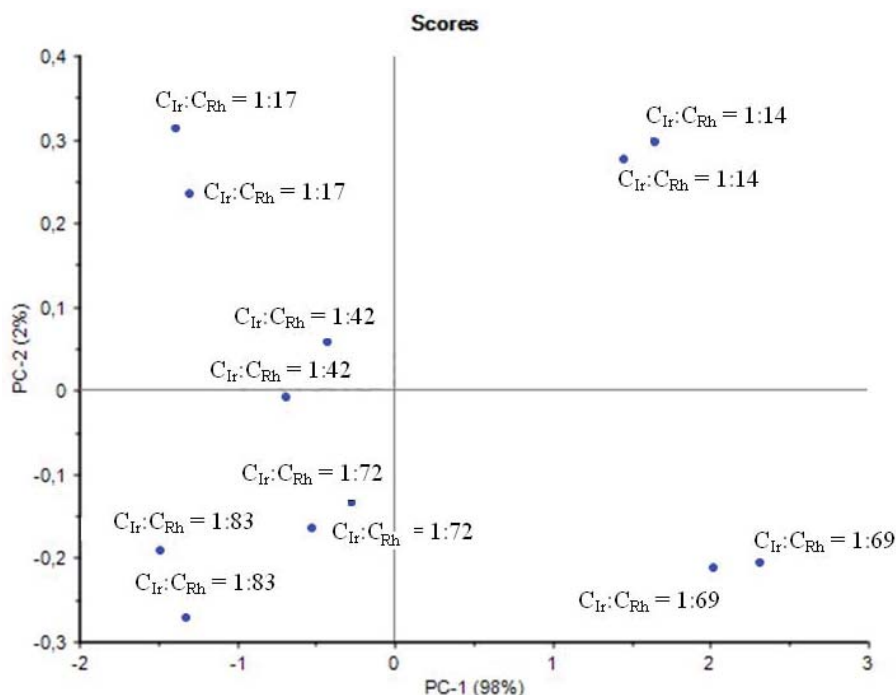


Рис. 1. Распределение образцов в новом пространстве главных компонент (график счетов)



Методы множественной линейной регрессии (МЛР), регрессии на главные компоненты (РГК) и проекции на латентные структуры (ПЛС) использованы для решения регрессионной задачи. Моделирование данных методом ПЛС реализовано в двух вариантах: ПЛС1 с использованием в матрице откликов только концентраций иридия или родия и ПЛС2, когда матрица откликов содержит две переменные – концентрации двух катализаторов. Для проверки качества хемометрических моделей методом МЛР использовали проверку корректировкой размаха, методами РГК и ПЛС – метод полной перекрестной проверки. Предсказательные качества полученных моделей оценены по характеристикам зависимостей вычисленных концентраций иридия (IV) и родия

(III) относительно измеренных концентраций катализаторов, которые включали тангенс наклона ($\text{tg}\alpha$), коэффициент корреляции (R2) и среднеквадратичные ошибки калибровки/прогнозирования (RMSEC/RMSEP).

Построение моделей методом МЛР не позволяет использовать весь набор переменных, число которых не должно превышать число образцов. В связи с этим в расчете использовано только 10 переменных (оптическая плотность через каждые 10 с). Анализ результатов методом МЛР показал существенное различие в значениях указанных характеристик для калибровки и предсказания (рис. 2, 3), что свидетельствует о нестабильности модели и предполагает высокую погрешность в дальнейших определениях.

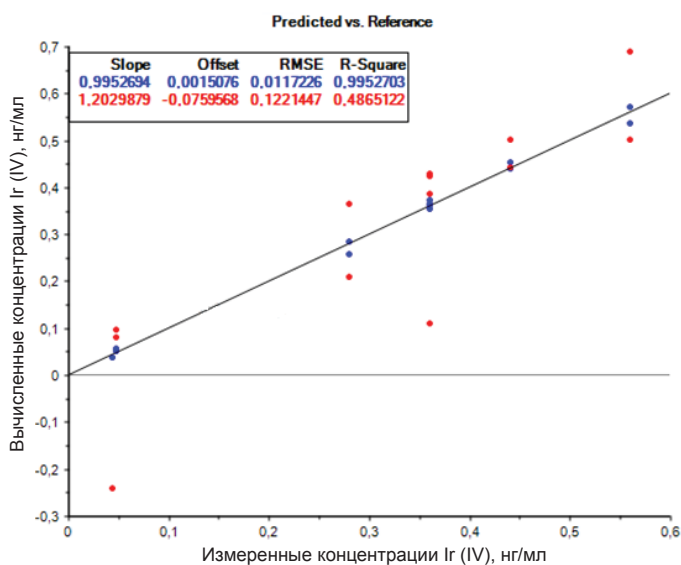


Рис. 2. Определение концентраций иридия (IV) методом МЛР ($n = 13, m = 10$, проверка – корректировка размахом)

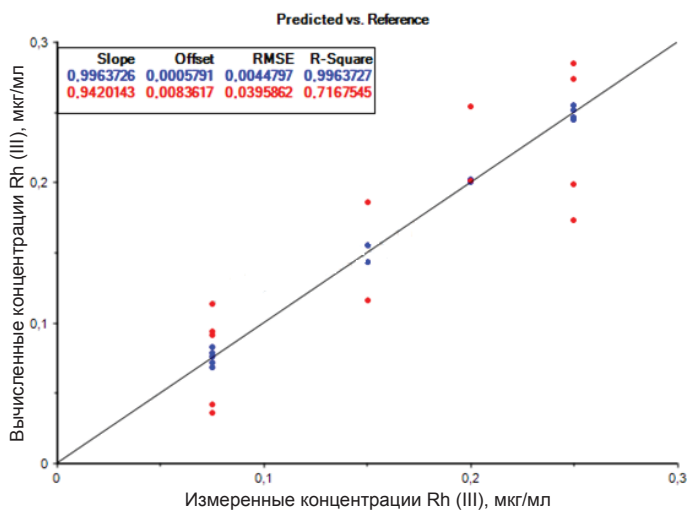


Рис. 3. Определение концентраций родия (III) методом МЛР ($n = 13, m = 10$, проверка – корректировка размахом)



Объясненная дисперсия для регрессионных моделей определения катализаторов методами РГК и ПЛС показывает, что достаточным является учет первых двух ГК (табл. 1). Увеличение ГК не приводит к увеличению описательно

способности моделей РГК, а объясненная дисперсия проверки снижается при использовании ГКЗ при моделировании ПЛС, что является отрицательным фактором и свидетельствует о нестабильности моделей.

Таблица 1

Значения объясненной дисперсии (%) при моделировании методами регрессии на главные компоненты и проекции на латентные структуры (калибровка/прогноз)

Главные компоненты	РГК		ПЛС1		ПЛС2
	Ir (IV)	Rh (III)	Ir (IV)	Rh (III)	Ir (IV) и Rh (III)
ГК1	39,1/23,6	10,3/-0,14	39,7/20,9	11,3/-7,0	34,9/17,0
ГК2	92,1/86,7	97,4/96,7	92,1/86,7	97,4/96,7	92,9/88,3
ГК3	92,2/83,7	97,5/96,7	95,2/49,4	98,1/94,3	95,6/56,4
ГК4	92,2/80,9	97,6/96,5	99,4/54,2	99,6/92,1	99,2/60,6

О правильности выбора числа ГК свидетельствуют и предсказательные характеристики регрессионных моделей (табл. 2). Для моделей РГК и ПЛС получены близкие значения среднеквадратичных ошибок калибровки (RMSEC) и предсказания (RMSEP), близость значений $tg\alpha$ и

R^2 к единице для калибровки. Проверка качества моделей РГК и ПЛС методом кросс-валидации показала удовлетворительные результаты при определении родия. При определении иридия лучшие результаты показали регрессионные модели ПЛС1 и ПЛС2.

Таблица 2

Предсказательные характеристики регрессионных моделей в определении иридия и родия

Метод	Калибровка			Прогноз		
	R^2	$tg\alpha$	RMSEC	R^2	$tg\alpha$	RMSEP
Иридий (IV)						
МЛР	0,99	0,99	0,012	0,49	1,2	0,12
РГК	0,92	0,92	0,047	0,84	1,0	0,075
ПЛС1	0,92	0,92	0,048	0,87	0,97	0,067
ПЛС2	0,92	0,92	0,048	0,87	0,97	0,067
Родий (III)						
МЛР	0,99	0,99	0,0045	0,72	0,94	0,040
РГК	0,98	0,98	0,012	0,97	0,97	0,014
ПЛС1	0,97	0,97	0,012	0,97	0,98	0,015
ПЛС2	0,97	0,97	0,012	0,98	0,98	0,014

Индикаторная реакция окисления МДФАСК периодатом натрия использована для одновременного определения иридия (IV) и родия (III) в образцах сложного состава – платиновых

концентратах КП-2, КП-3 и КП-5 по разработанной ранее методикам [2] с использованием регрессионных моделей РГК и ПЛС. Результаты определения представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения иридия (IV) и родия (III), % (мас.), в образцах сложного состава ($n = 3, P = 0,95$) методами многомерной регрессии

Образцы		Найдено по РГК	Найдено по ПЛС1	Найдено по ПЛС2
КП-2	Иридий (IV)	0,013 ± 0,001	0,014 ± 0,001	0,014 ± 0,001
	Родий (III)	2,70 ± 0,08	2,81 ± 0,09	2,9 ± 0,1
КП-3	Иридий (IV)	13,5 ± 0,5	13,2 ± 0,3	13,6 ± 0,5
	Родий (III)	–	–	–
КП-5	Иридий (IV)	0,0035 ± 0,0002	0,0034 ± 0,0001	0,0035 ± 0,0001
	Родий (III)	0,075 ± 0,003	0,077 ± 0,004	0,074 ± 0,003



Таким образом, полученные результаты показывают перспективность обработки кинетических данных различными математическими методами для одновременного каталитического определения металлов редкой платиновой группы.

Список литературы

1. Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Дифференциальное кинетическое опре-

деление иридия (IV) и родия (III) по реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфоуксусной кислоты // Журн. аналит. химии. 2006. Т.61, № 3. С. 305–309.

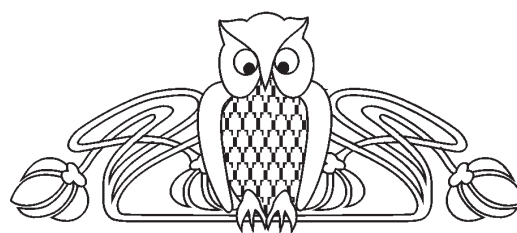
2. Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Новые каталитические системы для определения иридия (IV) и родия (III) при их совместном присутствии в растворе // Цветные металлы. 2009. № 11. С. 42–45.

УДК 544.169

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С МЕТОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

М. В. Пожаров, Т. В. Захарова,
Г. Н. Макушова, М. Ю. Косолапова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: PozharovMV@info.sgu.ru



Изучена геометрия комплексов неодима, европия, тербия и эрбия с 2-метокси-, 3-метокси- и 3,4-диметоксибензойной кислотами, рассчитаны и описаны их энергетические характеристики. Найдена корреляция между некоторыми параметрами энергии связи (Ln–O) и температурами разложения для исследованных метоксибензоатов.

Ключевые слова: комплексы лантаноидов, термическая устойчивость, корреляция «структура – свойство», полуэмпирические методы расчета.

Quantum-chemical Evaluation of Thermal Stability of Some Lanthanide Complexes with Methoxybenzoate

M. V. Pozharov, T. V. Zakharova,
G. N. Makushova, M. Yu. Kosolapova

Structural and energetic parameters of neodymium, europium, terbium and erbium complexes with 2- and 3-methoxybenzoic and 3,4-dimethoxybenzoic acids were studied. Correlation between Ln–O bond energy and temperatures of decomposition of studied compounds was found.

Key words: lanthanide complexes, thermal stability, «structure – properties» correlation, semiempirical methods.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-17-21

Введение

Интенсивное излучение комплексов лантаноидов (III) наряду с их большим временем жизни люминесцентного свечения (от микро- до миллисекунд) позволяет использовать данные соединения как в молекулярной оптической электронике, так и в химическом анализе, медицине, а также при создании лазеров, сенсоров, устройств отображения информации и т.д. [1–4].

При этом работ, посвященных теоретическому изучению подобных систем, в литературе встречается немного, что может быть частично обусловлено трудностями, связанными с квантово-химическим изучением комплексов Ln (III), а именно наличием незаполненного или частично заполненного 4f-электронного подуровня, учетом релятивистских эффектов и высокими координационными числами (обычно 8 или 9), характерными для ионов Ln³⁺ [5, 6].

Большинство исследователей используют теорию функционала плотности (ТФП) для квантово-химического расчета структуры в твердом состоянии. В этих расчетах для изучения систем с большим числом атомов используют единичные ТФП-потенциалы. Данная методика учитывает условия периодичности твердой фазы за счет добавления векторов смещения к координатам геометрической системы [6]. В работе [7] показано, что аналогичная процедура может быть использована для расчетов строения соединения в твердой фазе с использованием полуэмпирических методов. В частности, известны работы, посвященные изучению применения модели Sparkle [7–9] для высокоточного расчета геометрии комплексов лантаноидов в основном состоянии. В настоящее время существует небольшое число работ, использующих данную процедуру для расчета металлорганических комплексов, содержащих трехвалентные ионы лантаноидов [10, 11]. Данные работы показывают, что вышеописанная методика



позволяет достичь хорошей точности результатов расчета структур металлоорганических комплексов и прогнозировать некоторые важные физико-химические свойства подобных соединений.

Таким образом, в данной статье приводятся результаты исследования структуры и электронных характеристик некоторых метоксибензоатов лантаноидов и найденные корреляционные зависимости между термической устойчивостью, определенной экспериментально [12,13], и рассчитанными энергетическими параметрами комплексов.

Экспериментальная часть

Расчет геометрии комплексов лантаноидов с 2- и 3-метоксибензойными и 2,4-диметоксибензойной кислотами осуществлен с помощью программы MORAC2012 [14]. Для расчета был выбран метод PM7, являющийся первым полуэмпирическим методом, который успешно проходит проверку моделирования кристаллических структур и теплоты образования твердых частиц [15]. PM7 значительно улучшен по сравнению с предшествующим методом PM6. Ранее было показано, что использование метода PM7 в сочетании с моделью SPARKLE, в которой атом лантаноида представлен в виде точечного заряда [8], позволяет получить достоверные данные о геометрии комплексов лантаноидов с ароматическими лигандами [9]. Графические формулы объектов исследования представлены на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, все представленные в работе соединения имеют неплоскую структуру, при этом лиганды лежат в различных плоскостях.

Для 2-метоксибензоатов (2-МБА) наблюдается координация центрального атома с обоими атомами карбоксильной группы лиганда (т.е. комплексы являются шестикоординированными), причем все связи Ln–O имеют одинаковую длину (см. рис. 1, *a*). Исключение составляет комплекс $\text{Eu}(\text{2MBA})_3$, у которого один лиганд является монодентатным (и имеет меньшую длину связи Ln–O – 1,96 Å), а остальные – бидентатными, что и обуславливает большую величину энергии связи Ln–O (2,50 Å) по сравнению с другими 2-МБА (таблица). Данное явление может быть обусловлено влиянием так называемого «гадолиниевого излома» (немонотонного изменения свойств лантаноидов, обусловленного проскоком электронов у атома Gd). Также следует отметить образование водородных связей между атомами водорода метоксигруппы и атомами кислорода карбоксильной группы.

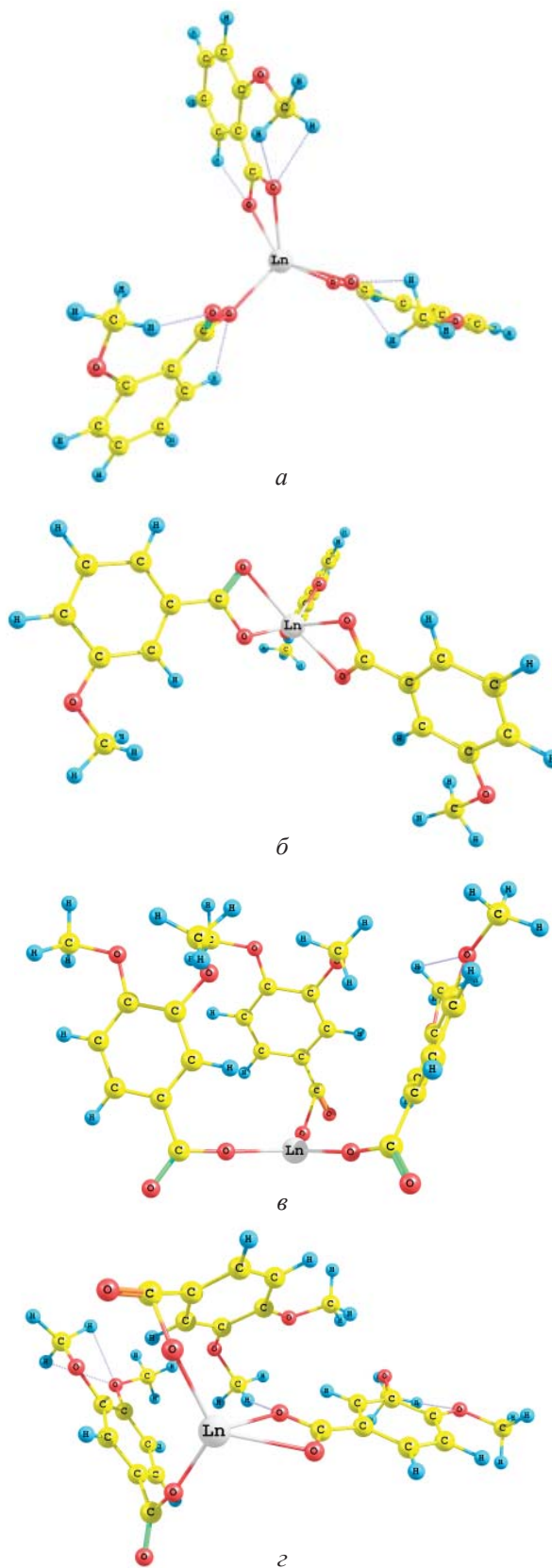


Рис. 1. Геометрия исследованных: *a* – 2-метоксибензоатов ($\text{Ln}(\text{2MBA})_3$); *б* – 3-метоксибензоатов лантаноидов ($\text{Ln}(\text{3MBA})_3$); *в* – 3,4-диметоксибензоатов ($\text{Ln}(\text{3,4DiMBA})_3$) ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}$); *г* – ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Tb}$)



В отличие от 2-МВА у всех 3-метоксибензоатов (3-МВА), кроме Nd(3МВА)₃, наблюдается координация центрального атома пятью атомами кислорода карбоксильных групп лигандов, то есть два лиганда являются бидентантными, а один – монодентантным (см. рис. 1, б). Комплекс Nd(3МВА)₃ в отличие от остальных является шестикоординированным (хотя у него один лиганд также расположен ближе к центральному атому по сравнению с двумя другими), что может быть связано с большим по сравнению с другими исследованными лантаноидами радиусом иона Nd³⁺.

Для 3,4-диметоксибензоатов (3,4-DiMBA) наблюдается две возможные структуры: в первом случае (см. рис. 1, в), наблюдаемом для лантаноидов иттриевой подгруппы (Tb и Er), центральный атом координирован с тремя атомами кислорода карбоксильных групп лигандов (т.е. все лиганды являются монодентантными);

во втором случае (см. рис. 1, г), наблюдаемом для цериевой подгруппы (Nd и Eu), один из лигандов является бидентантным (и имеет большую длину связи Ln–O – 2,26 и 2,50 Å), а два других – монодентантными (1,31 и 2,17 Å соответственно).

Для оценки устойчивости комплексов были рассчитаны значения энергий связи между атомом лантаноида (Ln) и атомом кислорода карбоксильной группы лиганда (L), которую рассчитывали по формуле

$$E(Ln-O) = (\Delta H_f(LnL_3) - (\Delta H_f(Ln^{3+}) + 3 \Delta H_f(L^-)))/n,$$

где *n* – число предполагаемых связей Ln–O в комплексе.

В таблице приведены результаты расчета некоторых параметров геометрии и энергетических параметров 2-метокси-, 3-метокси- и 3,4-диметоксибензоатов лантаноидов.

Некоторые геометрические и энергетические характеристики исследованных комплексов

Соединение	<i>l</i> _{ср} (Ln – O), Å	E (Ln – O), кДж/моль	E _{ВЗМО} , эВ	E _{НВМО} , эВ	ΔE, эВ
Nd(2MBA) ₃	2,20	463	-9,34	-0,96	8,38
Eu(2MBA) ₃	2,50 1,96	615	-8,70	-2,18	6,52
Tb(2MBA) ₃	2,22	451	-8,86	-1,67	7,19
Er(2MBA) ₃	2,13	431	-8,93	-1,31	7,62
Nd(3MBA) ₃	2,41 1,88	848	-9,06	-1,35	7,71
Eu(3MBA) ₃	2,48 1,31	1230	-8,97	-1,90	7,07
Tb(3MBA) ₃	2,10 1,99	1017	-9,15	-1,58	7,57
Er(3MBA) ₃	2,31 1,34	980	-9,33	-1,11	8,22
Nd(3,4DiMBA) ₃	2,26 1,31	856	-8,62	-1,79	6,83
Eu(3,4DiMBA) ₃	2,50 2,17	870	-8,52	-1,77	6,75
Tb(3,4DiMBA) ₃	2,14	1234	-8,58	-1,88	6,70
Er(3,4DiMBA) ₃	2,11	1231	-8,63	-1,82	6,81

Исходя из данных об энергиях высшей заполненной молекулярной орбитали (E_{ВЗМО}) и низшей вакантной молекулярной орбитали (E_{НВМО}), можно сделать вывод, что данные комплексные частицы будут проявлять слабые электроакцепторные свойства, при этом наиболее сильно они будут выражены у Eu(2-МВА)₃ (E_{НВМО} =

= -2,18 эВ;). В то же время НВМО комплексов расположены достаточно близко к уровню Ферми, что позволяет предположить возможность излучательных электронных переходов в случае их возбуждения. Согласно данным расчета энергии связи наименее термически устойчивыми из исследованных соединений являются 2-МВА



($T_{\text{разл}} = 220 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$), среди которых наиболее устойчивым является $\text{Eu}(\text{2-MBA})_3$ ($T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$), что обусловлено его строением и наличием короткой более прочной связи Ln-O (1,96 Å; 615 кДж/моль). Термическая устойчивость 3-MBA возрастает в ряду Nd-Er-Tb-Eu (410°C – 540°C – 560°C – 880°C соответственно), что можно объяснить «лантаноидным сжатием» (уменьшение радиуса атома приводит к уменьшению числа и длины связей Ln-O, что приводит к возрастанию их прочности) и влиянием «гадолиниевого излома». 3,4-DiMBA цериевой подгруппы по устойчивости сопоставимы с 3-MBA ($T_{\text{разл}} = 410^\circ\text{C}$; 440°C), что также можно объяснить влиянием радиуса атома и размера

лигандов, в то время как 3,4-DiMBA иттриевой подгруппы будут наиболее термически устойчивы (820°C, 890°C), что можно объяснить меньшим количеством связи и их меньшей длиной связи (2,11 и 2,14 Å) при большей теплоте образования комплекса (1587 и 1668 кДж/моль соответственно).

При сопоставлении результатов расчета с данными термогравиметрического анализа исследованных соединений [12,13] была найдена линейная корреляционная зависимость между рассчитанными значениями энергий связи Ln-O и температурами разложения исследованных соединений. Графический вид данной зависимости представлен на рис. 2.

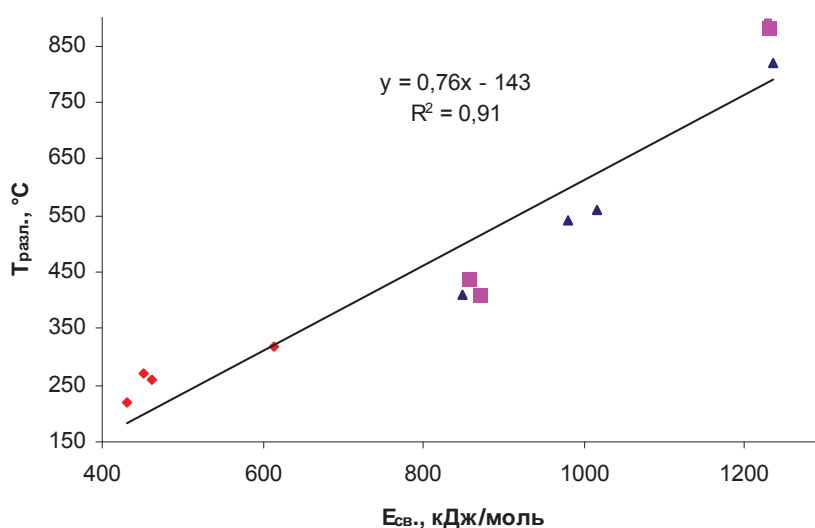


Рис. 2. Корреляция между температурой разложения и энергией связи Ln – O в комплексах лантаноидов с 2-метокси- (♦), 3- метокси- (▲) и 3,4-диметоксибензойной кислотами (■)

Достаточное высокое значение коэффициента корреляции (0,91) свидетельствует о том, что выбранные методы расчета позволяют достаточно точно описать энергию связи Ln – O, а следовательно, могут быть использованы для прогнозирования термической устойчивости комплексных соединений лантаноидов с ароматическими кислотами.

Таким образом, на основании результатов полуэмпирических расчетов при помощи программы МОРАС2012 оптимизирована геометрия комплексов неодима, европия, тербия и эрбия с 2-,3-метокси- и 3,4-диметоксибензойными кислотами, рассчитаны и описаны их энергетические характеристики. Установлена корреляционная зависимость между рассчитанными параметрами энергии связи (Ln – O) и температурами разложения исследованных метокси- и диметокси-

бензоатов лантаноидов, определенными методом термогравиметрии.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности (базовая часть) по заданию № 2014/203 «Методология создания и анализ новых проектируемых ценных многокомпонентных систем и материалов» (код проекта 1255).

Список литературы

1. Bünzli J.-C.G., Comby S., Chauvin A.-S., Vandevyver C.D.B. New Opportunities for Lanthanide Luminescence // J. of Rare Earths. 2007. Vol. 25. P. 257–274.
2. Крутин А. С., Молостова Е. Ю., Князев А. А., Галяметдинов Ю. Г. Светопреобразующий композит на основе ПММА и мезогенного комплекса // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15, № 13. С. 28–30.



3. Galyametdinov Y. G., Malykhina L. V., Haase W., Driesen K., Binnemans K. Luminescent lanthanide complexes with liquid crystalline properties // *Liquid Crystals*. 2002. Vol. 29, iss. 12. P. 1581–1584.
4. Молостова Е. Ю., Князев А. А., Джабаров В. И., Хомяков Е. Г., Ланаев Д. В., Лобков В. С., Галяметдинов Ю. Г. Оптически изотропные люминесцентные материалы на основе комплексов лантаноидов // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2010. Вып. 7. С. 64–67.
5. Roca-Sabio A., Regueiro-Figueroa M., Esteban-Gómez D., Blas A. de, Rodríguez-Blas T., Platas-Iglesias C. Density functional dependence of molecular geometries in lanthanide(III) complexes relevant to bioanalytical and biomedical applications // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2012. Vol. 999. P. 93–104.
6. Freire R. O., Rocha G. B., Simas A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes : AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III) // *Inorganic Chemistry*. 2005. Vol. 44. P. 3299–3310.
7. Freire R. O., Rocha G. B., Simas A. M. Theoretical design of highly luminescent europium (III) complexes : A factorial study // *J. Braz. Chem. Soc*. 2009. Vol. 20. P. 1638–1645.
8. Freire R. O., Simas A. M. Sparkle/PM6 parameters for all lanthanide trications from La(III) to Lu(III) // *J. of Chem. Theory and Computation*. 2010. Vol. 6. P. 2019–2023.
9. Rodrigues D. A., Costa N. B. da, Freire R. O. Experimental and Theoretical Studies on the Structure and Photoluminescent Properties of New Mononuclear and Homodinuclear Europium(III) β -Diketonate Complexes // *J. Chem. Inf. Model*. 2010. Vol. 51. P. 45–51.
10. Rodrigues M. O., Dutra J. D. L., Nunes L. A. O., Sá G. F. de, Azevedo W. M. de, Silva P., Paz F. A. A., Freire R. O., Júnior S. A. Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications // *J Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. P. 19951–19957.
11. Oliveira C. A. F. de, Silva F. F. da, Malvestiti I., Malta V. R. dos S., Dutra J. D. L., Costa Jr. N. B. da, Freire R. O., Alves S. Jr. Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study of two new coordination polymers containing lanthanide Ce(III) or Yb(III) and succinate ions // *J. of Molec. Structure*. 2013. Vol. 1041. P. 61–67
12. Пиркес С. Б., Лапицкая А. В., Макушова Г. Н. Исследование термического разложения о-метоксibenзоатов цериевой подгруппы // *Журн. неорг. химии*. 1976. Т. 21, № 6. С. 1494–1497
13. Макушова Г. Н., Лапицкая А. В., Гонне С. О., Пиркес С. Б. Термографическое и термогравиметрическое исследование соединений РЗЭ иттриевой подгруппы // *Журн. неорг. химии*. 1979. Т. 24, № 10. С. 2828–2830.
14. Maia J. D. C., Carvalho G. A. U., Manguiera C. P. Jr., Santana S. R., Cabral L. A. F., Rocha G. B. GPU Linear Algebra Libraries and GPGPU Programming for Accelerating MOPAC Semiempirical Quantum Chemistry Calculations // *J. of Chem. Theory and Computation*. 2012. Vol. 8. P. 3072–3081.
15. Dutra J. D. L., Filho M. A. M., Rocha G. B., Freire R. O., Simas A. M., Stewart J. J. P. Sparkle PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials // *J. Chem. Theory Comput*. 2013. Vol. 13, iss. 9 (8). P. 3333–3341.

УДК 544.344.2 :544.344.012-16-14

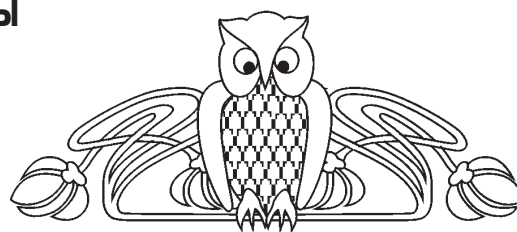
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА–*i*-МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА

М. П. Смотров

Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Визуально-политермическим методом в интервале -10 – 30°C изучены фазовые равновесия и критические явления в двойной системе вода–*i*-масляная кислота. Система характеризуется расщеплением с верхней критической температурой растворения (ВКТР), равной 25.8°C . При -1.8°C в системе осуществляется невариантное монотектическое равновесие, твердой фазой которого являются кристаллы льда. Построена фазовая диаграмма системы.

Ключевые слова: фазовые равновесия, критические явления, двойная система, фазовая диаграмма, монотектическое состояние, расслоение, *i*-масляная кислота.



Phase Equilibria and Critical Phenomena in the Water–*i*-Butyric Acid Binary System

M. P. Smotrov

Phase equilibria and critical phenomena in the water–*i*-butyric acid binary system were studied by the visual polythermal method over the temperature range -10 – 30°C . The system is characterized by delamination with an upper critical solution temperature (UCST) equal 25.8°C . In the system at -1.8°C , there occurs a nonvariant monotectic equilibrium whose solid phase are ice crystals. The phase diagram of the system is plotted.



Key words: phase equilibria, critical phenomena, binary system, phase diagram, monotectic state, delamination, *i*-butyric acid.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-21-24

i-Масляная кислота находит широкое применение в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности, для экстракции щелочноземельных металлов, при производстве пластификаторов для лаков на основе эфиров целлюлозы, для синтеза душистых веществ в парфюмерии и ароматизирующих веществ в пищевой промышленности [1]. Поэтому актуальной задачей является определение растворимости *i*-масляной кислоты в различных растворителях, в частности в воде.

Двойная система вода–*i*-масляная кислота относится к расслаивающимся системам с ВКТР. В работе [2] С. Грир измерила плотности сосуществующих фаз ниже ВКТР и плотности гомогенных растворов выше ВКТР. Измерения проводили в окрестностях ВКТР в пределах 3.5°C. Были построены диаграммы в координатах температура–плотность растворов и температура–молярная доля, построен прямолинейный диаметр Алексева. Определены ВКТР – 26.0°C и состав критического раствора – 0.115 мольных долей *i*-бутиловой кислоты (38.85 мас.%). Сделан вывод, что лучше строить диаграмму в мольных долях, так как в этом случае кривая сосуществующих фаз является симметричной.

В работе [3] приводятся данные по исследованию поверхностного натяжения в системе вода–*i*-масляная кислота, а также диаграмма данной двойной системы в интервале от 8 до ВКТР равной 26.3°C. Авторы установили, что между компонентами в этой двойной системе существует эффективное поверхностное натяжение (ЭПН). Значение ЭПН составляет 0.01 мН/м. Если каплю чистой изомаляной кислоты поместить в водную фазу, то со временем внутри этой капли будут образовываться маленькие капельки. Это явление наблюдается как выше, так и ниже ВКТР. Объяснить этот феномен авторы статьи не смогли.

Введение небольшого количества KCl приводит к значительному увеличению критической температуры расслоения в системе вода–*i*-масляная кислота [4, 5]. Всего ~0.7 мас.% KCl увеличивает ВКТР на 16°C. Авторы этих работ определили мольный объем, вязкость и проводимость растворов *i*-масляной кислоты и воды с добавлением различных концентраций хлорида калия (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2}$ и 10^{-1} моль/л) при температурах, близких к критическим. Добавление хлорида калия приводит к увеличению мольных объемов, проводимости и к уменьшению вязкости. Также в работе приводятся коор-

динаты ВКТ: температура – 26.945°C, состав – 38.00 мас.% *i*-масляной кислоты.

Обзор литературы показал, что растворимость в двойной системе вода–*i*-масляная кислота изучена только при температурах вблизи ВКТР. Результаты определения координат верхней критической точки (ВКТ), полученные разными авторами, немного различаются. Полная фазовая диаграмма не определена, не найдены составы равновесных жидких фаз монотектического состояния и его температура.

Настоящее исследование посвящено поли-термическому изучению фазовых равновесий в двойной системе вода–*i*-масляная кислота в интервале –10–30°C с целью определения координат критической точки растворимости равновесия жидкость–жидкость, температуры и составов равновесных жидких фаз монотектического состояния.

Экспериментальная часть

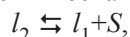
В работе в качестве растворителей были использованы вода и *i*-масляная кислота. Бидистиллированную воду ($n_D^{20}=1.3330$) получали на аппарате DEM-20 «MERA-POLNA». Препарат *i*-масляной кислоты («Вектон») квалификации «ч.» ($n_D^{20}=1.3934$) брали уже готовый к применению. Растворители идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления n_D^{20} и плотности; их физические константы совпали в пределах погрешности измерений со справочными данными [1].

Фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы H_2O –*i*- $C_4H_8O_2$ изучали визуально-политермическим методом [6] в стеклянных ампулах при давлении паров в интервале температур –10–30°C. Состав раствора, соответствующий критической точке растворимости, определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз [7] и подтверждали графически путем построения диаметра Алексева [6] на поле расслоения фазовой диаграммы системы. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 и низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» с погрешностью 0.1°C и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными десятичными ртутными термометрами. Равновесие жидкость–жидкость в смесях компонентов устанавливалось в течение 1 ч, равновесие жидких и твердой фаз достигалось через 3 ч при непрерывном перемешивании смеси. Признаком установления равновесия являлась воспроизводимость результатов измерений температур фазовых переходов при подходе к ним со стороны как более низких, так и более высоких температур.

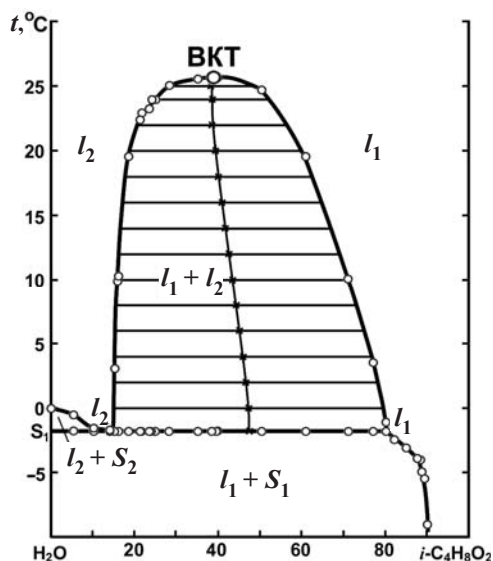


Результаты и их обсуждение

Фазовая диаграмма двойной системы вода–*i*-масляная кислота в интервале –10–25.8°С представлена на рисунке. Температуры переходов фазовых состояний в зависимости от содержания кислоты в смесях компонентов приведены в табл. 1. В системе при –1.8°С происходит невариантная монотектическая фазовая реакция:



где l_1 – органическая фаза, l_2 – водная фаза, S – твердая фаза, представляющая собой кристаллы льда. Ниже невариантной температуры осуществляется двухфазное моновариантное состояние $l_1 + S$, представляющее собой насыщенный в отношении кристаллов льда раствор. Выше невариантной температуры осуществляются два моновариантных состояния: насыщенный в отношении кристаллов льда раствор с большим содержанием воды в жидкой фазе $l_2 + S$ и равновесие двух жидких фаз $l_1 + l_2$.



Фазовая диаграмма двойной системы вода–*i*-масляная кислота в интервале температур –10–30°С

Таблица 1

Температуры переходов фазовых состояний в зависимости от содержания *i*-масляной кислоты в двойной системе вода–*i*-масляная кислота

$i\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ мас. %	$l_2 + S \leftrightarrow l$	$l_1 + S \leftrightarrow l_2 + S$	$l_2 + S \leftrightarrow l_1 + l_2$	$l_1 + l_2 \leftrightarrow l$	$l_1 + S \leftrightarrow l$
1	2	3	4	5	6
0.00	0.0				
5.23	–0.5	–1.8			
10.06	–1.6	–1.8			
14.20	–1.7	–1.8			
15.13			–1.8	3.1	
16.00			–1.8	9.9	
16.17			–1.8	10.3	
18.57			–1.8	19.6	
21.15			–1.8	22.4	
21.64			–1.8	22.9	
23.43			–1.8	23.3	
24.10			–1.8	24.0	
24.92			–1.8	24.0	
28.18			–1.8	25.1	
35.05			–1.8	25.6	
38.50			–1.8	25.7	
39.51*			–1.8	25.8*	
39.66			–1.8	25.7	
39.86			–1.8	25.7	
50.38			–1.8	24.7	
61.01			–1.8	19.6	
71.05			–1.8	10.1	
77.06			–1.8	3.6	
80.10			–1.8	–1.1	
82.03					–2.6
84.97					–3.1
87.53					–3.9
88.20					–4.0
88.85					–4.9
89.49					–5.4
89.99					–9.0

Примечание. * – верхняя критическая температура растворения (ВКТР).



Область расслоения ограничена бинодальной кривой с экспериментально найденной ВКТ, соответствующей температуре 25.8°C и содержанию кислоты в растворе 39.51 мас.%. Бинодальная кривая отделяет поле расслоения l_1+l_2 от поля гомогенно-жидкого состояния, индексированного как l_1 или l_2 . На поле двухжидкофазного равновесия построены ноды (см. рисунок) и определены графически составы равновесных жидких фаз

при пятнадцати температурах (табл. 2). В табл. 2 приведены также составы равновесных жидких фаз монотектического состояния, полученные методом графической экстраполяции линий кристаллизации и ветвей бинодальной кривой на монотектическую прямую. Через середины нод проведен диаметр Алексева, который позволил графически подтвердить состав и температуру критического раствора (ВКТ).

Таблица 2
Составы равновесных жидких фаз в системе вода–*i*-масляная кислота

Температура, °C	Содержание <i>i</i> -C ₄ H ₈ O ₂ в равновесных жидких фазах, мас.%	
	водная фаза	органическая фаза
-1.8	14.4*	80.4*
0.0	14.6	79.4
2.0	14.8	78.2
4.0	15.0	76.8
6.0	15.2	75.4
8.0	15.6	73.6
10.0	16.0	71.9
12.0	16.4	70.0
14.0	16.8	67.8
16.0	17.4	65.4
18.0	18.0	62.8
20.0	19.0	60.2
22.0	21.4	56.4
24.0	25.0	52.6
25.0	27.6	49.6

Примечание. * – содержание *i*-масляной кислоты в равновесных жидких фазах монотектического состояния.

Полученные нами результаты по координатам ВКТ двойной системы вода–*i*-масляная кислота в целом хорошо согласуются с данными работы [2].

Из рисунка видно, что данная двойная система имеет область расслоения. Одним из перспективных способов увеличения растворимости двух жидких фаз является введение солей-всаливателей. Такие соли в своем составе имеют ионы больших размеров. Полагают [8, 9], что они разрыхляют структуру воды и облегчают внедрение в нее малополярных молекул органического растворителя. Поэтому следующим этапом работы будет изучение влияния солей-всаливателей на взаимную растворимость компонентов, состав и температуру критического раствора двойной системы вода–*i*-масляная кислота.

Список литературы

1. Химическая энциклопедия / гл. ред. И. Л. Кнунянц : в 5 т. М. : Сов. энцикл., 1988–1998.
2. Greer S. C. Coexistence curves at liquid-liquid critical

points : Ising exponents and extended scaling // Phys. Rev. 1976. Vol. 14, № 5. P. 1770–1780.

3. Pojman J. A., Whitmore C., Liveri M. L., Lombardo R. Evidence for the Existence of an Effective Interfacial Tension between Miscible Fluids : Isobutyric Acid-Water and 1-Butanol-Water in a Spinning-Drop Tensiometer // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 2569–2577.
4. Cherif E., Bouanz M. Density, viscosity and electrical conductivity of isobutyric acid–water with added ions in the critical regions // Phys. and Chem. of Liq. 2009. Vol. 47, № 6. P. 626–637.
5. Cherif E., Bouanz M. Electrical Conductivity along Phase Diagram of the Critical Mixture Isobutyric Acid – Water with Added (K⁺, Cl⁻) Ions // Intern. J. of Mol. Sci. 2003. Vol. 4. P. 326–334.
6. Аносов В. Я., Озерова М. И., Филалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
7. Трейбал Р. Жидкостная экстракция / пер. с англ. ; под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
8. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
9. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. 272 с.



УДК 543.554.61

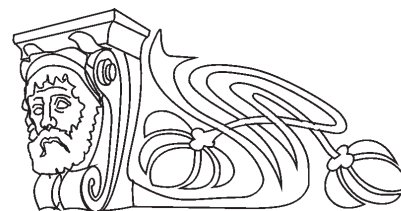
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА В ПРЕПАРАТАХ ЦЕФАЛЕКСИНА И ЦЕФУРОКСИМ АКСЕТИЛА

Е. Г. Кулапина¹, В. А. Каренко¹, О. И. Кулапина²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

²Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского

E-mail: kularinaeg@mail.ru



Разработаны методики определения основного вещества в капсулах цефалексина и таблетках цефуроксима аксетила. Для отделения вспомогательных веществ из лекарственных препаратов апробированы два способа – фильтрование и центрифугирование. Показано преимущество второго способа.

Ключевые слова: основное вещество, лекарственные препараты, цефалексин, цефуроксим аксетил.

Determination of the Main Substances in the Preparations of Cephalexin and Cefuroxime Axetil

E. G. Kulapina, V. A. Karenko, O. I. Kulapina

Techniques of determination of the main substances in capsules of cephalexin and tablets of cefuroxime axetil have been elaborated. For separation of ancillary compounds, the two modes have been approbated, *i.e.* filtration and centrifugation. The advantage of the second means has been shown.

Key words: main substance, cephalexin, cefuroxime axetil, analytical determination.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-25-28

Введение

Антибиотики – вещества, которые продуцируются микроорганизмами и подавляют рост других микроорганизмов или уничтожают их. Некоторые антибиотики оказывают сильное подавляющее действие на рост и размножение бактерий и при этом относительно мало повреждают или вовсе не повреждают клетки макроорганизма, поэтому применяются в качестве лекарственных средств. В настоящее время антибиотики являются препаратами, наиболее широко используемыми в клинической практике для лечения больных с различными инфекционными заболеваниями [1].

Бета-лактамы (β-лактамы) – самая большая группа антимикробных препаратов, которая составляет 25% от общего числа антибактериальных препаратов. Эта группа включает в себя множество наименований, объединенных наличием в их химической структуре β-лактамного кольца, отвечающего за антимикробную активность; при разрушении

β-лактамного кольца антимикробная активность препарата теряется. Основные особенности и преимущества перед другими группами лекарственных средств связаны со способностью этих препаратов подавлять рост возбудителей инфекций без серьезного побочного воздействия на организм больного [2].

Большую часть β-лактамов составляют пенициллины и цефалоспорины. Основа всех цефалоспоринов представлена дигидротиазолиновым кольцом, соединенным с β-лактамным кольцом. В основном это препараты для парентерального применения, которые в настоящее время занимают ведущее место при лечении различных инфекций в стационаре [3].

Для определения β-лактамов в различных лекарственных препаратах, фармацевтических составах и остатках антибиотика в пищевых продуктах, биосредах используются электрохимические, спектроскопические, хемилюминесцентные, хроматографические, микробиологические, иммунологические методы, капиллярный электрофорез [3, 4].

В состав лекарственных препаратов в форме таблеток, капсул входят основные действующие и вспомогательные вещества. Вспомогательные вещества – это вещества органической или неорганической природы, которые используются в процессе производства и изготовления лекарственных форм для придания им необходимых свойств. Для приготовления растворов лекарственных средств точных концентраций необходимо знать содержание в них основного вещества.

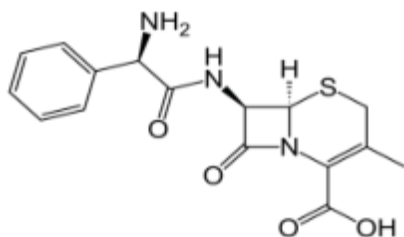
В настоящей работе проведено определение содержания основного вещества и оценка полноты отделения вспомогательных веществ в таблетках «Зиннат» (цефуроксим аксетил) и капсулах «Цефалексин». Для отделения основного вещества от вспомогательных рекомендовано два способа: фильтрование и центрифугирование.



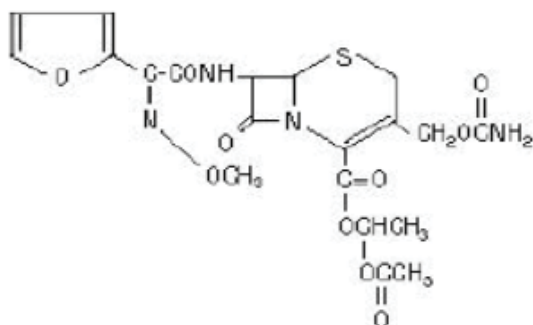
Экспериментальная часть

В работе использовались:

цефалексин – цефалоспориновый антибиотик 1-го поколения. *Коммерческое название препарата:* «Цефалексин», *фирма-производитель:* Nemofarm, Москва, *форма выпуска:* капсулы для приема внутрь, *состав:* 1 капсула содержит активное вещество цефалексин – 250 мг и вспомогательные вещества;



цефуроксим ацетил – цефалоспориновый антибиотик 2-го поколения. *Коммерческое название препарата:* «Зиннат», *фирма-производитель:* Glaxo Operations UK Limited, UK, *форма выпуска:* таблетки, *состав:* 1 таблетка содержит цефуроксим ацетил 250 мг и вспомогательные вещества.



Методики определения вспомогательных веществ из анализируемых лекарственных препаратов

Для приготовления раствора цефалексина на аналитических весах взвешивали содержимое одной капсулы препарата. Масса одной капсулы со вспомогательными веществами – 276 мг. Согласно инструкции по медицинскому применению препарата «Цефалексин» одна капсула содержит активное вещество цефалексин 250 мг [5].

Для приготовления раствора цефалексина 1 мг/мл навеску препарата 0,0276 г, содержащую 0,0250 г антибиотика, растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды ~ 1–2 мл и фильтровали через складчатый фильтр с синей лентой. Осадок на фильтре промывали дистиллированной водой (до 25мл). Промывание осадка, содержащего магния стеарат и целлюлозу микро-

кристаллическую в массе 0,0026 г (2,6 мг), через бумажный микрофильтр достаточно большим количеством дистиллированной воды ~ 23–24 мл позволяет исключить адсорбцию цефалексина на фильтре. Затем отбирали 2,5 мл приготовленного раствора и помещали в колбу вместимостью 25 мл, доводили до метки дистиллированной водой. Дополнительно промывали осадок на фильтре 5 мл дистиллированной воды и контроль полноты выделения основного вещества из препарата проводили по спектрам поглощения цефалексина.

Для отделения вспомогательных веществ из раствора цефалексина использовалось также центрифугирование навески пробы. Навеску препарата растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды в пробирке, центрифугировали, центрифугат количественно переносили в мерную колбу на 25 мл. Осадок промывали небольшими порциями дистиллированной воды, центрифугировали. Промывные воды добавляли к раствору цефалексина ($V=25$ мл). Затем отбирали 2,5 мл приготовленного раствора и помещали в колбу вместимостью 25 мл, доводили до метки дистиллированной водой. Снимали спектры поглощения цефалексина в промывном растворе.

Аналогичным образом проводили отделение вспомогательных веществ целлюлозы, натрия лаурилсульфата, масла растительного гидрогенизированного, кремния диоксида коллоидного; из пленочной оболочки: гипромеллозы, пропиленгликоля, метилпарагидроксibenзоата, пропилпарагидроксibenзоата, красителя «Опасперей» из таблеток «Зиннат». Полноту отделения цефутоксим ацетил от вспомогательных веществ контролировали по спектрам поглощения.

Спектроскопические измерения проводили на спектрофотометре Shialzu UV-1800, совмещенном с IBM PC, использовали кюветы из кварцевого стекла.

Результаты и их обсуждение

Спектрофотометрически были исследованы водные растворы цефалексина и цефутоксим ацетил; установлено, что $\lambda_{\max}=262$ нм (цефалексин) и $\lambda_{\max}=279$ нм (цефутоксим ацетил) (рис. 1, 2).

Цефалексин относится к амфотерным антибиотикам с карбоксильными и аминными группами. Эти антибиотики, как правило, содержат одну карбоксильную и одну аминную группу. По структуре молекул и кислотно-основным свойствам они близки к аминокислотам и дипептидам, могут существовать в виде аниона L^- (в щелочной среде), цвиттер-иона HL^\pm (в нейтральной среде)

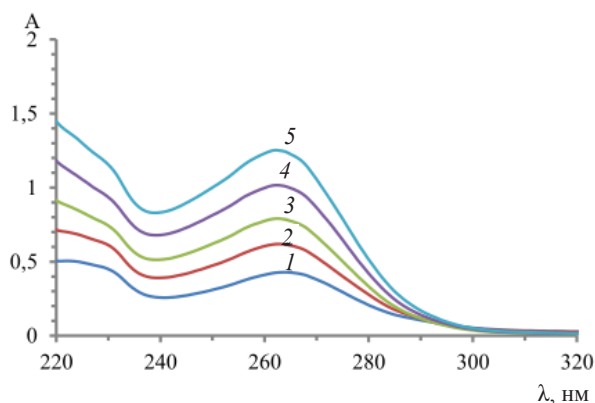


Рис. 1. Спектры поглощения свежеприготовленных водных растворов цефалексина при различных концентрациях, мкг/мл: 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) ($\lambda_{\max} = 262 \text{ нм}$, $\epsilon = 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль}\cdot\text{см}$)

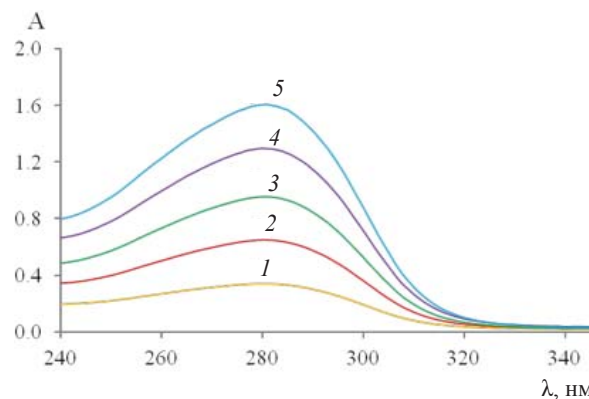


Рис. 2. Спектры поглощения свежеприготовленных водных растворов цефуроксим ацетила при различных концентрациях, мкг/мл: 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), ($\lambda_{\max} = 279 \text{ нм}$, $\epsilon = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль}\cdot\text{см}$)

или катиона H_2L^+ (в кислой среде), которые находятся в равновесии [6].

Цефуроксим относится к антибиотикам кислотного типа. Цефуроксим представляет собой кислоту, а цефуроксим ацетил – эфир, который в водных растворах гидролизует и превращается в цефуроксим.

Интервалы линейной зависимости оптическая плотность – концентрация антибиотиков составляют 3–50 мкг/мл.

После отделения вспомогательных веществ снимали спектры поглощения антибиотиков в промывных водах и центрифугатах (рис. 3, 4).

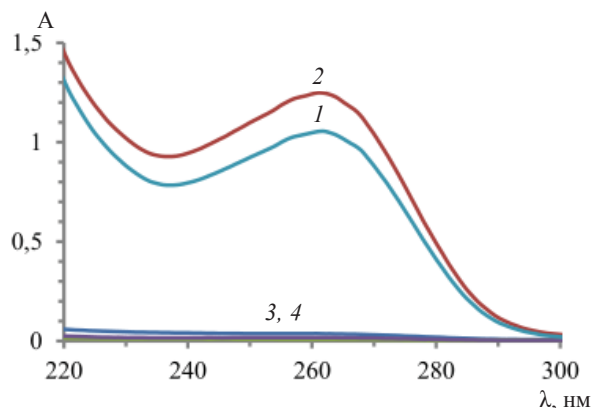


Рис. 3. Спектры поглощения свежеприготовленных водных растворов цефалексина ($C=50 \text{ мкг/мл}$): 1 – фильтрат, 2 – центрифугат, 3, 4 – промывные растворы

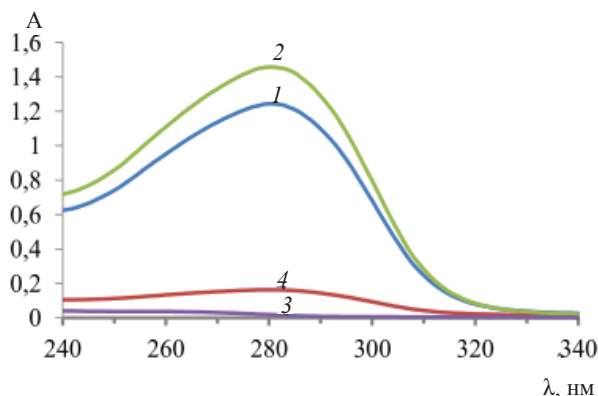


Рис. 4. Спектры поглощения свежеприготовленных водных растворов цефуроксима ацетила ($C = 50 \text{ мкг/мл}$): 1 – фильтрат, 2 – центрифугат, 3, 4 – промывные растворы

Из рис. 3, 4 следует, что полосы поглощения цефалексина и цефуроксим ацетила в промывных растворах и центрифугатах отсутствуют. На фильтре нами проведена качественная реакция на цефалексин с сульфатом

меди – результат отрицательный (на фильтре антибиотик отсутствует). По градуировочным графикам определяли содержание основных веществ в исследуемых лекарственных препаратах (таблица).

Результаты определения основного вещества в лекарственных препаратах ($C_{\text{исх}} = 50 \text{ мкг/мл}$)

Антибиотик	Фильтрат		Центрифугат	
	С, мкг/мл	%	С, мкг/мл	%
Цефалексин	41,9	83,8	49,7	99,4
Цефуроксим ацетил	38,8	77,6	45,4	90,8



Для полного отделения вспомогательных веществ из исходных растворов цефуроксим аксетила и цефалексина следует рекомендовать центрифугирование.

Список литературы

1. Яковлев В. П., Яковлев С. В. Антибактериальные препараты : современное состояние и перспективы // Антибиотики и химиотерапия. 2001. Т. 46, № 11. С. 19–22.
2. Егоров Н. С. Основы учения об антибиотиках. М. : Наука, 2004. 528 с.
3. Кулапина О. И., Кулапина Е. Г. Антибактериальная

терапия. Современные методы определения антибиотиков в лекарственных и биологических средах. Саратов : Саратовский источник, 2015. 91 с.

4. Кулапина Е. Г., Снесарев С. В., Кулапина О. И., Барина О. В. Некоторые проблемы обеспечения избирательности и чувствительности определения антибиотиков в лекарственных и биологических средах // Проблемы аналитической химии : в 18 т. Т. 16. Фармацевтический анализ. М. : Аргамак-Медиа, 2013. С. 326–361.
5. Машковский М. Д. Лекарственные средства : в 2 ч. М. : Новая волна, 2014. Ч. 1, 2. 1206 с.
6. Алексеев В. Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов. Тверь : Изд-во Твер. гос. ун-та, 2009. 104 с.

УДК 543.54:547

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА И НЕКОТОРЫХ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК В ВИНАХ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И ТОНИЗИРУЮЩИХ НАПИТКАХ

Е. И. Селифонова, Д. В. Салькова, Р. К. Чернова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: selif-ei@yandex.ru



Методом капиллярного электрофореза определено содержание кофеина и пищевых добавок: аскорбиновой (E300), сорбиновой (E200), бензойной (E210) кислот; подсластителей – сахарина натрия (E954), ацесульфама калия (E 950) в винах, энергетических напитках и чае. Дана сравнительная характеристика содержания кофеина и вышеуказанных пищевых добавок в напитках. Проведено сопоставление с соответствующими нормативами. Показано, что концентрация бензойной кислоты выше ПДК в напитках FLESH и MONETO.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, пищевые добавки, содержание, энергетические напитки, чай, вина.

Determination of Caffeine and Some Food Additives Wines, Energy and Soft Drinks

E. I. Selifonova, D. V. Salkova, R. K. Chernova

The method of capillary electrophoresis to determine the content of caffeine and food additives: ascorbic (E300), sorbic (E200), benzoic (E210) acids; sweeteners – saccharin sodium (E954), acesulfame potassium (E 950) in wines, energy drinks and tea. The comparative characteristic of the caffeine content, and the aforementioned food additives in beverages. A comparison with the corresponding regulations. It is shown that the concentration of benzoic acid in beverages above the maximum allowable concentration in beverages FLESH and MONETO.

Keywords: capillary electrophoresis, nutritional supplements, content, energy drinks, teas, wines.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-28-35

Введение

Капиллярный электрофорез является одним из наиболее эффективных методов разделения

и определения состава многокомпонентных смесей. Метод характеризуется экспрессностью, высокой эффективностью разделения, микрообъемами анализируемого раствора, отсутствием колонки и твёрдого сорбента, проблем с его «старением» (в отличие от ВЭЖХ), а также практически не требуется применения органических растворителей [1, 2].

Кофеин и пищевые добавки с международными кодами – E300, E200, E210, E954, E950 – в дозах, превышающих нормы, влияют отрицательно на организм человека. В больших дозах кофеин приводит к упадку мозговой деятельности, истощению. Злоупотребление продуктами с высоким содержанием подсластителей нередко сопровождается нервными расстройствами, фиксируется интенсивное отмирание нервных клеток. Консерванты, обладая противомикробным, противогрибковым и противобактериальным эффектами, попадая в организм человека, способствуют подавлению иммунитета, нарушению обмена веществ, а также могут вызывать аллергические реакции. В связи с этим употребление пищевых добавок нормируется и подлежит контролю.

Для определения кофеина, консервантов и подсластителей применяют электрохимические, спектрофотометрические, хроматографические, масс-спектрометрические, капиллярно-электрофоретические методы. Наиболее часто применя-



емыми являются хроматографические методы. Так, была разработана методика количественного определения кофеина и его метаболитов: параксантина, теобромина, теофиллина в плазме крови крыс с использованием ВЭЖХ и УФ-детектирования [3]. Также метод ВЭЖХ часто применяется для определения сорбиновой, бензойной кислот и сахарината натрия [4]. Разделить кофеин и полифенольные соединения позволяет мицеллярная электрокинетическая хроматография с обращенной полярностью [5]. Аскорбиновую кислоту определяют методами мицеллярной элек-

трокинетической хроматографии и капиллярного зонного электрофореза. Данные методы широко используются для определения аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах [6].

Сложная задача одновременного определения кофеина, аскорбиновой, сорбиновой, бензойной кислот, сахарината натрия и ацесульфама калия в пищевых продуктах успешно решается методом капиллярного электрофореза, который использован в настоящей работе.

Исследованные пробы напитков представлены в табл. 1.

Таблица 1

Виды исследуемых напитков

№	Тип проб	Название	Производитель	Нормативы
1	Вина	CinZanoBianco* (белый)	Давиде Кампари - Милано С.п.А.	ГОСТ 32030-2013
2		MONETO	Шек Италия С.п.А.	
3		Fragolino*	Каза Виникола Морандо	
4		«Молоко любимой женщины»	Биндерер Св. Урсула Вайнкеллерай	ГОСТ Р 51158-2009
5		MUSCAT PATRAS DEUS	Кавино	ГОСТ 32030-2013
6		Домашнее (купленное)	–	–
7		Домашнее	–	–
8	Энергетические напитки	Burn	The Coca-Cola Company	ТУ 9185-020-40227765
9		Strike	ООО «Напитки Очаково»	ГОСТ Р 52845-2007
10		Red Bull	Red Bull GmbH	ГОСТ Р 52844-2007
11		Flesh	ООО Пивоваренная компания «Балтика»	
12		Hell	ХЭЛЛ Энерджи Мадьярорсот КФГ	
13	Чай	«Принцесса Нури» (черный без сахара)	НЕП	ТУ 9191-001-39420178
14		Принцесса Нури» (черный с сахаром)		
15		««Принцесса Ява» (зеленый без сахара)	–	–
16		Lipton Ice tea	Unilever	ГОСТ 28188-89
17		Nestea	The Coca-Cola Company	ТУ 9185-021-40227765

Примечание. *Винный напиток.

Материалы и методы исследования

В работе были использованы препараты (х.ч.): натрий тетраборнокислый десятиводный, додецилсульфат натрия, гидроксид натрия, соляная кислота, этилендиамин (комплексон III), сорбат калия, аскорбиновая кислота, бензоат натрия, кофеин фармакопейный, ацесульфам калия, сахаринат натрия.

Применялся буферный раствор, включающий 0,05 моль/л раствор натрия тетраборнокислого, 0,2 моль/л раствор додецилсульфата натрия, дистиллированную воду.

Определение концентрации компонентов в пробах проводили с использованием граду-

ировочных и контрольного стандартных растворов. Для этого готовили исходные растворы всех определяемых компонентов концентрации 1000 мг/л. К раствору аскорбиновой кислоты добавлялся комплексон III для увеличения срока годности (все растворы хранили в холодильнике при $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение нескольких месяцев или недель). Для приготовления градуировочного раствора № 1 в сухую плоскодонную колбу вместимостью 100 мл помещали по 5 мл растворов аскорбиновой и сорбиновой кислот, по 10 мл растворов бензойной кислоты, кофеина, сахарината натрия и ацесульфама калия, тщательно перемешивали. Для приготовления градуировочного



раствора № 2 в мерную колбу вместимостью 25 мл помещали 10 мл градуировочной смеси № 1, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Для приготовления градуировочного раствора № 3 в мерную колбу вместимостью 50 мл помещали 5 мл градуировочной смеси № 2, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Для приготовления контрольного раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл помещали 5 мл градуировочной смеси № 1, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Номинальные значения массовой концентрации аскорбиновой и сорбиновой кислот в контрольной смеси составляли 10 мг/л, остальных компонентов 20 мг/л (табл. 2).

Таблица 2

Массовые концентрации компонентов в стандартных растворах

Компонент	Концентрация компонентов, мг/л			
	Градуировочные растворы			Контрольный раствор
	№ 1	№ 2	№ 3	
Кофеин	200	80	8	20
Аскорбиновая кислота	100	40	4	10
Сорбиновая кислота	100	40	4	10
Бензойная кислота	200	80	8	20
Сахаринат натрия	200	80	8	20
Ацесульфам калия	200	80	8	20

Работа проводилась с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель 103 РТ», с положительной полярностью источника высокого напряжения, внутренним диаметром капилляра 75 мкм, полной длиной капилляра 60 см и эффективной длиной 50 см. Система оснащена специализированным программным обеспечением на основе персонального компьютера. Детектор – фотометрический (254 нм) [1].

Перед выполнением измерений проводились работы: отбор и подготовка проб, подготовка и градуировка системы капиллярного электрофореза.

Подготовка капилляра. Для ежедневной подготовки капилляр непосредственно перед анализом промывали 5 мин раствором гидроксида натрия, 5 мин – дист. водой, 10 мин – раствором ведущего электролита. Между анализами капилляр промывали буферным раствором при напряжении +25 кВ в течение 5 мин.

Подготовка пробы. Анализируемую пробу напитка подготавливали, фильтруя в сухую посуду через целлюлозно-ацетатный фильтр (размер пор 0,2 мкм), отбрасывая первый 1 мл фильтрата. В сухую пробирку «Эппендорф» помещали 1 мл подготовленной пробы, центрифугировали в течение 5 мин при 5000 об/мин и регистрировали электрофореграммы. В применяемом буферном растворе (ведущий электролит) исследуемые соединения, кроме кофеина, находятся в ионизированном состоянии в форме анионов, что и позволяет для их отдельного определения применять капиллярный электрофорез. Кофеин же находится в недиссоциированном состоянии. Для его перевода в анионную форму в состав ведущего электролита вводили анионное поверхностно-активное вещество – додецилсульфат натрия (ДДС) 0,2 моль/л, при этом в растворе появлялись отрицательно заряженные мицеллы. Гидрофобные молекулы кофеина сольбилизируются мицеллами ДДС и вместе с ними перемещаются при наложении высокого напряжения на электроды к аноду. Таким образом, анионы кислот и мицеллярная форма кофеина разделяются вследствие различий их электрофоретических подвижностей.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены примеры электрофореграмм исследованных напитков, на которых наблюдаются пик кофеина, анионов аскорбиновой, сорбиновой и бензойной кислот, сахарината натрия и ацесульфама калия.

Анализ пиков на электрофореграмме (см. рис. 1, а) показал, что по времени миграции (t_m) в пробе обнаружены: кофеин ($t_m = 5,5$ мин), сорбиновая кислота ($t_m = 8,2$ мин), ацесульфам калия ($t_m = 11,1$ мин). Присутствие указанных компонентов было подтверждено также методом стандартных добавок (см. рис. 1, б) по увеличению интенсивности пиков соответствующих веществ.

Анализ пиков на электрофореграмме (см. рис. 2, а) показал, что по времени миграции (t_m) в пробе обнаружены: кофеин ($t_m = 5$ мин), аскорбиновая кислота ($t_m = 6,7$ мин), сорбиновая кислота ($t_m = 7$ мин). Присутствие указанных компонентов было подтверждено также методом стандартных добавок (см. рис. 2, б) по увеличению интенсивности пиков соответствующих веществ.

По окончании анализа проводили разметку пиков. Всего было выполнено более 60 анализов.

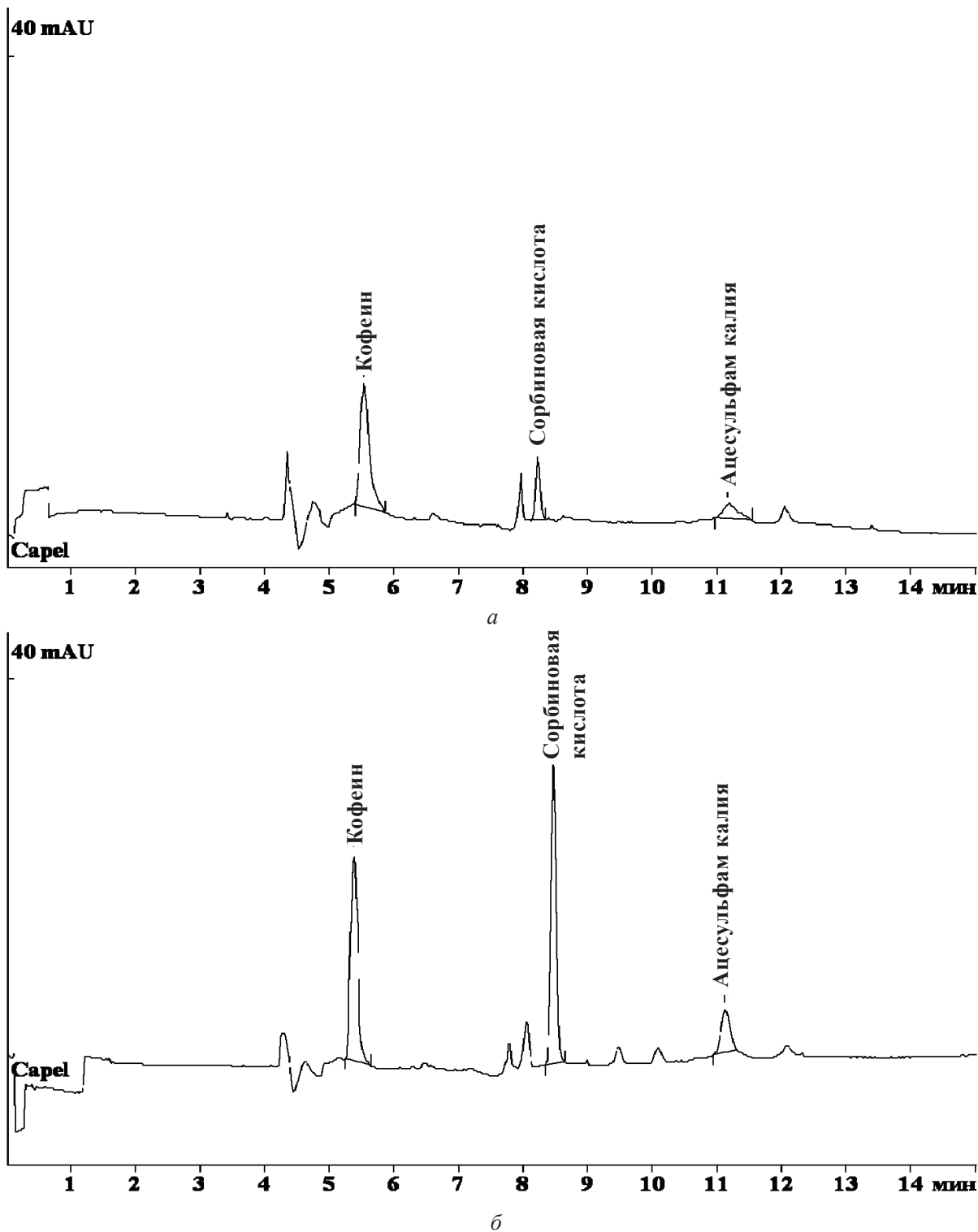


Рис. 1. Электрофореграммы энергетического напитка Hell: *а* – исходная проба, *б* – проба напитка с добавкой стандарта

Для определения концентрации пищевых добавок были сняты электрофореграммы градуировочных смесей (см. табл. 2), после обработки электрофореграмм по полученным данным

согласно программе «МультиХром 1.5» были построены градуировочные графики для каждого из определяемых компонентов, по которым находили их концентрации в напитках (табл. 3).

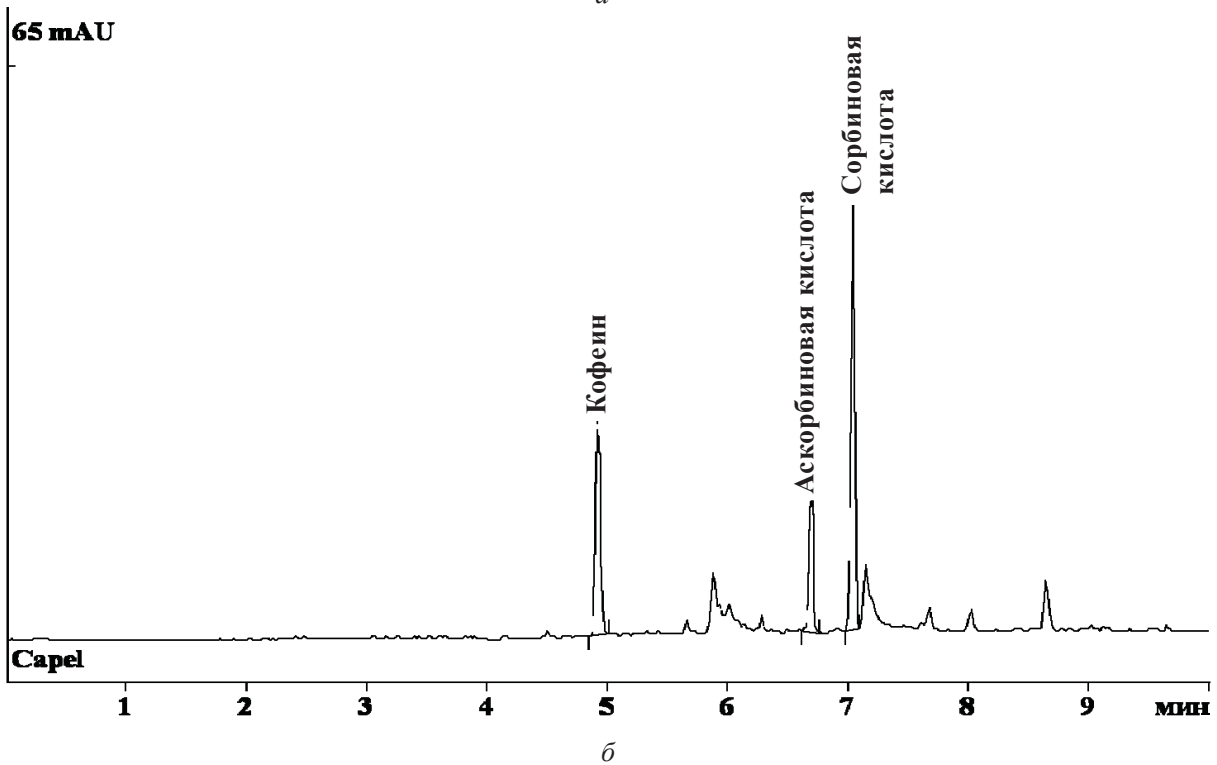
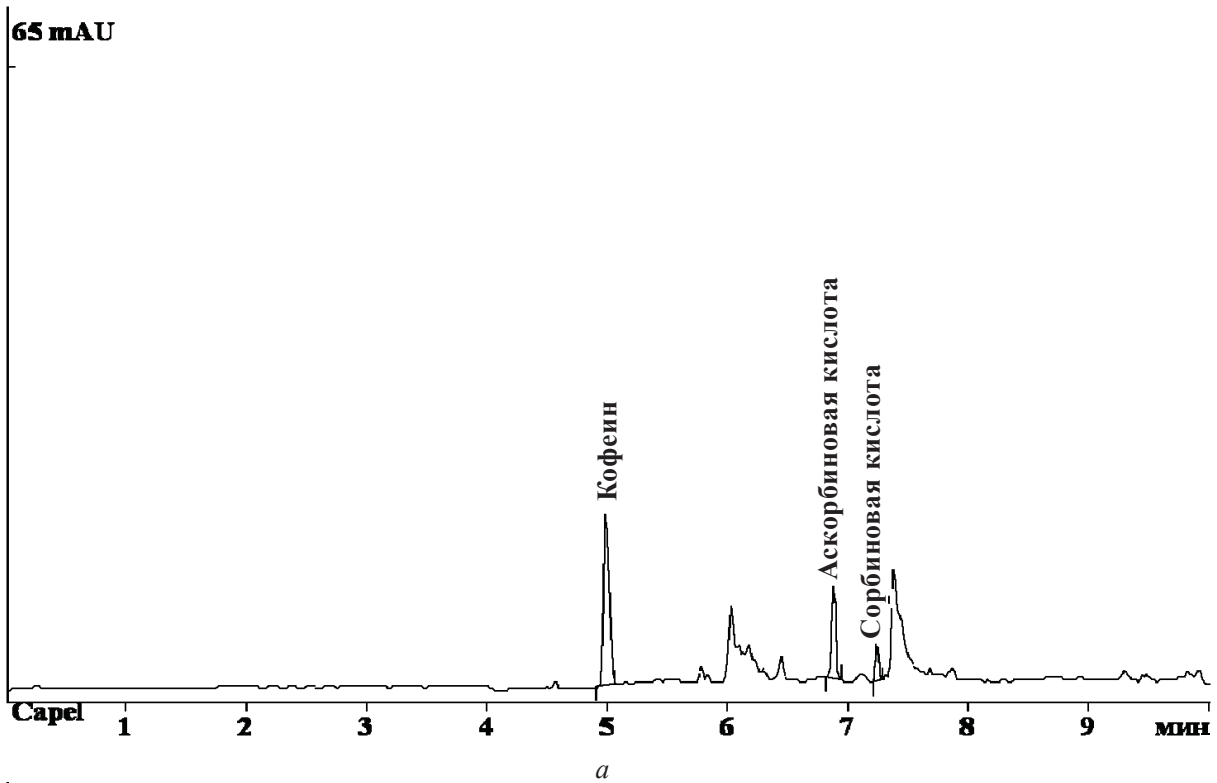


Рис. 2. Электрофореграммы чая «Принцесса Ява» (зеленый без сахара): а – исходная проба, б – проба напитка с добавкой стандарта

Всего было исследовано 17 проб напитков (см. табл. 1) на содержание 6 вышеуказанных пищевых добавок. Полученные результаты обобщены в табл. 4–6.

Анализ данных табл. 4 показал, что кофеин обнаружен в очень малых количествах только в пробе винного напитка «Fragolino». Аскорбиновая кислота обнаружена во всех винах, кроме



Таблица 3

Градуировочные графики для определения концентрации кофеина, консервантов и подсластителей, уравнения и величины достоверности аппроксимации

Компонент	$y = ax+b$	R^2	Градуировочный график
Кофеин	$y = 0,3175x - 0,2892$	0,9959	
Аскорбиновая кислота	$y = 1,1543x - 3,6606$	0,9989	
Сорбиновая кислота	$y = 6,0859x - 7,568$	0,9966	
Бензойная кислота	$y = 0,1509x - 0,5393$	0,9972	
Сахаринат натрия	$y = 0,1552x - 0,9555$	0,9909	
Ацесульфам калия	$y = 0,4191x - 1,2629$	0,9966	



MUSCAT PATRAS DEUS. Большое количество консервантов по сравнению с другими пробами вин отмечено в пробе MONETO, в нём же обнаружено большое содержание ацесульфам К.

Консервантов не было обнаружено лишь в CinZano Bianco, а подсластители содержались только в MUSCAT PATRAS DEUS, MONETO и белом вине «Молоко любимой женщины».

Таблица 4

Массовые концентрации компонентов в исследованных винах, мг/л

Вино или винный напиток	Кофеин	Аскорбиновая кислота	Сорбиновая кислота	Бензойная кислота	Сахаринат Na	Ацесульфам К
CinZanoBianco (белый)	–	8,29±1,66	–	–	–	–
«Fragolino»	6,41±0,77	8,03±1,61	1,85±0,52	–	–	–
Домашнее (купленное)	–	3,49±0,70	1,84±0,52	–	–	–
MUSCAT P. D.	–	–	1,94±0,54	–	21,1±2,5	–
MONETO	–	7,61±1,52	130±36	498±100	–	192±38
Домашнее	–	12,7±2,5	32,0±9,0	–	–	–
«Молоко любимой женщины»	–	6,39±1,28	15,8±4,4	50,4±10,1	–	48,1±9,6

Таблица 5

Массовые концентрации компонентов в исследованных чаях, мг/л

Чай	Кофеин	Аскорбиновая кислота	Сорбиновая кислота	Бензойная кислота	Сахаринат Na	Ацесульфам К
«Принцесса Нури» (черный без сахара)	159±19	7,28±1,46	1,58±0,44	–	–	–
«Принцесса Ява» (зеленый без сахара)	180±22	7,09±1,42	1,34±0,38	–	–	–
«Принцесса Нури» (черный с сахаром)	140±17	7,51±1,50	1,73±0,48	–	–	16,5±3,3
Lipton Ice tea	52,2±6,3	29,0±5,8	1,63±0,46	10,3±2,1	32,2±3,9	–
Nestea	49,1±5,9	3,66±0,73	1,36±0,38	–	–	176±35

Таблица 6

Массовые концентрации исследуемых компонентов в энергетических напитках, мг/л

Энергетический напиток	Кофеин	Аскорбиновая кислота	Сорбиновая кислота	Бензойная кислота	Сахаринат Na	Ацесульфам К
Burn	333±40	7,94±1,59	170±48	129±26	–	17,7±3,5
Strike	145±17	–	–	129±26	6,87±0,82	22,7±4,5
Red Bull	396±48	5,12±1,02	3,09±0,87	–	–	69,1±13,8
Flesh	286±34	530±106	14,5±4,1	172±34	–	–
Hell	386±46	–	5,02±1,41	–	–	45,7±9,1

Среди исследованных видов чая было обнаружено, что максимальное количество кофеина содержится в зеленом чае «Принцесса Ява», а минимальное – в прохладительном напитке Nestea. Прохладительные напитки LiptonIce tea и Nestea содержат меньше кофеина, чем обычные чаи, которые нужно заваривать. Аскорбиновая кислота содержится в небольшом количестве в каждом виде чая, максимальное ее содержание имеет напиток LiptonIce tea. Следует отметить, что все виды чая имеют очень малое приблизительно одинаковое содержание сорбиновой кислоты. Добавки E210 и E954 обнаружены только в напитке Lipton Ice tea, а подсластитель ацесульфам К –

только в напитке Nestea и чёрном чае с сахаром.

При исследовании энергетических напитков обнаружено большое содержание кофеина в напитке Red Bull, он близок к предельно допустимой концентрации (табл. 7). Аскорбиновая кислота в большом количестве находится в напитке Flesh, а сорбиновая – в напитке Burn. Одинаковое содержание бензойной кислоты обнаружено в напитках Burn и Strike. Подсластители содержатся во всех энергетических напитках в предельно допустимой концентрации.

Для исследуемых пищевых добавок известен ряд нормативов по допустимым уровням содержания в продуктах питания (см. табл. 7).



Нормативы на содержание исследуемых пищевых добавок в напитках

Объект	Добавка, мг/л				
	Кофеин	Сорбиновая кислота	Бензойная кислота	Сахаринат натрия	Ацесульфам калия
Энергетические напитки	Не менее 151, не более 400 ГОСТ Р 52844-2007	300	150	80	350
		Сан Пин 2.3.2.1293-03			
Прохладительные напитки	–	300	150	80	350
		СанПиН 2.3.2.1293-03			
Вина (винные напитки)	–	300	200	80	350
		СанПиН 2.3.2.1293-03			

Сопоставление полученных результатов с нормативными значениями показало, что концентрацию бензойной кислоты, выше предельно допустимой, имели напитки: энергетический напиток Fresh, вино MONETO. Кофеин, консерванты, подсластители во всех пробах содержались в пределах допустимых норм.

Список литературы

1. Комарова Н. В., Каменцев Я. С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб. : ООО «Веда», 2006. С. 10–12.
2. Юрьев А. В. Применение метода капиллярного электрофореза при анализе фармпрепаратов // Актуальные проблемы аналитической химии : тез. докл. Всерос. конф. М., 2002. С. 107–108.
3. Новицкая Я. Г., Литвин А. А., Жердев В. П., Блынская Е. В., Кондаков С. Э. Количественный анализ кофеина и его метаболитов в плазме крови крыс с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии как метода для определения метаболических отношений // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2013. Т. 54, № 1. С. 56–60.
4. Ferreira I., Mendes E., Brito P., Ferreira M. A. Simultaneous determination of benzoic and sorbic acids in quince jam by HPLC // Food Res. Intern. 2000. Vol. 33, iss. 2. P. 113–117.
5. Карцова Л. А., Ганжа О. В. Мицеллярная электрокинетическая хроматография с обращенной полярностью при разделении полифенольных соединений и кофеина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7, вып. 6. С. 902–908.
6. Зыкова Е. В., Сандецкая Н. Г., Островский О. В., Воровский В. Е. Определение аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах методами капиллярного зонного электрофореза и мицеллярной электрокинетической хроматографии // Хим.-фарм. журн. 2010. Т. 44, № 8. С. 50–52.

УДК 547.812'497.1

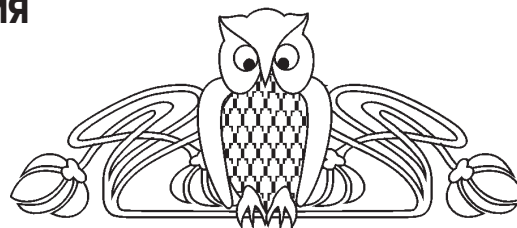
СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В РЯДУ СОПРЯЖЕННЫХ ЕНОНОВ

А. А. Аниськов, И. Н. Ключкова, М. П. Щекина, К. А. Андреев, Р. С. Тумский

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: roma_ronaldinho@rambler.ru

Осуществлены реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения сопряженных диметилиденацетонов, содержащих различные периферические заместители с азометин-идами. Установлено, что взаимодействие не является хемоселективным и протекает с участием двух неэквивалентных реакционных центров диенона диастереоселективно с образованием смеси структурных изомеров эндоциклоприсоединения. Моноенон трансформируется в спиропирролизидин диастереоселективно.

Ключевые слова: 1,3-диполярное циклоприсоединение, ненасыщенные кетоны, азометин-идиды.



Stereochemical Aspects of Reaction of 1,3-dipolar Cycloaddition in a Row of Conjugated Enones

A. A. Aniskov, I. N. Klochkova, M. P. Schekina, K. A. Andreev, R. S. Tumskiy

The reaction of 1,3-dipolar cycloaddition of conjugated aryl(hetaryl) methyldeneacetones, which containing various peripheral substituents, with azomethine ylides was carried out. It was established that the interaction is not chemoselective and proceeds with the participa-



tion of two non-equivalent reaction centers of dipolarophile with high diastereoselectivity. The products of cycloaddition were a mixture of structural isomers *endo*-cycloaddition. Monoene transform to spiropyrrolidines with high *endo*-stereoselectivity.

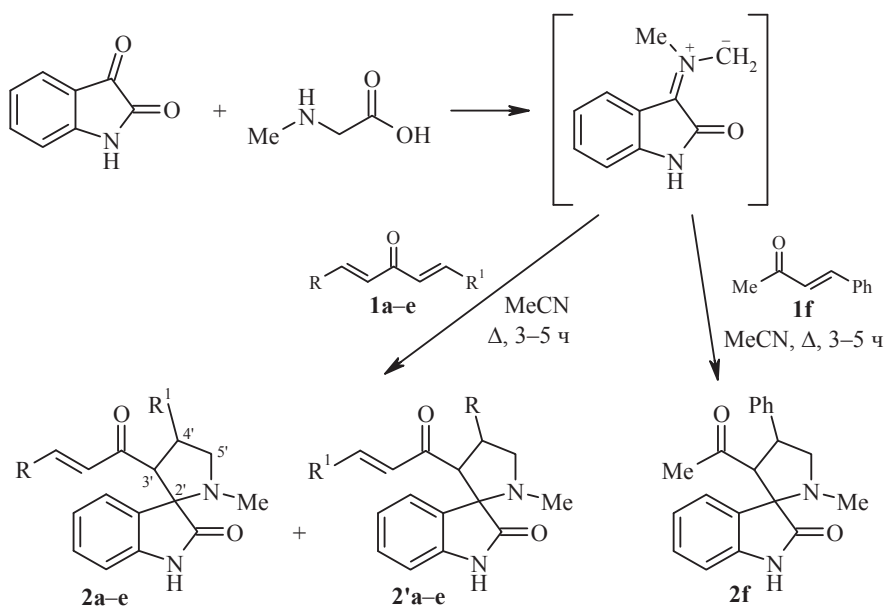
Key words: 1,3-dipolar cycloaddition, unsaturated ketones, azomethine ylides.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-35-42

Эффективным способом моделирования типичных гетероциклических систем являются реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения [1–3]. В качестве дипольрофилов широко использовались сопряженные моноены и диены симметричного строения [4–6]. Карбонилсодержащие дипольрофилы, имеющие различные периферические заместители, представлены единичными публикациями [7, 8]. Однако наличие в

структуре исходных карбонильных соединений различных заместителей на β -углеродных атомах еноновой системы требует решения вопросов хемо- и стереонаправленности процесса, что явилось целью данного исследования.

Реакцию диенов **1 a-e** и моноена **1f** с азометин-илидом осуществили как трехкомпонентное взаимодействие эквимольных количеств кетона, изатина и саркозина. При использовании в качестве дипольрофилов кетонов **1 a-e**, содержащих две неэквивалентные двойные связи, вероятно протекание нехемоселективной, диастереонаправленной реакции, приводящей к структурным изомерам **2 a-e** и **2' a-e**; нельзя также исключить хемоселективный процесс циклоприсоединения с образованием эндо- и экзодиастереомеров:



a R = Ph, R¹ = 2-ClC₆H₄; **b** R = Ph, R¹ = 4-Me₂NC₆H₄; **c** R = 2-фурил, R¹ = 4-ClC₆H₄; **d** R = 2-фурил, R¹ = 2-ClC₆H₄; **e** R = 2-фурил, R¹ = 3-O₂NC₆H₄

Определить направление реакции возможно, исключив из структуры исходных диенов неэквивалентный реакционный центр. По данным ТСХ и спектроскопии ЯМР ¹H, в случае моноена **1f** циклоприсоединение протекает диастереоселективно с образованием единственного изомера – спиро-пирролидина **2f**. В спектре ЯМР ¹H соединения **2f** присутствуют сигналы протонов 5'-CH₂ при 3.34 и 3.50 м.д. (J=8.5 Гц), мультиплет протона 4'-СН при 4.21–4.27 м.д. и дублет протона 3'-СН при 3.75 м.д. (J=9.3 Гц). Диены **1 a-e**, имеющие 2 реакционных центра, образуют смеси струк-

турных изомеров **2 a-e** и **2' a-e**. В спектрах ЯМР ¹H этих соединений отмечены триплетные сигналы диастереотопных атомов водорода 5'-CH₂ пирролидинового кольца при 3.25–3.63 и 3.38–3.68 м.д. (J=8.8–9.1 Гц), мультиплетные сигналы протонов 4'-СН при 4.36–4.62 м.д., дублеты протонов 3'-СН при 3.92–4.12 м.д. (J=6.7–9.2 Гц). Также отмечены ключевые сигналы минорных изомеров **2' a-e**: дублеты протонов 3'-СН при 3.96–4.19 м.д. (J = 6.8–9.2 Гц) и мультиплеты протонов 4'-СН при 4.31–4.45 м.д. В спектрах ЯМР ¹³C присутствуют сигналы sp³-гибридизованных



атомов С-4', С-3' и С-5' пирролидинового фрагмента при 43.6–44.0; 64.2–65.3 и 60.3–60.9 м.д. соответственно, спироциклического атома С-2' при 72.4–74.2 м.д., амидной группы при 174.8–179 м.д. и карбонильного фрагмента при 194.7–199.1 м.д. К сожалению, препаративного разделение изомеров **2 a-e** и **2' a-e** затруднено вследствие близкой хроматографической подвижности. Следует отметить, что в случае использования енона **If** наблюдается образование единственного диастереомера, следовательно, можно предположить, что в случае кетон **1 a-e** реакция протекает также диастереоселективно, и минорные соединения **2' a-e** являются структурными изомерами спиранов **2 a-e**.

В спектре HSQC соединения **2e** отмечены кросс-пики, соответствующие корреляции протонов и атомов углерода положений С4, С5, С3 соответственно: 4.54 м.д./43.4 м.д., 3.47 м.д. и 3.63 м.д./60.0 м.д., 3.99 м.д./65.33 м.д. Сигнал 74.2 м.д. не имеет кросс-пики в спектре HSQC, что позволяет идентифицировать его как спироциклический атом С2, кросс-пики 8.38 м.д./123.3 м.д., 7.86 м.д./134.4 м.д. соответствуют корреляции протонов и атомов углерода ортоположений ароматического заместителя (рис. 1).

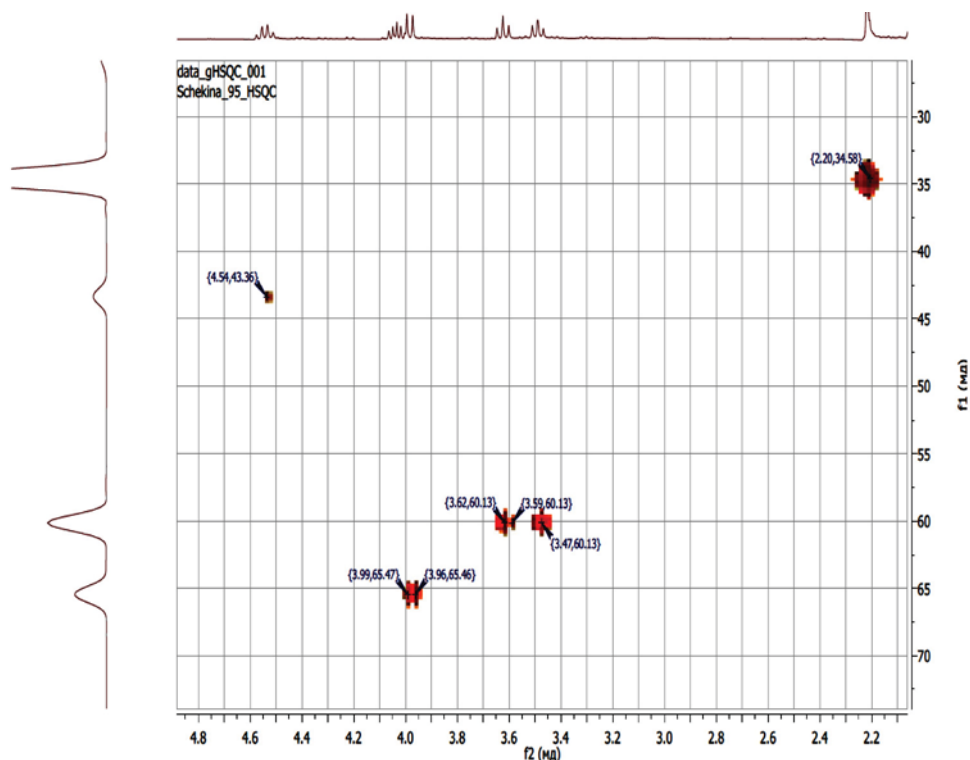


Рис. 1. Фрагмент спектра HSQC соединения **2e**

В ходе реакции циклоприсоединения происходит образование трёх новых связей, а синтезированные пирролидиноспирооксоиндолы **2, 2' a-e** содержат три стереогенных центра, включая спиро-узел, что обуславливает существование четырёх пар диастереомеров. Однако в случае согласованного присоединения диполя относительная конфигурация стереоцентров С-3' и С-4' определяется конфигурацией соответствующих положений реагирующего дипольофила.

Транс-конфигурация заместителей при кратной связи диенона определяет транс-конфигурацию протонов при атомах С-3' и С-4' пирролидинового фрагмента, что подтверждено

данными спектроскопии NOESY 1D. Так, селективное насыщение протонов при атоме С-4' в соединении **2e** приводит к NOE усилению сигнала протонов при атоме С-5', для протонов при атоме С-3' ядерный эффект Оверхаузера не наблюдался (рис. 2, 3).

Следует отметить наблюдаемое в спектре усиление сигнала 7.12 м.д., который соответствует протону оксоиндольного фрагмента, что свидетельствует о пространственной близости данного фрагмента и протона С4. Это дает возможность предположить, что оксоиндольный фрагмент ортогонален пирролидиновоу кольцу.

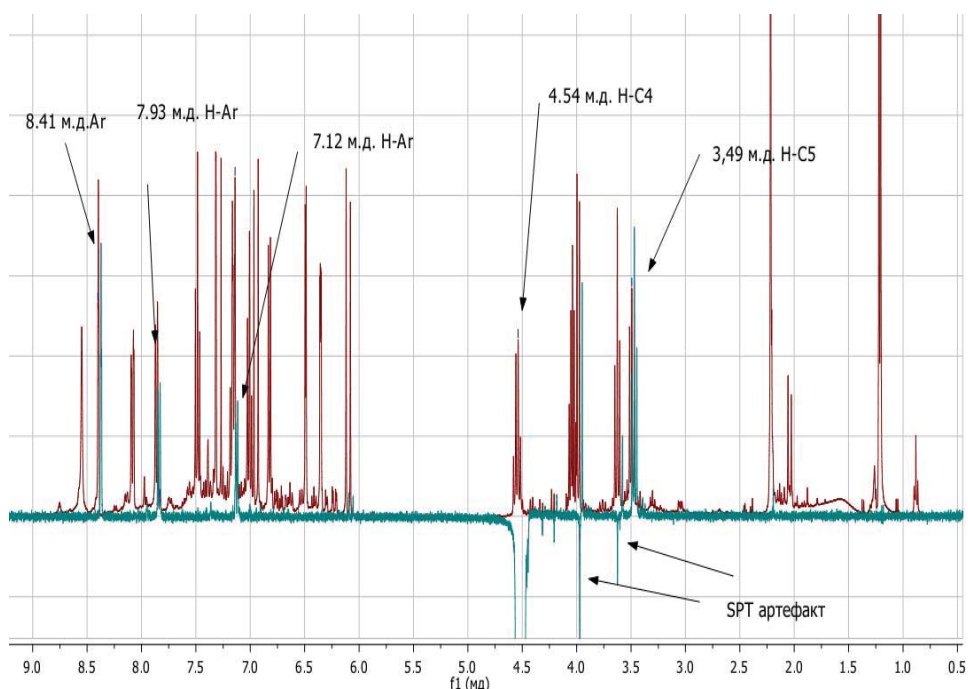


Рис. 2. Наложенные спектры ^1H и NOE соединения **2e**

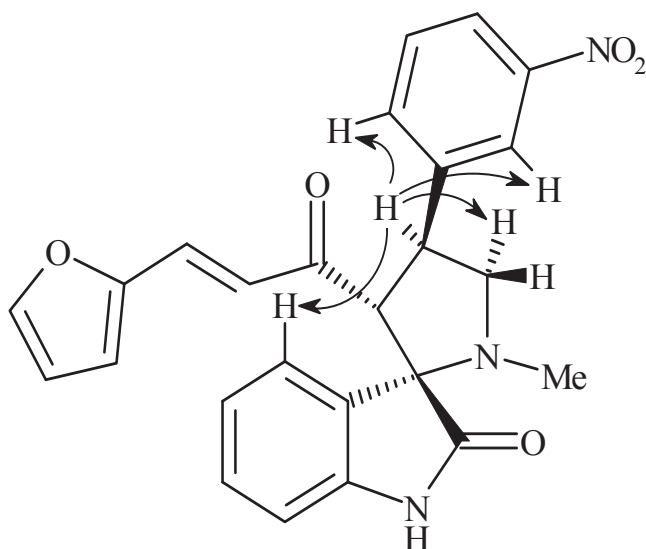


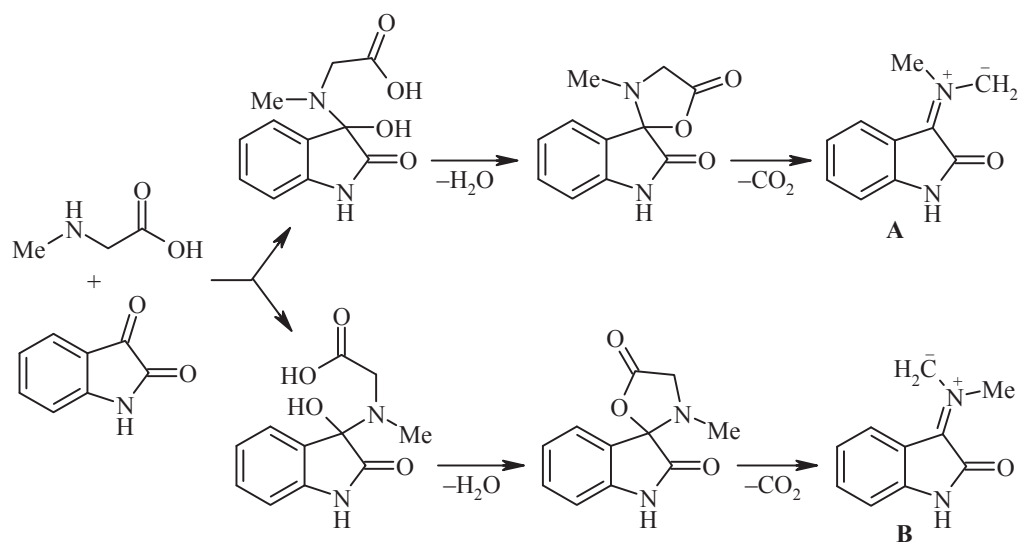
Рис. 3. Корреляции NOE протона 4'-CH пирролидинового фрагмента в спектре изомера **2e**

Относительная конфигурация спиро-узла C-2' при согласованном присоединении может быть обусловлена конфигурацией реагирующего азометин-ирида. Известно, что 1,3-диполь может генерироваться в ходе трёхстадийного процесса, и при этом образуются два типа диполей: S-сочлененный **A** и W-сочлененный **B**.

Согласованное присоединение диполей **A** и **B** к двойной связи енонов **1 a-f** через переходные эндо- и экзосостояния может приводить

к диастереомерным структурам **2 a-f** и **2'' a-f** соответственно, отличающимся относительной конфигурацией спиро-узла. При этом вероятен как селективный, так и неселективный процесс эндо- или экзоприсоединения с выделением смеси диастереомеров **2 a-f**, **2'' a-f**. Установлено, что реакция протекает стереоселективно и приводит к образованию диастереомеров **2**.

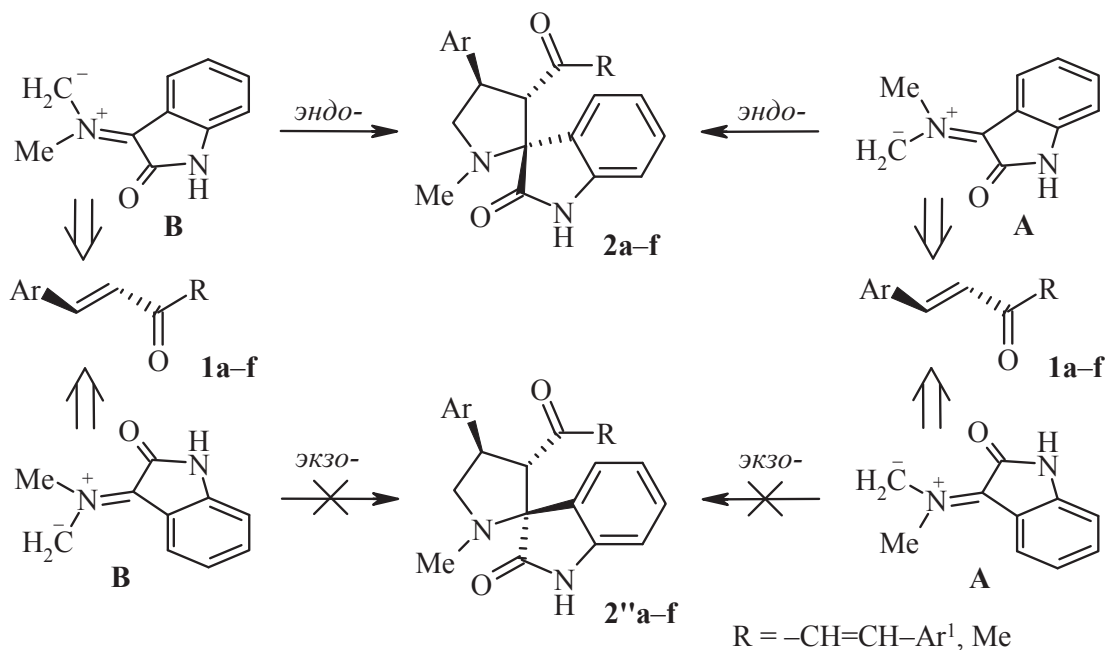
Относительная конфигурация спиро-узла, характерная для изомеров **2**, подтверждается



данными спектроскопии NOESY 1D. При селективном насыщении протона при атоме С-4' для мажорного изомера **2e** отмечено NOE усиление сигнала ароматического протона Н-4 оксоиндольного фрагмента, что говорит о протекании эндоприсоединения.

Причину наблюдаемой селективности можно объяснить возможной реализацией вторичных

орбитальных взаимодействий для переходного эндосостояния. Следует отметить, что продукты эндопереходных состояний W- и S-сочлененных диполей идентичны. Поэтому однозначно сделать вывод о конфигурации реагирующего азометин-ирида не представляется возможным, поскольку ключевой атом углерода С-5' является простереогенным.



Идентификация мажорных изомеров **2 a-e** производилась исходя из данных спектроскопии НМВС ¹H-¹³C. Так, в спектре смеси изомеров **2e**, **2'e** отмечены кросс-пики между сигналом протона при 4.53–4.62 м.д. и сигналами углерода при

122.9, 133.5, 144.1 и 198.3 м.д., соответствующие корреляции протона 4'-СН с ипсо- и орто-атомами углерода м-нитрофенильного заместителя, а также карбонильной группы в положении 3 пирролидинового цикла (рис. 4, 5).

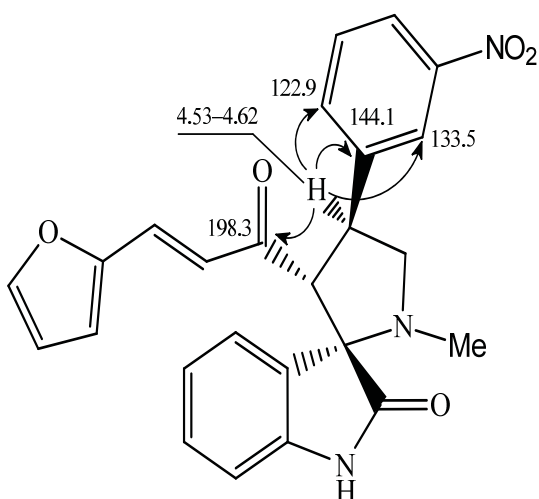


Рис. 4. Корреляции в спектрах HMBC ^1H - ^{13}C протона 4'-СН пирролидинового фрагмента изомера **2e**

На основе анализа спектров ЯМР ^1H , определены соотношения минорных и мажорных изомеров **2** и **2'** (таблица).

Выходы соединений **2, **2'** а-е и соотношение изомеров**

Соединение	Соотношение изомеров 2:2'	Суммарный выход, %
a	2.3:1.0	80
b	2.0:1.0	64
c	2.0:1.0	75
d	3.0:1.0	67
e	5.7:1.0	80

Очевидно, что на суммарный выход и соотношение изомеров **2** и **2'** влияет природа периферических заместителей в исходных кетонах. Следует отметить, что атака диполя в случае диполярофилов **1 a,b** преимущественно направлена в сторону замещенного фенильного цикла,

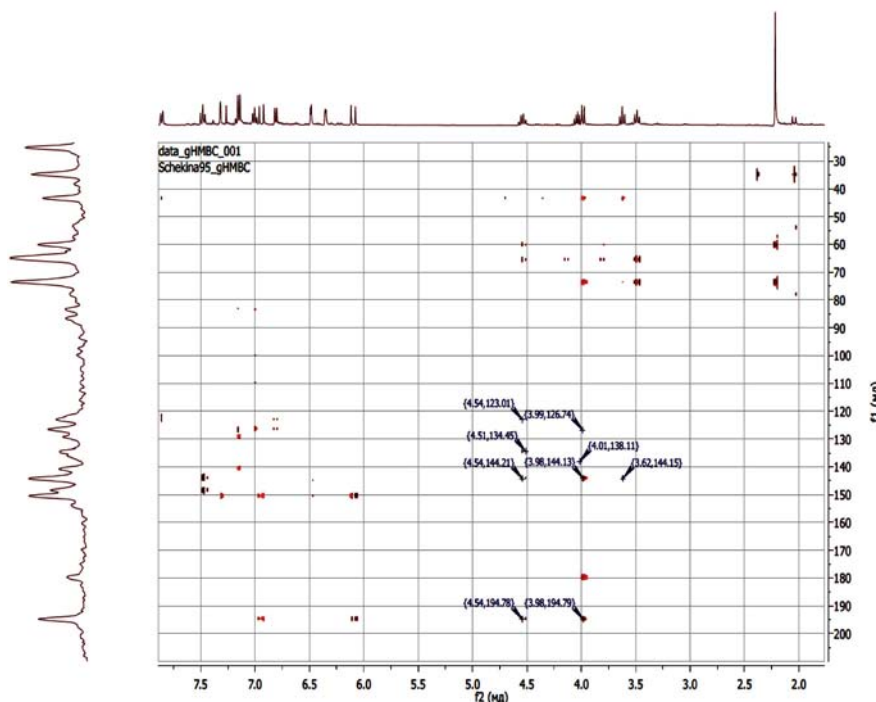


Рис. 5. Спектр HMBC соединения **2e**

а в случае кетонов **1 c-e** – в сторону арил(фенил) метилиденового фрагмента.

Таким образом, впервые осуществлен синтез пирролидиноспирооксоиндолов при взаимодействии азометин-ирида и сопряженных енонов несимметричного строения. Установлены стереохимические результаты и особенности циклоприсоединения в условиях трехкомпонентного взаимодействия. Показано, что реакция не является хемоселективной

и протекает с участием двух неэквивалентных центров диенона. Основным стереохимическим результатом данного взаимодействия является его диастереоселективность, что приводит к образованию смеси структурных изомеров эндоциклоприсоединения.

Отмечено влияние природы периферических заместителей в исходных кетонах, суммарный выход и соотношение конфигурационных изомеров.



Экспериментальная часть

ИК-спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре ФСМ-1201 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , НМВС ^1H - ^{13}C и NOESY зарегистрированы на спектрометре Varian 400 (400 и 100 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Время смешивания в эксперименте NOESY – 0.5 с. Элементный анализ выполнен на CHNS анализаторе Elementar Vario MICRO cube. Температуры плавления определены на столике Бюэтиуса. ВЭЖХ проведена на хроматографе Waters Alliance с диодно-матричным детектором Waters 2996 с использованием колонки Waters SunFire C18 150×2.1 мм, 3.5 μm , элюент – смесь 30% MeCN, 60% H_2O (рН 2.3, коррекция рН проводилась добавлением 50% ортофосфорной кислоты), 5% MeOH, 5% 0.1 М раствора гептилсульфоната натрия, скорость потока 300 мкл/мин, детектирование при 254 нм, температура разделения 40 °С, объём впрыска 5 мкл. В качестве стандартных образцов использовались растворы соответствующих исходных кетонов с концентрацией 150 мкг/мл в смеси H_2O –MeCN, 2:1. Ход реакций и чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Alumogram Sil G – UV 254, элюент CHCl_3 –MeOH, 9:1.

Синтез 1'-метил-3'-[проп-2-еноил]спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-онов 2, 2' а–е и 2f (общая методика). Раствор 5 ммоль кетона **1a–f**, 0.88 г (6 ммоль) изатина и 0.45 г (5 ммоль) саркозина в 20 мл MeCN кипятят в течение 3–5 ч. Избыток растворителя испаряют при пониженном давлении, твёрдый остаток промывают гексаном.

1'-Метил-3'-[3-фенилпроп-2-еноил]-4'-(2-хлорфенил)спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2a), 1'-метил-4'-фенил-3'-[3-(2-хлорфенил)проп-2-еноил]спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2'a). Выход 1.76 г (80%), бежевые кристаллы, т. пл. 151–154 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.19 (3H, с, CH_3); 3.48–3.52 (1H, м) и 3.63–3.67 (1H, м, $5'$ - CH_2); 3.92 (1H, д, $J=9.0$, $3'$ -CH); 4.31–4.42 (0.3H, м) и 4.51–4.59 (0.7H, м, $4'$ -CH); 6.15 (0.3H, д, $J=16.0$) и 6.19 (0.7H, д, $J=16.0$, =CH–Ph); 6.78 (1H, д, $J=7.2$, H Ar); 6.88–7.32 (9H, м, H Ar, CO–CH=); 7.47 (2H, т, $J=7.9$, H Ar); 7.88 (1H, д, $J=7.8$, H Ar); 8.09 (1H, д, $J=8.2$, H Ar); 8.41 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 35.2 (CH_3); 43.7 (C-4'); 60.9 (C-5'); 65.9 (C-3'); 72.4 (C-2'); 124.5; 125.9; 126.3; 126.9; 127.5; 127.7; 128.1; 128.4; 128.6; 128.7; 129.0;

129.3; 129.6; 129.8; 130.6; 137.9; 140.9; 141.7; 142.5; 144.0; 178.7; 199.1 (C=O). Найдено, %: C 73.68; H 5.09; N 6.27. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 73.21; H 5.23; N 6.32.

4'-(4-Диметиламинофенил)-1'-метил-3'-[3-фенилпроп-2-еноил]спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2b), 3'-[3-(4-диметиламинофенил)проп-2-еноил]-1'-метил-4'-фенилспиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2'b). Выход 1.44 г (64%), оранжевые кристаллы, т. пл. 154–157 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.20 (3H, с, CH_3); 2.93 (6H, с, (CH_3) $_2\text{N}$); 3.25–3.32 (1H, м) и 3.41–3.49 (1H, м, $5'$ - CH_2); 4.09 (0.33H, д, $J=9.3$) и 4.12 (0.67H, д, $J=9.4$, $3'$ -CH); 4.33–4.37 (0.33H, м) и 4.43–4.47 (0.67H, м, $4'$ -CH); 6.05 (1H, д, $J=16.0$, =CH–Ph); 6.47–6.52 (2H, м, H Ar); 6.68–6.76 (2H, м, H Ar); 6.98–7.38 (7H, м, H Ar, CO–CH=); 7.48–7.55 (2H, м, H Ar); 8.12 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 35.2 (CH_3); 40.0 (CH_3); 44.0 (C-4'); 60.8 (C-5'); 64.9 (C-3'); 74.0 (C-2'); 109.5; 111.6; 112.9; 121.3; 121.8; 122.9; 126.6; 126.9; 127.2; 128.1; 128.5; 128.7; 129.0; 129.3; 130.1; 140.4; 143.8; 145.3; 174.8; 195.4 (C=O). Найдено, %: C 77.54; H 6.04; N 8.94. $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 77.14; H 6.47; N 9.31.

1'-Метил-3'-[3-(2-фурил)проп-2-еноил]-4'-(4-хлорфенил)спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2c), 1'-метил-4'-(2-фурил)-3'-[3-(4-хлорфенил)проп-2-еноил]спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2'c). Выход 1.62 г (75%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 173–176 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.18 (3H, с, CH_3); 3.35–3.46 (1H, м), 3.55 (0.66H, т, $J=8.8$) и 3.38–3.68 (0.34H, м, $5'$ - CH_2); 3.96 (0.66H, д, $J=9.3$) и 4.12 (0.34H, д, $J=9.4$, $3'$ -CH); 4.36–4.42 (1H, м, $4'$ -CH); 6.09 (1H, д, $J=16.0$, =CH–Fur); 6.24–6.30 (0.34H, м) и 6.31–6.36 (0.66H, м, H Fur); 6.76 (1H, д, $J=8.2$, H Ar); 6.93–7.05 (2H, м, H Ar, H Fur); 7.08–7.21 (2H, м, H Ar, H Fur); 7.35 (1H, д, $J=8.0$, Ar); 7.43 (1H, д, $J=8.0$, H Ar); 7.48–7.56 (2H, м, H Ar); 7.66 (1H, д, $J=16.0$, CO–CH=); 8.32 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 34.9 (CH_3); 43.8 (C-4'); 60.5 (C-5'); 64.2 (C-3'); 73.6 (C-2'); 109.9; 112.8; 117.5; 121.4; 122.8; 123.6; 123.9; 127.8; 128.9; 129.3; 129.8; 129.9; 135.7; 140.9; 144.3; 145.9; 149.6; 151.8; 179.8; 196.3 (C=O). Найдено, %: C 69.28; H 4.74; N 6.76. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 69.36; H 4.89; N 6.47.

1'-Метил-3'-[3-(2-фурил)проп-2-еноил]-4'-(2-хлорфенил)спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2d), 1'-метил-4'-(2-фурил)-3'-[3-(2-хлорфенил)проп-2-еноил]спиро[индол-



3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2'd). Выход 1.45 г (67%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 175–177 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.22 (3H, с, CH_3); 3.49 (1H, т, $J=8.4$) и 3.62 (1H, т, $J=8.8$, $5'-\text{CH}_2$); 3.98 (1H, д, $J=9.0$, $3'-\text{CH}$); 4.36–4.44 (0.25H, м) и 4.49–4.58 (0.75H, м, $4'-\text{CH}$); 6.10 (1H, д, $J=15.7$, $=\text{CH}-\text{Ph}$); 6.31–6.38 (1H, м, H Fur); 6.48 (1H, д, $J=3.4$, H Fur); 6.80 (1H, д, $J=8.2$, H Ar); 6.89–7.05 (2H, м, H Ar, $\text{CO}-\text{CH}=\text{}$); 7.16 (2H, т, $J=7.4$, H Ar); 7.36–7.36 (1H, м, H Fur); 7.48 (2H, т, $J=7.9$, H Ar); 7.86 (1H, д, $J=7.8$, H Ar); 8.08 (1H, д, $J=8.2$, H Ar); 8.39 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 34.9 (CH_3); 43.7 ($\text{C}-4'$); 60.3 ($\text{C}-5'$); 64.6 ($\text{C}-3'$); 73.7 ($\text{C}-2'$); 109.8; 112.5; 116.2; 121.9; 122.7; 123.1; 123.2; 126.6; 126.8; 129.1; 129.5; 134.5; 140.7; 144.2; 146.0; 148.6; 150.7; 179.8; 194.7 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 69.72; H 4.89; N 6.57. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 69.36; H 4.89; N 6.47.

1'-Метил-4'-(3-нитрофенил)-3'-[3-(2-фурил)проп-2-еноил]спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2e), 1'-метил-3'-[3-(3-нитрофенил)проп-2-еноил]-4'-(2-фурил)-спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2'e). Выход 1.77 г (80%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 181–185 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.21 (3H, с, CH_3); 3.63 (1H, т, $J=9.1$) и 3.67 (1H, т, $J=9.4$, $5'-\text{CH}_2$); 3.99 (0.85H, д, $J=9.1$) и 4.19 (0.15H, д, $J=9.1$, $3'-\text{CH}$); 4.37–4.45 (0.15H, м) и 4.53–4.62 (0.85H, м, $4'-\text{CH}$); 6.10 (1H, д, $J=15.7$, $=\text{CH}-\text{Ph}$); 6.31–6.35 (1H, м, H Fur); 6.49 (1H, д, $J=3.4$, H Fur); 6.82 (1H, д, $J=7.6$, H Ar); 6.95–7.05 (2H, м, H Ar, $\text{CO}-\text{CH}=\text{}$); 7.16–7.28 (2H, м, H Ar, H Fur); 7.48 (2H, т, $J=8.0$, H Ar); 7.86 (1H, д, $J=7.8$, H Ar); 8.08 (1H, д, $J=8.2$, H Ar); 8.40 (1H, с, H Ar); 8.55 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 34.6 (CH_3); 43.6 ($\text{C}-4'$); 60.3 ($\text{C}-5'$); 65.3 ($\text{C}-3'$); 74.2 ($\text{C}-2$); 109.7; 112.5; 116.1; 121.8; 121.9; 122.5; 122.9; 126.3; 126.9; 128.9; 129.4; 129.6; 129.7; 133.5; 140.6; 143.2; 143.7; 144.1; 179.6; 198.3 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр НМВС $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ (пирролидиновая часть), δ , м. д. / δ , м. д.: 4.53–4.62/60.3 ($4'-\text{CH}/\text{C}-5'$); 4.53–4.62/65.3 ($4'-\text{CH}/\text{C}-3'$); 4.53–4.62/122.9 (H-4'/C-6 Ar); 4.53–4.62/133.5 (H-4'/C-2 Ar); 4.53–4.62/144.1 (H-4'/C-1 Ar); 4.53–4.62/198.3 (H-4'/ $\text{CO}-\text{CH}=\text{}$). Найдено, %: C 67.25; H 4.34; N 9.81. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 67.71; H 4.77; N 9.48.

3'-Ацетил-1'-метил-4'-фенилспиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2f). Выход 1.20 г (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 162–164 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.21 (3H, с, CH_3); 2.38 (3H, с, CH_3); 3.34 (1H, т, $J=8.5$) и 3.50 (1H, т, $J=8.5$, $5'-\text{CH}_2$); 3.75 (1H, д, $J=9.3$, $3'-\text{CH}$); 4.21–4.27 (1H, м, $4'-\text{CH}$); 6.91 (1H, д, $J=7.2$, H Ar); 6.99–7.33 (3H, м, H Ar), 7.34–7.56 (5H, м, H Ar); 9.21 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 75.13; H 6.42; N 8.67. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74.98; H 6.29; N 8.74.

Список литературы

1. Arumugam N., Periyasami G., Raghunathan R., Kamalraj S., Muthumary J. Synthesis and antimicrobial activity of highly functionalised novel β -lactam grafted spiropyrrolidines and pyrrolizidines // Eur. J. Med. Chem. 2011. Vol. 46, iss. 2. P. 600–608.
2. Prasanna R., Purushothaman S., Raghunathan R. Highly regioselective synthesis of glycospiro heterocycles through 1,3-dipolar cycloaddition reaction // Tetrahedron Lett. 2010. Vol. 51, iss. 11. P. 4538–4544.
3. Pellissier H. Asymmetric 1,3-dipolar cycloadditions // Tetrahedron. 2007. Vol. 63, iss. 7. P. 3235–3243.
4. Kumar R. R., Perumal S. A facile synthesis and highly atom economic 1,3-dipolar cycloaddition of hexahydropyrido[3,4-c][1,5]benzothiazepines with nitrile oxide: stereoselective formation of hexahydro [1,2,4]oxadiazolo[5,4-d]pyrido[3,4-c][1,5]benzothiazepines // Tetrahedron. 2007. Vol. 63, iss. 4. P. 7850–7858.
5. Sridhar G., Gunasundari T., Raghunathan R. A greener approach for the synthesis of 1-N-methyl-(spiro[2.3']oxindolespiro[3.2']/spiro[2.3']indan-1,3-dionespiro[2.2']) cyclopentanone-4-aryl pyrrolidines // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. P. 319–326.
6. Lakshmi N. V., Thirumurugan P., Perumal P. T. An expedient approach for the synthesis of dispiropyrrrolidine bisoxindoles, spiropyrrolidine oxindoles and spiroindane-1,3-diones through 1,3-dipolar cycloaddition reactions // Tetrahedron Lett. 2010. Vol. 51. P. 1064.
7. Клочкова И. Н., Аниськов А. А., Шекина М. П. Первый пример взаимодействия несимметричных диенонов с 1,3-диполем. Синтез спиропирролидинов // ХГС. 2011. Т. 47, вып. 9. С. 1425–1433.
8. Клочкова И. Н., Аниськов А. А., Шекина М. П. Синтез спиропирролидинов и спиропирролизидинов на основе азометин-илидов // ХГС. 2014. Т. 50, вып. 4. С. 527–536.



УДК 547.812'497.1

СИНТЕЗ СПИРОСОЧЛЕНЕННЫХ ГИДРОПИРИМИДИНТИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТИОБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

И. Н. Клочкова, А. А. Аниськов, М. П. Щекина, Р. С. Тумский

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: roma_ronaldinho@rambler.ru



Найдены условия препаративного синтеза спиросочлененных гидропиримидинтионов на основе карбонильных субстратов и тиобарбитуровой кислоты. Представлены схемы конденсации, карбо- и гетероциклизации. Установлена регио- и стереонаправленность процессов.

Ключевые слова: тиобарбитуровая кислота, моноеноны, диеноны, спироимидины, карбоциклизация, мультикомпонентные реакции, тандемные, каскадные процессы, домино-реакции.

Synthesis of Spiro-fused Hydropyrimidinthiones with Use of Thiobarbituric Acid

I. N. Klochkova, A. A. Aniskov, M. P. Schekina, R. S. Tumskiy

The conditions for the preparative synthesis of spiro-fused hydropyrimidinthiones based on carbonyl substrates and thiobarbituric acid were found. Schemes of condensation carbo- and heterocyclization are presented. Regio- and stereoselectiveness processes was established.

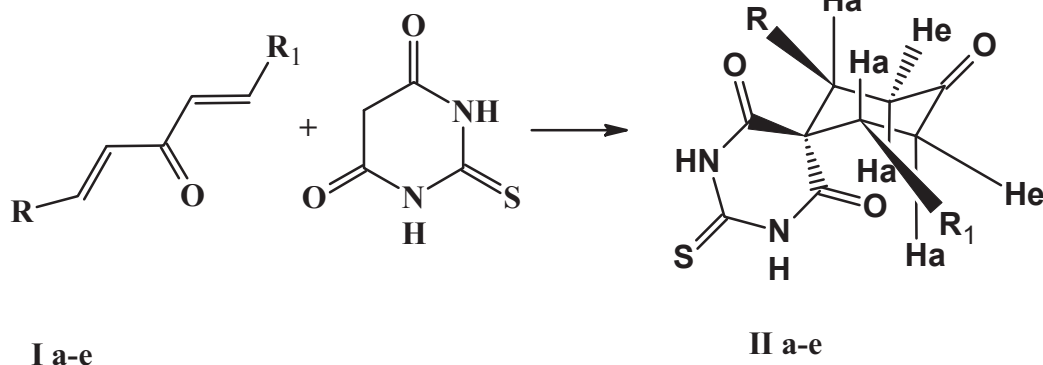
Key words: thiobarbituric acid, mono enones, dienones, spiro-pyrimidines, carbocyclization, multicomponent reaction, tandem, cascade processes, domino-reactions.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-43-47

Удобными многоцентровыми субстратами для синтеза разнообразных гетероциклических

систем являются легкодоступные сопряженные диарилметиленалканоны [1]. Наличие диенового фрагмента предполагает возможность протекания реакций диполярного циклоприсоединения [2, 3], конденсации [3–6], карбо- и гетероциклизации [7–9]. Ранее были изучены превращения бисарилметиленалканонов с одинаковыми периферическими заместителями [4, 6]. Сведения относительно использования диенонов несимметричного строения носят ограниченный характер [10, 11].

Нами впервые исследовано химическое поведение несимметричных диарилметиленалканонов **I** с тиобарбитуровой кислотой в условиях реакции Михаэля. Взаимодействие проводили в изопропиловом спирте при кипячении или в смеси ДМФА–ацетонитрил 1:1, при комнатной температуре в присутствии триэтиламина в течение 3–10 часов при перемешивании. В данных условиях реакция протекает региоспецифично с образованием спиросоединений **II**:



R = Ph, R₁ = m-NO₂C₆H₄ (а); R₁ = p-ClC₆H₄ (б); R₁ = o-ClC₆H₄ (в); R₁ = p-Me₂NC₆H₄ (г);
R = 2-фурил, R₁ = m-NO₂C₆H₄ (д); R₁ = p-ClC₆H₄ (е).

Спираны **II** (а,б,в,г,д,е) были выделены с выходами до 75% при проведении реакции в изопропиловом спирте, при использовании системы ДМФА–ацетонитрил 1:1 выходы достигали 90%.

В ИК-спектрах синтезированных соединений наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний вторичной амидной группы NH в области 3400–3200 см⁻¹, полосы валентных



колебаний метиленовых звеньев СН алицикла ($\nu_{\text{as,s}}$ 2900–2800 cm^{-1}), карбонильной группы C=O (1720–1690 cm^{-1}), группы C=S (1212–1186 cm^{-1}).

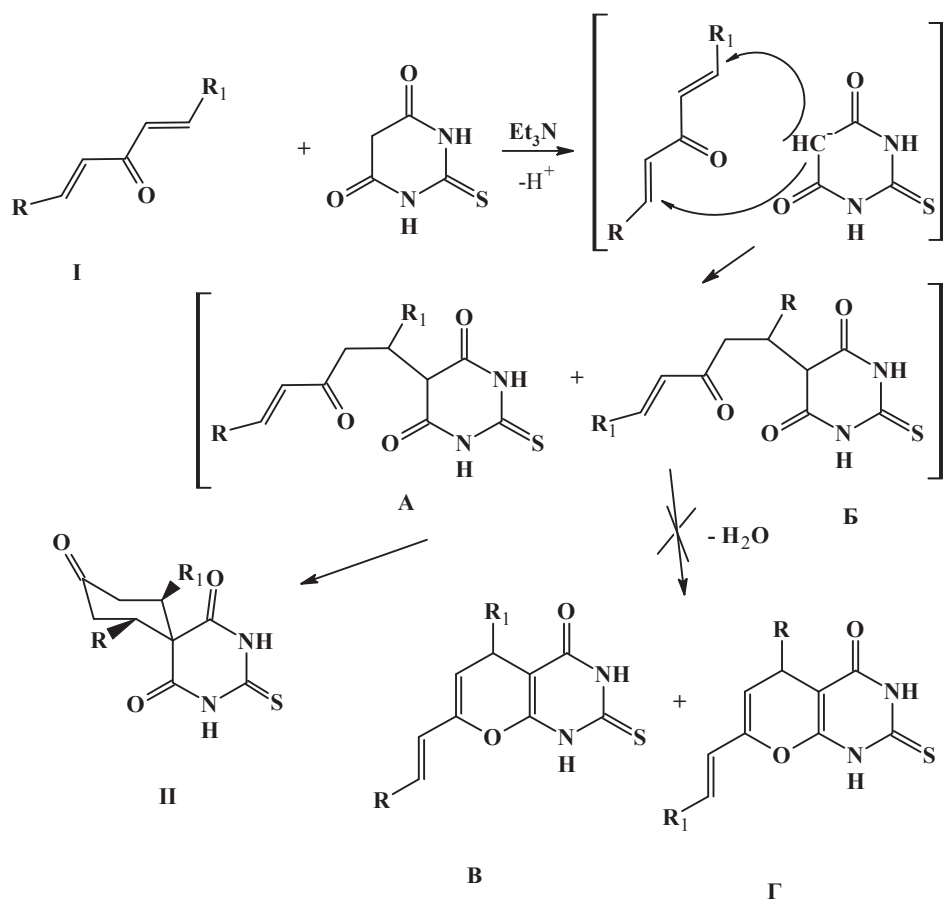
В спектрах ЯМР ^1H присутствуют характерные сигналы экваториальных протонов (H^e) в α -положении относительно карбонильной группы алицикла (д.д., 2.01–3.15 м.д., $J = 12$ –15, $J = 3$ –4 Гц), протонов аксиального α -положения (H^a) (т., 2.51–3.32 м.д., $J = 12$ –15 Гц); аксиальных протонов β -углеродных атомов (д.д., 3.54–4.12 м.д., $J = 11$ –14,

$J = 3$ –5 Гц). Вследствие диамагнитной анизотропии ароматических заместителей сигналы аксиальных протонов в положениях 8 и 10 циклогексанового фрагмента смещены в слабое поле относительно экваториальных протонов. На основании анализа мультиплетности сигналов, величин КССВ установлено, что диэдральный угол между экваториальными и аксиальными протонами α - и β -положения алицикла составляет $\sim 57^\circ$, что близко к таковому значению для конформации «кресло» и коррелирует с расчетными данными.

В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют сигналы атомов углерода карбонильной группы (202.2–203.4 м.д.), тиаомидной и амидных групп

фрагмента барбитуровой кислоты (196.1–197.8, 175.8–178.2 м.д.) соответственно, характерным является наличие сигнала спироциклического атома углерода (55.2–68.4 м.д.). Данный сигнал не имеет кросс-пика с протонами в спектре ^1H - ^{13}C HSQC. Таким образом, установлено, что реакция протекает стереонаправленно, с образованием 1,3-цис-изомеров **II** с диэкваториальным расположением ароматических заместителей.

Поскольку тиобарбитуровая кислота является полифункциональным реагентом, возможен неоднозначный характер её взаимодействия с карбонильным субстратом. Молекула тиокарбамидного реагента, имеющая активную метиленовую группу, легко депротонируется в данных условиях. Карбанион тиобарбитуровой кислоты атакует β -положение ненасыщенной системы с образованием интермедиатов А и Б, которые также рассматривались нами как возможные продукты реакции, однако препаративно выделить их не удалось. Интермедиаты А и Б могут подвергаться внутримолекулярной гетероциклизации с образованием пирано-пиримидиновых структур В и Г. Кроме того, возможна дальнейшая карбоциклизация интермедиатов А и Б с образованием спирановой системы **II** согласно схеме:

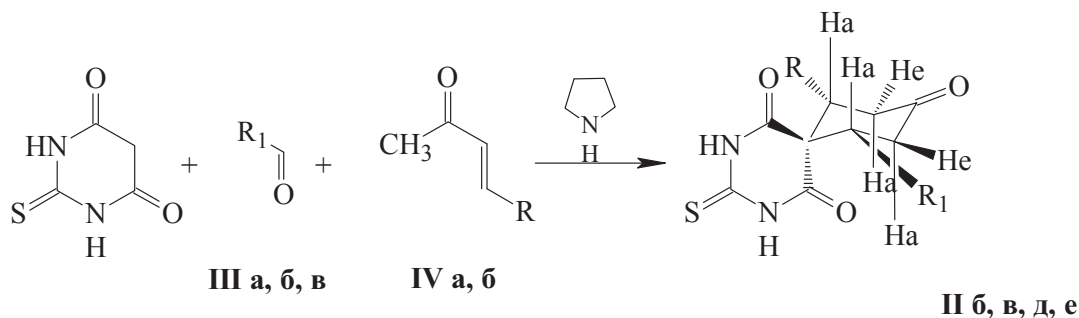




Таким образом, в условиях мягкого основного катализа взаимодействие кросс-сопряженных диенонов с тиобарбитуровой кислотой протекает региоселективно по схеме двойного присоединения по Михаэлю с образованием неизвестных ранее спиранов II.

С целью поиска альтернативных путей синтеза и оптимизации процесса путём сокращения числа стадий нами был осуществлен

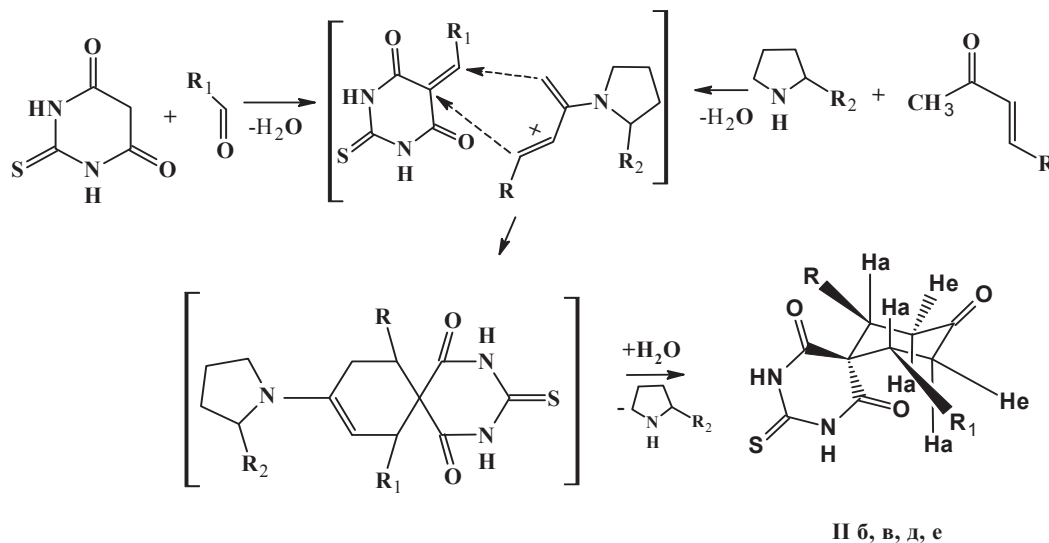
трехкомпонентный синтез спиросоединений II в присутствии пирролидина как органического основания с использованием в качестве исходных соединений альдегидов III (а, б, в), фенил(фурил)метилендиацетонов IV (а, б), и тиобарбитуровой кислоты. При этом исключалась стадия получения диенонов I. В результате были выделены спиросоединения II (б, в, д, е) с выходами до 53%:



III, R₁ = *p*-ClC₆H₄ (а); *o*-ClC₆H₄ (б); *m*-NO₂C₆H₄ (в). IV, R = Ph (а); 2-фурил (б).

Взаимодействие осуществлялось при кипячении в растворителе эквимольных количеств тиобарбитуровой кислоты, альдегида, двукрат-

ного избытка енона и пирролидина в количестве 20% (моль) по схеме тандемных превращений:



Физико-химические характеристики соединений, синтезированных посредством домино-процесса, идентичны с таковыми для веществ, полученных взаимодействием диенонов с тиобарбитуровой кислотой, что свидетельствует о региоспецифичности и стереоселективности трехкомпонентного взаимодействия.

Таким образом, нами найден альтернативный способ синтеза спиросочлененных пиримидинтионов на основе методологии каскадных процессов с выходами, приближающимися к таковым при использовании постадийного синтеза.

По данным компьютерного прогноза вероятности проявления медико-биологической активности (программа PASS), синтезированные соединения представляют интерес как потенциальные антимикробные препараты, антиоксиданты, иммуномодуляторы, регуляторы ферментативной активности и растительного морфогенеза. В связи с этим проведены экотоксикологические исследования, позволяющие оценить влияние соединений II на представителей таких таксономических групп, как простейшие растения, микроорганизмы, гидробионты, что является



первым этапом решения актуальной задачи установления границ экологической безопасности синтетических биологически активных соединений. Установлено отсутствие выраженного отрицательно эффекта на жизнедеятельность представителей указанных видов в широком интервале изученных концентраций.

Таким образом, установлена перспективность дальнейших исследований соединений **II** как потенциальных биорегуляторов и иммуномодуляторов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Varian 400, с рабочими частотами 400 МГц и 100 МГц соответственно для растворов соединений в CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС. ИК-спектры записывали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ-1201 для образцов в таблетках КВг. Ход реакций и чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, в качестве элюента использовали хлороформ-метанол 9:1, проявляли парами йода.

Исходные кросс-сопряженные диеноны **I** синтезировали кротоновой конденсацией из доступных моноенонов и альдегидов [11].

а. 7,11-диарил-3-тиоксо-2,4-дiazаспиро[5.5]ундекан-1,5,9-трионы. Раствор 0,005 моль соответствующего кетона (**I а, б, в, г, д, е**) и 0,006 моль тиобарбитуровой кислоты в 20 мл изопропилового спирта кипятили 15–20 ч с добавлением каталитических количеств триэтиламина. Затем реакционную смесь охлаждали, выделившийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропилового спирта.

б. В плоскодонную колбу помещали 0,0025 моль ненасыщенного кетона **I (а, б)**, 0,0025 моль соответствующего альдегида, 0,0025 моль тиобарбитуровой кислоты. Добавляли 10 мл тетрагидрофурана и 0,0005 моль пирролидина. Смесь кипятили при непрерывном перемешивании 2 ч. Затем реакционную смесь разделяли на колонке, элюент хлороформ-метанол 9:1. Избыток растворителя из целевой фракции испаряли при пониженном давлении, полученный осадок отделяли и промывали гексаном.

7-(3-нитрофенил)-3-тиоксо-11-фенил-2,4-дiazаспиро[5.5]ундекан-1,5,9-трион (II а).

Выход 89% (**а**), 56% (**б**), т.пл. 153–154 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3310 (NH), 3051, 3163 (C-H_{Ar}), 2960 (C-H), 1712 (C=O), 1650–1653 (NC=O), 1205 (C=S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.46 д.д. (1H, $\text{H}^{10\text{e}}$,

$J=14$, $J=4$ Гц), 2,91 д.д. (1H, $\text{H}^{8\text{e}}$, $J=14$, $J=4$ Гц), 3.51 т (1H, $\text{H}^{10\text{a}}$, $J=14$ Гц), 3.78 т (1H, $\text{H}^{8\text{a}}$, $J=14$ Гц), 3.95 д.д. (1H, $\text{H}^{11\text{a}}$, $J=14$, $J=4$ Гц), 4.10 д.д. (1H, $\text{H}^{7\text{a}}$, $J=14$, $J=4$ Гц), 6.90–8.19 м (9H, H-аром.), 10.20 уш.с (1H, NH), 10.52 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 42.4, 42.9, 48.7, 49.5, 59.0 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 123.1, 123.4, 128.2, 128.1, 129.1, 130.8, 130.7, 135.1, 138.1, 140.5, 142.2, 148.0, 170.1 (C=O), 171.3 (C=O), 181.2 (C=S), 207.3 (C=O). Найдено, %: C 60.05; H 4.54; N 9.56. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 59.57; H 4.05; N 9.92.

3-тиоксо-11-фенил-7-(4-хлорфенил)-2,4-дiazаспиро[5.5]ундекан-1,5,9-трион (II б). Выход 72 (**а**), 45 (**б**) %, т.пл. 149–150 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3326 (NH), 3189, 3006 (C-H_{Ar}), 2906 (C-H), 1705 (C=O), 1680–1663 (NC=O), 1196 (C=S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.57–2.65 м (2H, $\text{H}^{10\text{e}}$, $\text{H}^{8\text{e}}$), 3.60–3.71 м (2H, $\text{H}^{10\text{a}}$, $\text{H}^{8\text{a}}$), 3.92 д.д. (1H, $\text{H}^{11\text{a}}$, $J=14$; 4 Гц), 3.98 д.д. (1H, $\text{H}^{7\text{a}}$, $J=14$; 4 Гц), 7.06–7.39 м (9H, H-аром.), 9.08 уш.с (1H, NH), 9.31 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 42.0, 43.1, 49.3, 50.7, 60.4 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 127.6, 128.1, 128.3, 128.4, 128.8, 128.9, 129.1, 129.3, 129.5, 129.3,

136.5, 141.8, 169.4 (C=O), 169.4 (C=O), 180.6 (C=S), 207.2 (C=O). Найдено, %: C 61.38; H 4.01; N 6.95. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 61.09; H 4.15; N 6.78.

3-тиоксо-11-фенил-7-(2-хлорфенил)-2,4-дiazаспиро[5.5]ундекан-1,5,9-трион (II в). Выход 85 (**а**), 51 (**б**) %, т.пл. 164–165 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3305 (NH), 3168, 3096 (C-H_{Ar}), 2950 (C-H), 1710 (C=O), 1675–1649 (NC=O), 1250 (C=S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.65 д.д. (2H, $\text{H}^{10\text{e}}$, $\text{H}^{8\text{e}}$, $J=16$; 4 Гц), 3.43 т (1H, $\text{H}^{10\text{a}}$, $J=16$ Гц), 3.97 т (1H, $\text{H}^{8\text{a}}$, $J=16$ Гц), 4.02 д.д. (1H, $\text{H}^{11\text{a}}$, $J=16$; 4 Гц), 4.68 д.д. (1H, $\text{H}^{7\text{a}}$, $J=16$; 4 Гц), 7.10–7.43 м (9H, H-аром.), 8.22 уш.с (1H, NH), 8.58 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 42.8, 45.6, 50.6, 59.1, 62.5 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 127.3, 127.7, 127.9, 128.3, 128.9, 129.0, 129.2, 129.4, 129.6, 130.8, 136.0, 136.5, 167.4 (C=O), 167.5 (C=O), 173.68 (C=S), 204.3 (C=O). Найдено, %: C 60.76; H 3.87; N 6.84. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 61.09; H 4.15; N 6.78.

7-[4-(диметиламино)фенил]-3-тиоксо-11-фенил-2,4-дiazаспиро[5.5]ундекан-1,5,9-трион (II г). Выход 45 (**а**), %, т.пл. 178–179 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3295 (NH), 3098, 3057 (C-H_{Ar}), 2950 (C-H), 1690 (C=O), 1669–1631 (NC=O), 1209 (C=S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.42 с (6H, 2CH₃), 2.61–2.88 м (2H, $\text{H}^{10\text{e}}$, $\text{H}^{8\text{e}}$), 3.85–3.99 м (2H, $\text{H}^{10\text{a}}$, $\text{H}^{8\text{a}}$), 3.85 д.д. (1H, $\text{H}^{11\text{a}}$, $J=14$; 4 Гц), 3.98 д.д. (1H, $\text{H}^{7\text{a}}$, $J=14$; 4 Гц), 6.52–7.58 м (9H_{аром.}), 8.58 уш.с



(2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 26.2, 40.9, 42.5, 48.4, 50.3, 58.2 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 106.6, 108.4, 110.8, 122.8, 123.8, 123.9, 130.4, 132.6, 134.1, 143.2, 148.6, 150.2, 166.2 ($\text{C}=\text{O}$), 168.5 ($\text{C}=\text{O}$), 174.0 ($\text{C}=\text{S}$), 205.0 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 65.24; H 5.73; N 9.49. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 65.54; H 5.50; N 9.97.

11-(3-нитрофенил)-3-тион-7-(фуран-2-ил)-2,4-дiazаспиро[5.5]ундекан-1,5,9-трион (II д). Выход 62 (а), 59 (б), %, т.пл. 196–197°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3305 (NH), 3190 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Fu}}$), 3164, 3036 ($\text{C}-\text{H}$, Ar), 2896 ($\text{C}-\text{H}$), 1746 ($\text{C}=\text{O}$), 1680–1653 ($\text{NC}=\text{O}$), 1192 ($\text{C}=\text{S}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.56–2.67 м (1H, $\text{H}^{10\text{e}}$), 2.70–2.84 м (1H, $\text{H}^{8\text{e}}$), 3.49 т (1H, $\text{H}^{8\text{a}}$, $J=14$ Гц), 3.66 т (1H, $\text{H}^{10\text{a}}$, $J=14$ Гц), 4.06 д.д (1H, $\text{H}^{11\text{a}}$, $J=14$; 4 Гц), 4.15 д.д (1H, $\text{H}^{7\text{a}}$, $J=14$; 4 Гц), 6.14 д (1H, $\beta\text{-Fu}$, $J=3.3$ Гц), 6.24–6.29 м (1H, $\beta\text{-Fu}$), 7.29 д (1H, H-аром., $J=8.6$ Гц), 7.49–7.53 м (2H, H-аром., $\alpha\text{-Fu}$), 8.02 д (1H, H-аром., $J=8.6$ Гц), 8.16 с (1H, H-аром.), 8.98 уш.с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 40.8, 42.8, 44.6, 48.7, 58.3 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 107.9, 110.7, 129.1, 129.4, 134.5, 134.8, 143.0, 145.5, 148.4, 150.6, 166.7 ($\text{C}=\text{O}$), 168.9 ($\text{C}=\text{O}$), 174.4 ($\text{C}=\text{S}$), 205.8 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 55.23; H 4.01; N 9.86. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ Вычислено, %: C 55.20; 3.66; N 10.16.

3-тиоксо-7-(фуран-2-ил)-11-(4-хлорфенил) 2,4-diazаспиро[5.5]ундекан-1,5,9-трион (II е). Выход 58 (а), %, т.пл. 186–187°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3306 (NH), 3190 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Fu}}$), 3163, 3051 ($\text{C}-\text{H}$, Ar), 2963 ($\text{C}-\text{H}$), 1723 ($\text{C}=\text{O}$), 1660–1640 ($\text{NC}=\text{O}$), 1176 ($\text{C}=\text{S}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.59 д.д (1H, $\text{H}^{10\text{e}}$, $J=14$; 4 Гц), 2.76 д.д (1H, $\text{H}^{8\text{e}}$, $J=14$; 4 Гц), 3.47–3.53 м (2H, $\text{H}^{10\text{a}}$, $\text{H}^{8\text{a}}$), 3.89 д.д (1H, $\text{H}^{11\text{a}}$, $J=14$; 4 Гц), 4.14 д.д (1H, $\text{H}^{7\text{a}}$, $J=14$; 4 Гц), 6.11 д (1H, $\beta\text{-Fu}$, $J=3.1$ Гц), 6.27–6.31 м (1H, $\beta\text{-Fu}$), 7.07 д (2H, H-аром., $J=8.6$ Гц), 7.25 м (3H, H-аром., $\alpha\text{-Fu}$), 8.88 уш.с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 40.8, 42.8, 44.6, 48.7, 58.3 ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 107.9, 110.7, 129.1, 129.4, 134.5, 134.8, 143.0, 145.0, 148.6, 150.6, 166.7 ($\text{C}=\text{O}$), 168.9 ($\text{C}=\text{O}$), 174.4 ($\text{C}=\text{S}$), 205.8 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 56.93; H 3.89; N 6.74. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 56.65; H 3.75; N 6.95.

Список литературы

1. Вацадзе С. З., Голиков А. Г., Кривенько А. П., Зык Н. В. Химия кросс-сопряженных диенонов // Успехи химии. 2008. Т. 77, вып. 8. С. 707–729.
2. Boukamcha N., Gharbi R., Martin M.-T., Chiaroni A., Mighri Z., Khemiss F.A. Stereoe- and chemoselectivity in 1,3-dipolar cycloaddition reaction of 2-diazopropane with diarylidenacetones // Tetrahedron. 1999. Vol. 55. P. 449–453.
3. Muthasamy S., Krishnamurthi J., Babu S., Suresh E. Anomalous Reaction of Rh2(OAc)4-Generated Transient Carbonyl Ylides: Chemoselective Synthesis of Epoxy-Bridged Tetrahydropyranone, Oxepanone, Oxocinone, and Oxoninone Ring Systems // Org. Chem. 2007. Vol. 72. P. 1252–1261.
4. Padmavathi V. T., Reddy V. R., Reddy K. A., Reddy D. B. Synthesis of some novel annelated 1,2,3-selena/thia-diazoles and 2h-diazaphospholes // J. Het. Chem. 2003. Vol. 40. P. 149–159.
5. Клочкова И. Н., Аниськов А. А., Щекина М. П. Синтез спиропирролидинов и спиропирролизидинов на основе азометин-илидов // ХГС. 2014. Т. 50. С. 527–536.
6. Behera R. K., Behera A. K., Pradhan R., Pati A., Patra M. Studies on Spiroheterocycles, Part II: Heterocyclization of the Spiro Compounds Containing Cyclohexanone and Thiobarbituric Acid with Different Bidentate Nucleophilic Reagents // Synth. Comm. 2006. Vol. 36. P. 3729–3738.
7. Сазонов А. А., Французов А. А., Клочкова И. Н. О взаимодействии фурфурилиденкетонс с тиокарбамидами // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48, вып. 3. С. 127–139.
8. Lorand T., Kocsis B., Emody L., Sohar P. 2-Substituted indazoles. Synthesis and antimicrobial activity // Eur. J. Med. Chem. 1999. Vol. 34. P. 1009–1016.
9. Al-Arab M. M., Al-Saleh F. S., Mayoof S. M. Synthesis of novel pyridine derivatives from a facile reaction of 2,5-bisarylidencyclopentanone and malononitrile // J. Heterocyclic. Chem. 1998. Vol. 35. P. 1473–1482.
10. Клочкова И. Н., Аниськов А. А., Щекина М. П. Первый пример взаимодействия несимметричных диенонов с 1,3-диполем. Синтез спиропирролидинов // ХГС. 2011. Т. 47. С. 1425–1429.
11. Rosamila A. E., Giarrusso M. A., Scott J. L., Strauss C. R. A direct, efficient synthesis of unsymmetrically substituted bis(arylidene)alkanones // Green Chem. 2006. Vol. 19. P. 1042–1047.

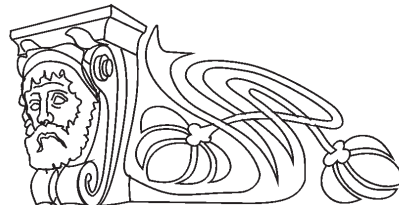


УДК 543

СОРБЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНРОФЛОКСАЦИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ

О. Р. Егунова, И. С. Решетникова, С. В. Герман, К. О. Казимирова,
В. Р. Хабибуллин, Е. А. Желобецкая, С. Н. Штыков

Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: shtykovsn@mail.ru



Предложена технология модификации поверхности наночастиц магнетита полиэтиленимином. Методом просвечивающей микроскопии определены размеры наночастиц. Изучено влияние pH раствора, времени перемешивания, концентрации сорбента и антибиотика на сорбцию энрофлоксацина (ЭФ) и найдены оптимальные условия его извлечения. Изучена сорбция ЭФ из плазмозаменяющего средства и показано, что в использованных условиях сорбция составляет 78%, а десорбция из смеси этанол–додецилсульфат натрия – 95%.

Ключевые слова: наночастицы магнетита, модификация, энрофлоксацин, сорбция, определение, флуориметрия.

Sorption-fluorimetric Determination of Enrofloxacin with Magnetite Nanoparticles Modified by Polyethylenimine

O. R. Egunova, I. S. Reshetnikova, S. V. German,
K. O. Kazimirova, V. R. Khabibullin,
E. A. Zhelobitskaya, S. N. Shtykov

A technology for magnetite nanoparticles surface modification by polyethylenimine was proposed. The sizes of the nanoparticles using transmittance microscopy method were determined. The influence of pH, time of mixing, sorbent and antibiotic concentration on the enrofloxacin sorption was investigated and optimal conditions of extraction were found. Enrofloxacin sorption from plasma-modelling solution was studied and was shown that that in optimal conditions the extent of sorption is 78% and desorption from magnetite modified nanoparticles using ethanol-sodium dodecylsulfate is 95%.

Key words: magnetite nanoparticles, modification, enrofloxacin, sorption, determination, fluorimetry.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-48-52

Введение

Энрофлоксацин (ЭФ) относится к антибиотикам группы фторхинолонов 3-го поколения, обладающим широким спектром антибактериального действия. Он активен в отношении большинства грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов, нарушает синтез ДНК, рост и деление бактерий. Энрофлоксацин – первый препарат фторхинолонового ряда, ко-

торый начали применять в ветеринарии для лечения мочевого и дыхательного трактов, кожных инфекций домашних животных и скота. Максимальная концентрация препарата в крови достигается через 0.5–1 ч после введения, сохраняется 4–6 ч, а терапевтическое действие продолжается до 24 часов. Наиболее эффективным методом определения энрофлоксацина является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с флуориметрическим, фотометрическим или масс-спектрометрическим детекторами [1, 2]. Однако чувствительности даже этих методов бывает недостаточно, и при определении низких концентраций ЭФ применяют концентрирование, например методом твердофазной экстракции (ТФЭ) [3]. Ранее нами показано, что ещё одним перспективным вариантом ТФЭ может быть использование магнитных наночастиц (МНЧ) [4], которые в последнее время начали широко применять в различных методах химического анализа [5–12]. В ходе анализа МНЧ выполняют две основных функции: сорбционного концентрирования и последующего отделения сорбента от матрицы, основанного на использовании внешнего магнитного поля.

Наночастицы обладают высокоразвитой активной поверхностью и, как следствие, высокой сорбционной емкостью. Тем не менее для защиты наночастиц от самоагрегации и увеличения селективности и эффективности сорбции анализа их поверхность обычно модифицируют, покрывая неорганическими или органическими соединениями [4, 13]. Цель настоящей работы состояла в оценке возможности применения наночастиц магнетита, модифицированного катионным полиэлектролитом, для концентрирования энрофлоксацина из водных растворов и сред, моделирующих биообъекты, и последующего его определения по собственной флуоресценции антибиотика.



Экспериментальная часть

Для синтеза магнетита использовали дистиллированную воду, соли железа $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.8%, Aldrich), гидроксид натрия (99.8%, Fluka). Магнетит получали по описанной ранее методике [13] и модифицировали 50%-ным раствором полиэтиленimina (ПЭИ) (60 кДа, 20 мг/мл). Исходный раствор ЭФ (99%, ICN Biomedicals Inc.) готовили растворением навески (~90 мг) в 10 мл смеси этанол:буферный раствор (1:4) или смеси этанол:ГЕОПЛАЗМА БАЛАНС (FRESENIUS KABI Дойчланд ГмбХ, Германия) (1:4) при комнатной температуре. Использовали додецилсульфат натрия ((ДДС) 98%, «AMRESCO, Biotechnology Grade»), водный раствор которого имел концентрацию 1 М.

Синтез магнетита проводили в реакторе оригинальной конструкции. Инертную среду в нем создавали пропусканием азота (ГОСТ 9293-74). Для магнитной сепарации использовали постоянный Nd-Fe-B магнит с $(\text{BH})_{\text{макс}} = 40 \text{ МГсЭ}$. Значения дзета-потенциала в растворах получали на анализаторе Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Размеры наночастиц магнетита определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 120 (Германия). Растворы перемешивали на орбитальном шейкере с аналоговым управлением ELMIS-3.02. Количественное определение энрофлоксацина проводили на спектрофлуориметре LS-55 фирмы «Perkin-Elmer», (США) с источником возбуждения – импульсной ксеноновой лампой.

Результаты и их обсуждение

Синтез, модификация и выбор оптимальных условий сорбции

Синтез и модификация наночастиц магнетита

Наночастицы магнетита получали методом химического осаждения из смешанного раствора солей железа в степени окисления +2 и +3 в щелочной среде в атмосфере азота при 40 °С и скорости перемешивания 1800 об/мин. Химическая реакция, соответствующая формированию наночастиц магнетита, имеет вид



Наночастицы магнетита формировали в диапазоне рН 9–14 в отсутствии кислорода при соотношении молярных концентраций $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2:1$.

Поверхностная модификация наночастиц позволяет изменять их зарядовое состояние,

уменьшает агрегацию в растворе и изменяет морфологические характеристики. Модификацию проводили смешиванием полученной магнитной жидкости с раствором ПЭИ (рис. 1), получая МНЧ магнетита, покрытые ПЭИ по типу ядро–оболочка. Средний размер наночастиц, по данным ПЭМ (рис. 2), составил $10 \pm 2 \text{ нм}$ с толщиной оболочки $1,0 \pm 0,1 \text{ нм}$.

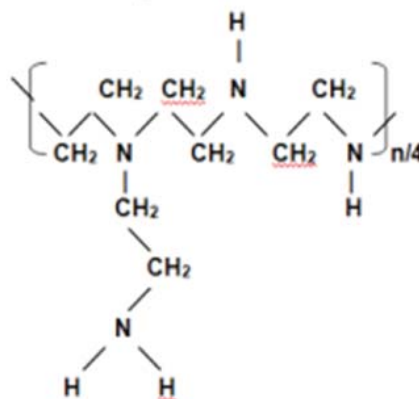


Рис. 1. Структура звена полиэтиленimina

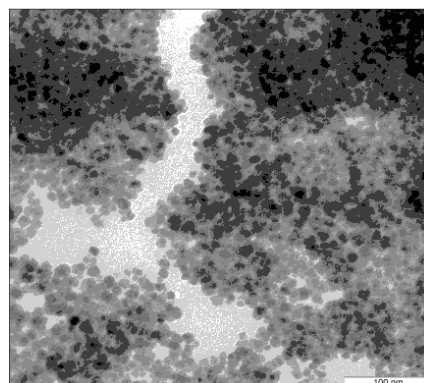


Рис. 2. Микрофотография МНЧ магнетита, модифицированного ПЭИ, полученная методом ПЭМ

Влияние рН на дзета-потенциал МНЧ, покрытых ПЭИ

Необходимость изучения влияния рН обусловлена несколькими причинами. Во-первых, молекула ПЭИ, как видно из рис. 1, содержит большое число первичных, вторичных и третичных основных аминогрупп, состояние которых зависит от кислотности среды. Чем меньше рН раствора, тем большее количество аминогрупп будет протонироваться, тем больше будет положительный заряд ПЭИ и наночастиц магнетита и тем большую степень сорбции анионов ЭФ можно ожидать. Во-вторых, чем больше степень протонирования ПЭИ, зависящая от рН раствора, тем больше будет величина



на ζ – потенциала МНЧ и тем стабильнее будет дисперсия наночастиц.

Результаты изучения влияния рН на ζ -потенциал наночастиц, покрытых ПЭИ в интервале 3–10, представлены в табл. 1. Из неё следует, что, действительно, чем меньше рН раствора, тем больше величина ζ -потенциала наночастиц, максимальная величина которого достигается при рН 3. Таким образом, при рН 3 дисперсия магнетита должна быть наиболее стабильной и иметь наилучшие условия сорбции ЭФ. Полученный результат в целом соответствует выводу работы [14] о том, что, несмотря на достаточно высокую основность аминогрупп, протонирование ПЭИ завершается в основном вблизи рН 3. При этом значении рН только около 18% аминогрупп остаются непротонированными. Это не совсем ожидаемое затруднение протонирования, которое не наблюдается для молекул, содержащих один атом азота, связано с тем, что первые легко протонируемые группы придают молекулам ПЭИ катионный заряд, электростатическое поле которого препятствует дальнейшей протонизации свободных аминогрупп.

Таблица 1

Зависимость дзета-потенциала от рН среды

рН	3	3,5	4	5	7,5	8,5	10
ζ -потенциал, мВ	39,9	39,2	36,5	34,6	20,1	12,4	12,1

Влияние различных факторов на сорбцию ЭФ

Для изучения эффективности сорбции анализировали содержание антибиотика как в оставшемся маточном растворе, так и после десорбции с поверхности МНЧ. В качестве метода анализа была выбрана флуориметрия, поскольку ЭФ интенсивно флуоресцирует, обеспечивая достаточно низкий предел его обнаружения.

Сорбция ЭФ, в молекуле которого (рис. 3) имеется карбоксильная кислотная группа, тоже должна зависеть от рН, а также от времени перемешивания, концентрации сорбента и антибиотика.

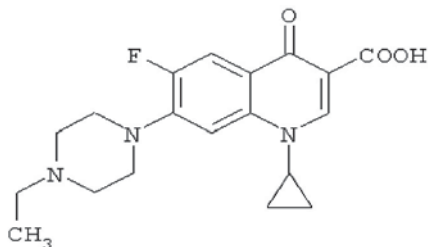


Рис. 3. Формула энрофлоксацина

Полученные результаты в целом подтвердили это предположение (табл. 2), но тоже были не

Таблица 2

Влияние рН раствора и времени контакта на процент сорбции ЭФ на МНЧ магнетита, покрытых ПЭИ

T(мин)	рН 3,0	рН 3,5	рН 4,0	рН 5	рН 7,5	рН 8,5	рН 10
20	90	86	79	72	64	60	62
15	90	88	78	72	52	53	62
10	87	84	73	67	46	52	62
5	81	83	70	63	50	45	62
2	78	85	68	63	64	52	58

совсем обычны, поскольку величина рК карбоксильной группы, участвующей в образовании цикла с Н-связью, находится вблизи рН 6 [15], а сорбция была максимальной при рН 3, т.е. при кислотности на 3 порядка меньше. Однако этот факт также находит объяснение, например, ранее нами показано, что вблизи заряженной поверхности величина рК кислотных групп может уменьшаться на 1–4 ед. рН [16, 17]. В связи с этим диссоциация карбоксильной группы может происходить и в более кислой области, т.е. при рН 3–4. Следует отметить, что молекулы ЭФ при данной кислотности могут находиться в виде цвиттериона, поскольку атом азота должен быть протонирован (рК 7.5–8 [15]). Это предполагает вполне определенное пространственное расположение молекулы ЭФ по отношению к поверхности ПЭИ и, возможно, сохранение величины общего положительного заряда модифицированных наночастиц магнетита и его стабильности в растворе. Из табл. 2 также видно, что оптимальное время перемешивания при сорбции составляет 15 мин.

Следующими факторами, влияющими на степень сорбции, являются концентрация ЭФ и наночастиц магнетита в растворе (табл. 3, 4).

Таблица 3

Зависимость степени сорбции от концентрации энрофлоксацина при концентрации магнетита в растворе 0.28 мг/мл

Концентрация, моль/л	% сорбции
$8 \cdot 10^{-6}$	85.0
$5 \cdot 10^{-6}$	86.5
$2 \cdot 10^{-6}$	88.5
$1 \cdot 10^{-6}$	91.5
$8 \cdot 10^{-7}$	93.0
$5 \cdot 10^{-7}$	94.0

Из указанных табл. 3, 4 видно, что на степень влияет концентрация обоих компонентов, и она достигает максимальной величины либо



Таблица 4
Зависимость степени сорбции от концентрации сорбента при концентрации ЭФ в растворе $2,5 \times 10^{-6}$ М

Концентрация сорбента, мг/мл	% сорбции
0.14	84.0
0.21	87.4
0.28	90.0
0.35	93.0
0.42	93.6
0.49	95.0
0.56	95.4
0.63	96.6
0.70	97.0
0.77	98.0
0.84	98.4

при низких концентрациях ЭФ (менее 10^{-6} М), либо при достаточной для этого концентрации наночастиц магнетита (0.77 мг/мл).

Сорбция ЭФ из плазмозаменяющего средства

Методика сорбции и десорбции энрофлоксацина

Для построения градуировочного графика готовили 7 стандартных растворов с точной навеской энрофлоксацина, соответствующих концентрациям ЭФ: 1×10^{-7} , 5×10^{-7} , 1×10^{-6} , 2×10^{-6} , 5×10^{-6} , 8×10^{-6} , 10^{-5} М. В каждую пробирку емкостью 4 мл вносили 1 мл магнетита с концентрацией 0.84 мг/мл, 2 мл плазмозаменяющего средства, содержащего ЭФ с необходимой концентрацией ЭФ, добавляли плазмозаменяющее средство до общего объема 4 мл и перемешивали на шейкере 15 мин. По истечении указанного времени ставили эппендорф на постоянный магнит и отбирали надосадочную жидкость на анализ. Далее сорбент промывали водой, после чего к нему добавляли 300 мкл ДДС, 3.7 мл этанола, перемешивали 15 мин на шейкере и отбирали аликвоту надосадочной жидкости на анализ.

Спектры флуоресценции ЭФ из надосадочной жидкости исходного и десорбированного с поверхности магнетита представлены на рис. 4. Видно, что максимумы спектров флуоресценции находятся в области 405–410 нм, что соответствует литературным данным. Уравнения градуировочных графиков определения ЭФ, построенные на исходном растворе плазмозаменяющего средства и при его десорбции с поверхности магнетита смесью этанола с ДДС,

линейны в интервале 1×10^{-7} – 1×10^{-5} моль/л, их уравнения имеют вид

$$y = 4 \times 10^{-6}x + 16,679, \quad y = 2 \times 10^{-6}x + 7,045.$$

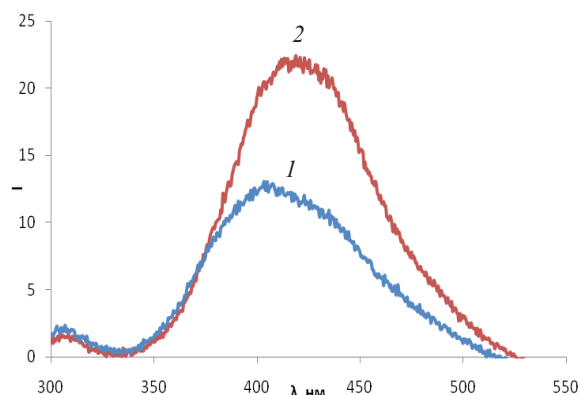


Рис. 4. Спектры флуоресценции исходного (1) и десорбированного (2) энрофлоксацина

Установлено, что при сорбции из плазмозаменяющего средства степень сорбции составляет 78%. Это следует из низкой остаточной флуоресценции маточного раствора (см. рис. 4). Десорбция энрофлоксацина в смеси ДДС–этанол протекает количественно и составляет 95%. Причиной десорбции может быть как замещение антибиотика в порах модифицированного сорбента на линейные молекулы ДДС, так и образование ионного ассоциата аниона ДДС катионным центром протонированного азота ЭФ.

Таким образом, нами показано, что модификация наночастиц магнетита полиэтиленгликолем позволяет количественно сорбировать энрофлоксацин при pH 3 в условиях максимального протонирования аминогрупп полиэлектролита и возможной диссоциации карбоксильной группы антибиотика. Изучена сорбция антибиотика из плазмозаменяющего средства и показано, что в использованных условиях сорбция составляет 78%, а десорбция из смеси этанол–ДДС – 95%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-99704).

Список литературы

1. Marazuela M. D., Moreno-Bondi M. C. Multiresidue determination of fluoroquinolones in milk by column liquid chromatography with fluorescence and ultraviolet absorbance detection // J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1034, № 1–2. P. 25–32.
2. Toussaint B., Chedin M., Bordin G., Rodriguez A. R. Determination of (fluoro)quinolone antibiotic residues



- in pig kidney using liquid chromatography–tandem mass spectrometry : I. Laboratory-validated method // *J. Chromatogr. A*. 2005. Vol. 1088, № 1–2. P. 32–39.
- Lee H.-B., Peart T. E., Svoboda M. L. Determination of ofloxacin, norfloxacin, and ciprofloxacin in sewage by selective solid-phase extraction, liquid chromatography with fluorescence detection, and liquid chromatography–tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*. 2007. Vol. 1139, № 1. P. 45–52.
 - Егунова О. Р., Константинова Т. А., Штыков С. Н. Магнитные наночастицы магнетита в разделении и концентрировании // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2014. Т. 14, вып. 4. С. 27–34.
 - Dios A. S. de, Diaz-Garcia M. E. Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects // *Anal. Chim. Acta*. 2010. Vol. 666. P. 1–22.
 - Rios A., Zougagh M., Bouri M. Magnetic (nano)materials as an useful tool for sample preparation in analytical methods. A review // *Anal. Methods*. 2013. Vol. 15. P. 23–32.
 - Chen L., Wang T., Tong J. Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples // *Trends Anal. Chem.* 2011. Vol. 30, № 7. P. 1095–1108.
 - Aguilar-Arteaga K., Rodriguez J.A., Barrado E. Magnetic solids in analytical chemistry : A review // *Anal. Chim. Acta*. 2010. Vol. 674. P. 157–165.
 - Zhao X., Shi Y., Wang T., Cai Y., Jiang G. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples // *J. Chromatogr. A*. 2008. Vol. 1188. P. 140–147.
 - Erdem A., Sayar F., Karadeniz H., Guven G., Ozsoz M., Piskin E. Development of Streptavidin Carrying Magnetic Nanoparticles and Their Applications in Electrochemical Nucleic Acid Sensor Systems // *Electroanalysis*. 2007. Vol. 19. P. 798–804 .
 - Li J., Wei X., Yuan Y. Synthesis of magnetic nanoparticles composed by Prussian blue and glucose oxidase for preparing highly sensitive and selective glucose biosensor // *Sensors Actuators B*. 2009. Vol. 139. P. 400–406.
 - Liu Z., Liu Y., Yang H., Yang Y., Shen G., Yu R. A phenol biosensor based on immobilizing tyrosinase to modified core–shell magnetic nanoparticles supported at a carbon paste electrode // *Anal. Chim. Acta*. 2005. Vol. 533. P. 3–9.
 - Егунова О. Р., Герман С. В., Штыков С. Н. Получение и модификация наночастиц магнетита тетраэтоксисиланом // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : межвуз. сб. науч. тр. X Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием*. Саратов : Саратовский источник, 2015. С. 35–37.
 - Suh J., Paik H.-J., Hwang B. K. Ionization of poly(ethylenimine) and poly(allylamine) at various pH's // *Bioorg. Chem.* 1994. Vol. 22. P. 318–327.
 - Babić S., Horvat A. J. M., Pavlović D. M., Kaštelan-Macan M. Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients // *Anal. Chim. Acta*. 2007. Vol. 27, № 11. P. 1043–1061.
 - Штыков С. Н., Русанова Т. Ю. Пленки Ленгмюра – Блоджетт как матрицы чувствительных элементов оптических сенсоров кислотности растворов // *Докл. РАН*. 2003. Т. 388, № 5. С. 643–645.
 - Штыков С. Н., Русанова Т. Ю., Смирнова Т. Д., Горин Д. А. Чувствительный элемент оптического сенсора на основе бензопурпурина 4Б для определения кислотности травильных растворов // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т. 59, № 2. С. 198–201.

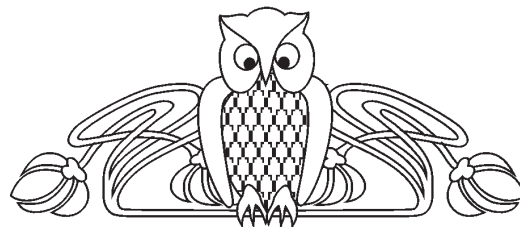
УДК 543.424.2

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫМИ ГКР-АКТИВНЫМИ СТРУКТУРАМИ «ЯДРО–ОБОЛОЧКА»

Н. Е. Маркина¹, М. В. Пожаров¹, А. М. Захаревич¹,
Н. А. Бурмистрова¹, А. В. Маркин^{1,2}

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

²Балаковский инженерно-технологический институт филиал НИЯУ МИФИ
E-mail: av_markin@mail.ru



В работе представлены результаты синтеза, исследования и применения материалов на основе микрорядер карбоната кальция со встроенными наночастицами магнетита, покрытых серебряной наноструктурированной оболочкой. Данный композитный материал (ГКР-платформа) использовали для получения спектров гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) родамина 6Ж, а также различных лекарственных препаратов, таких как ипратропия

бромид, хлорамфеникол, пропранолол, пиндолол, тамоксифен, дилтиазем. Анализ проводили путем добавления анализируемых растворов к ГКР-платформам, сорбции, отделения платформ от анализируемого раствора магнитом и регистрации спектров ГКР. Рассчитанный коэффициент усиления спектров комбинационного рассеяния полученными структурами составил примерно 10^7 (для родамина 6Ж). Способность полученных материалов пере-



мещаться под действием внешнего магнитного поля, а также высокий коэффициент усиления открывают широкие возможности в применении данных ГКР-платформ для быстрого и чувствительного проведения анализа в полевых условиях.

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние света, наночастицы магнетита, серебряные наночастицы, карбонат кальция, нанокомпозиты.

Detection of Pharmaceuticals Using Magnetic Sers-active Core–Shell Structures

N. E. Markina, M. V. Pozharov, A. M. Zakharevich,
N. A. Burmistrova, A. V. Markin

The work is devoted synthesis, investigation and application of composites based on calcium carbonate microspheres, with embedded nanoparticles of magnetite (Fe_3O_4), coated by silver nanostructured shell. This composite (SERS-substrate) was used for surface-enhanced Raman spectra (SERS) registration of rhodamine 6G and different pharmaceuticals such as ipratropium bromide, chloramphenicol, propranolol, pindolol, tamoxifen, diltiazem. SERS analysis was performed via addition of analyzed solution to SERS-substrate, sorption step, separation of SERS-substrate with analyzed molecules from supernatant by magnet and, finally, SERS spectra registration. Enhancement factor for obtained SERS-substrate was found around 10^7 (for rhodamine 6G). Remote control of this SERS-substrate by magnetic fields and high Raman enhancement enable wide applications range for fast and sensitive analysis on place.

Key words: surface-enhanced Raman spectroscopy, magnetite nanoparticles, silver nanoparticles, calcium carbonate, nanocomposites.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-52-58

Введение

В последние десятилетия основным направлением исследований в области химического анализа с применением спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) является разработка и совершенствование материалов, усиливающих спектры комбинационного рассеяния (КР) света (ГКР-платформ) [1, 2]. Основными требованиями к созданию ГКР-платформ для аналитических приложений являются низкая стоимость, высокая чувствительность, надежность и воспроизводимость ГКР-сигнала [3–5]. В качестве ГКР-платформ наиболее широкое распространение получили коллоидные растворы наночастиц (НЧ) благородных металлов, таких как серебро и золото [6–8], однако им присуща низкая стабильность во времени (быстрая агрегация), которая приводит к уменьшению интенсивности и воспроизводимости ГКР-сигнала. К тому же использование ГКР-платформ, состоящих исключительно из благородных металлов, повышает стоимость ГКР-анализа. Данная проблема может быть частично разрешена путем создания нанокомпозитных материалов по типу структур «ядро–оболочка» [9–11], при этом металлические НЧ (ГКР-активная

часть) встраивают либо в ядро, либо в оболочку, что позволяет как уменьшить долю драгоценного металла в конечном продукте, так и придать ГКР-платформам другие необходимые свойства, например, чувствительность к ультразвуковому воздействию или электромагнитному полю [12] путем подбора определенного состава и строения ядра и оболочки.

В качестве ядер для ГКР-платформ на основе структур «ядро–оболочка» чаще всего используют микросферы полистирола [13], диоксида кремния [14] и карбоната кальция [15]. Известно, что последние имеют ряд преимуществ, таких как повышенная биосовместимость, биоразлагаемость и относительная простота и дешевизна синтеза [16]. Также микрочастицы CaCO_3 с кристаллической структурой ватерита обладают шероховатой поверхностью, что делает их привлекательными для создания ГКР-платформ, поскольку высокий уровень шероховатости способствует возбуждению поверхностных плазмонов на поверхности всей частицы и увеличению ГКР-сигнала [17]. Для характеристики размера, формы и частично морфологии поверхности микронных частиц (например, в процессе синтеза) чаще всего достаточно стандартной светлопольной оптической микроскопии, в то время как для характеристики НЧ требуется применение более сложных, дорогостоящих и времязатратных методов, таких как сканирующая и просвечивающая электронная микроскопии, атомно-силовая микроскопия.

Целью данной работы является создание многофункциональных ГКР-платформ на основе микрочастиц CaCO_3 со встроенными НЧ магнетита (Fe_3O_4) и покрытых оболочкой НЧ серебра. Помимо характеристики полученных ГКР-платформ с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было проведено исследование их усиливающих свойств путем регистрации ГКР-спектров как модельных веществ (родамин 6Ж), так и ряда биологически активных веществ (6 различных препаратов).

Экспериментальная часть

Реагенты

Хлорид кальция (CaCl_2 , х.ч.), карбонат натрия (Na_2CO_3 , х.ч.), нитрат серебра (AgNO_3 , ч.д.а.) и аскорбиновая кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, х.ч.) использовались для синтеза микроядер карбоната кальция, покрытых серебром. Хлорид железа (III) гексагидрат ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, х.ч.), сульфат железа (II) гептагидрат ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, х.ч.), гидроксид



натрия (NaOH, х.ч.) и лимонная кислота дигидрат ($C_6H_8O_7 \cdot 2H_2O$, х.ч.) использовали для синтеза НЧ магнетита. Лекарственные вещества ипротропия бромид, хлорамфеникол, пропранолол, пиндолол, тамоксифен, дилтиазем (в виде растворов для инъекций), а также родамин 6Ж (ч.д.а.) использовали для тестирования синтезированных ГКР-платформ. В работе использовали деионизованную воду, прошедшую через установку с трехступенчатой системой очистки (ЗАО «НПО Медиана-Фильтр») до конечного сопротивления 18 МОм.

Синтез ГКР-платформ

Синтез проводили в несколько этапов: 1) синтез НЧ магнетита, 2) синтез микроядер карбоната кальция со встроенными НЧ магнетита и 3) покрытие полученных микроядер серебряной оболочкой.

Синтез НЧ магнетита проводили по упрощенной версии ранее опубликованной методики, описанной в [18]. 60 мг хлорида железа смешивали с 30 мг сульфата железа в 1 мл деионизованной воды и полученный свежий раствор приливали к 10 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия при интенсивном перемешивании. Перемешивание проводили в течение 5 мин для окончания реакции, после чего НЧ магнетита осаждали с помощью неодимового магнита, отбирали 8 мл надосадочной жидкости и снова разбавляли 7 мл воды. К полученной суспензии присыпали 20 мг лимонной кислоты и обрабатывали смесь в УЗ ванне в течение 5 мин. Полученный образец хранили не дольше 3 дней.

Микроядра карбоната кальция со встроенными НЧ магнетита синтезировали путем одновременного добавления растворов хлорида кальция (1 мл, 1М) и карбоната натрия (1 мл, 1М) к 4 мл разбавленного в 10 раз раствора НЧ магнетита при интенсивном перемешивании. Смесь перемешивали в течение 30 с, после чего оставляли в покое на 60 с. После этого микроядра сразу промывали с помощью центрифугирования (3000 g, 10 с) и перерастворения в деионизованной воде, процедуру промывки водой повторяли пять раз. После промывки водой образец промывали один раз этанолом (96%) и высушивали в течение суток при 50°C.

Для нанесения серебряного покрытия к 10 мг микроядер $CaCO_3$ со встроенными НЧ магнетита, ресуспендированными в 1 мл воды, последовательно добавляли 20 мкл раствора нитрата серебра (0.5 М), 50 мкл раствора аскорбиновой кислоты (1%) и снова 10 мкл нитрата серебра.

Добавление 50 мкл аскорбиновой кислоты и 10 мкл нитрата серебра повторяли ещё один раз. После добавления каждого реагента смесь тщательно перемешивали в течение 1 мин. Синтезированные образцы отмывали водой от продуктов реакции с помощью центрифугирования (3000 g, 10 с), перерастворяли в 2 мл воды и хранили при комнатной температуре.

Методы исследования

Размер НЧ магнетита измеряли методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Размер и форму синтезированных микроядер $CaCO_3$ оценивали с помощью оптической микроскопии (800x) и СЭМ. Морфологию поверхности микроядер $CaCO_3$, покрытых НЧ серебра, также изучали с помощью СЭМ. СЭМ измерения проводили на приборе Mira // LMU (Tescan, Великобритания) с ускоряющим напряжением 15 кВ.

Измерение ГКР-спектров

ГКР-спектры измеряли на приборе «зондовая нанолaborатория Интегра Спектра». В качестве возбуждающего источника применяли твердотельный лазер с длиной волны 473 нм и максимальной мощностью 5 мВт. Измерения спектров проводили в конфокальном режиме. Время регистрации сигнала варьировали от 0.1 до 10 с.

При проведении ГКР-анализа полученную ранее суспензию магнитоуправляемых ГКР-платформ центрифугировали (3000g, 10 с) и удаляли надосадочную жидкость. Далее микроядра заливали 500 мкл анализируемого раствора, встряхивали в течение 5 мин для завершения сорбции аналита на поверхности ГКР-платформ. Затем, собрав и удерживая неодимовым магнитом микрочастицы, дозатором удаляли надосадочную жидкость. 20 мкл оставшейся суспензии помещали на покровное стекло и регистрировали ГКР-спектры. Минимальное число спектров с одного образца составляло 20 шт. Все спектры приводили к одинаковым условиям путем нормировки на мощность возбуждающего излучения (лазера) и время регистрации сигнала.

При проведении конфокального 2D сканирования спектров анализируемых образцов время накопления сигнала составляло 1 с, мощность лазера 1 мВт, шаг между точками 200 нм.

Результаты и их обсуждение

Синтез и исследование образцов

НЧ магнетита синтезировали согласно известной реакции осаждения смешанного оксида железа (II,III) по реакции:

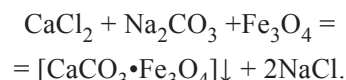




Размер полученных НЧ составил ~50 нм, что оптимально подходит для придания магнитных свойств микроядрам CaCO_3 , поскольку НЧ меньшего размера слабо удерживаются в матрице карбоната и легко вымываются при промывке, а более крупные НЧ обладают меньшим магнитным моментом и сильно нарушают кристаллическую структуру микроядер CaCO_3 .

В работе представлен синтез микроядер CaCO_3 , который является модификацией ранее описанного метода получения микроядер CaCO_3 со структурой ватерита [9,19]. Важным моментом при проведении синтеза является одновременность добавления хлорида кальция и карбоната натрия к коллоиду НЧ магнетита, поскольку поочередное добавление солей при-

водит к чрезмерному увеличению ионной силы, агломерации и осаждению НЧ. Общее уравнение синтеза микроядер CaCO_3 со встроенными НЧ магнетита приведено ниже:



Покрытие микроядер CaCO_3 серебряной оболочкой проводили путем пошагового наращивания оболочки НЧ с предварительной сорбцией ионов серебра на поверхность микроядер (заряженных отрицательно [19]) (рис. 1) с промежуточным шагом восстановления зародышей серебра для более равномерного покрытия:

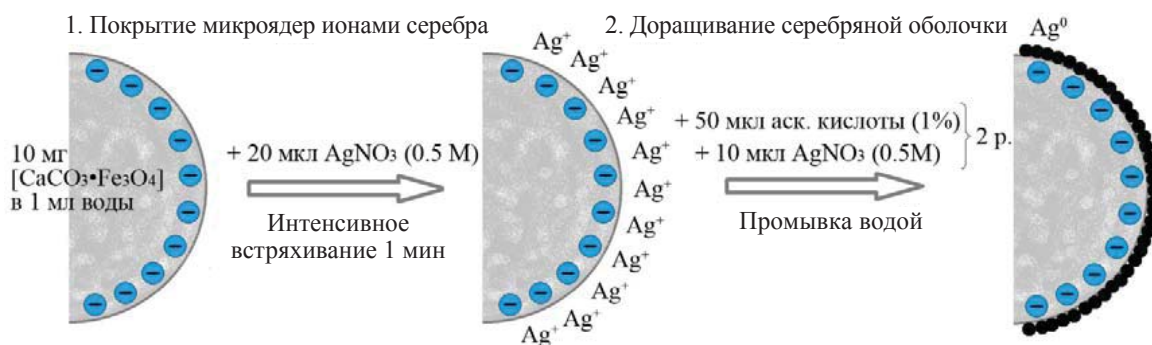
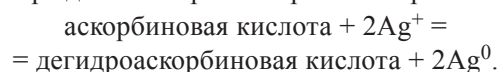


Рис. 1. Схема нанесения слоя серебряных наночастиц на поверхность микроядер карбоната кальция

В случае если восстановление НЧ серебра проходило в объеме растворителя вместо поверхности микроядер, наблюдалось появление зеленой окраски раствора, что является индикатором неправильного протекания синтеза, в то время как образование НЧ серебра на поверхности микроядер CaCO_3 приводит к последовательному изменению окраски суспензии микроядер с белой на серую, с дальнейшим изменением окраски до черной.

Предварительную оценку размера и формы микроядер, а также качества покрытия серебром проводили с помощью оптической микроскопии до (рис. 2, а) и после нанесения серебряного покрытия (рис. 2, б). В случае успешного проведения синтеза микроядра имеют сферическую форму (CaCO_3 со структурой ватерита), отсутствуют частицы кубической формы (CaCO_3 со структурой кальцита), а после нанесения слоя серебра микроядра приобретают черный цвет (см. рис. 2, б).

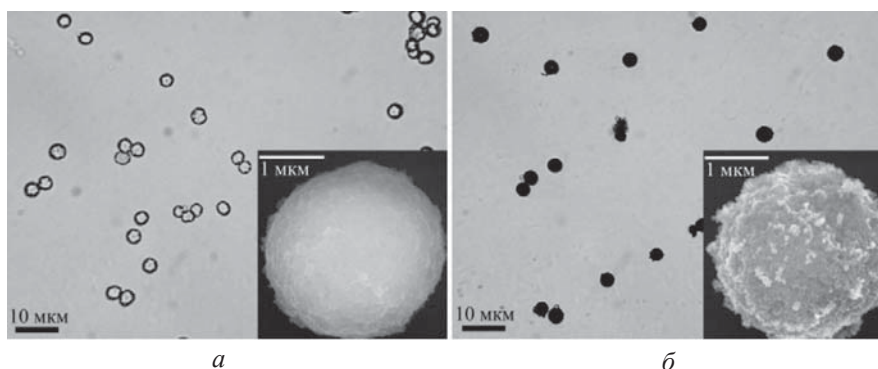


Рис. 2. Микрофотографии образцов карбоната кальция без (а) и с покрытием из наночастиц серебра (б), полученные с использованием оптической микроскопии (во вставках представлены СЭМ-изображения соответствующих образцов)



Для получения детальной информации о морфологии образцов применяли СЭМ (см. рис. 2, вставки). Установлено, что полученные микро-ядра имеют средний размер 3 ± 1 мкм, а размер металлических частиц, составляющих серебряную оболочку, варьируется от 20 до 50 нм.

На рис. 3 представлены фотографии, демонстрирующие перемещение полученных

ГКР-активных микроядер CaCO_3 под действием приложенного магнитного поля (неодимовый магнит). Установлено, что применение постоянного магнита позволяет полностью отделить суспензию микроядер от анализируемого раствора в течение 30 с, что открывает возможность проведения быстрого ГКР-анализа в полевых условиях.

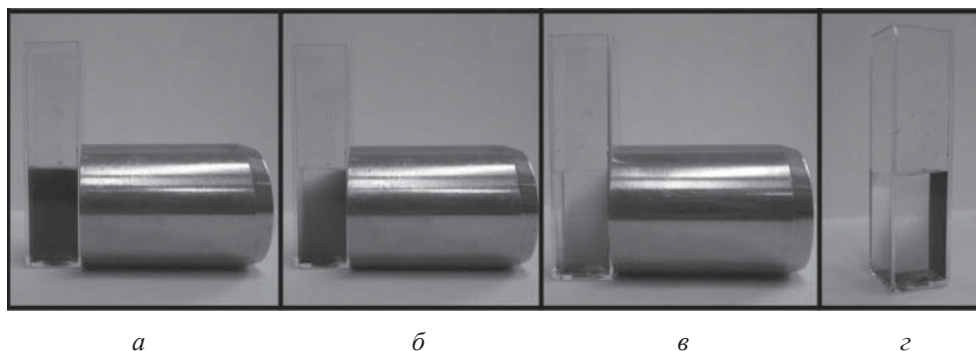


Рис. 3. Магнитоуправляемость ГКР-активных микрочастиц карбоната кальция со встроенными НЧ магнетита, с: а – 0; б – 10; в – 20; г – 30

Оценку способности усиливать сигнал КР полученными ГКР-платформами проверяли с помощью родамина 6Ж (Р6Ж), стандартного модельного вещества в спектроскопии ГКР. На рис. 4, а представлены КР спектр кристаллического Р6Ж и ГКР спектр раствора Р6Ж с концентрацией 10^{-7} М. Для количественной оценки усиления КР сигнала использовали коэффициент усиления, рассчитанный по формуле

$$КУ = \frac{I_{\text{ГКР}}}{I_{\text{КР.крист.}}} \cdot \frac{1}{C_{\text{ГКР}}}$$

где $I_{\text{ГКР}}$ – интенсивность пика ГКР-спектра

исследуемого вещества (концентрацией $C_{\text{ГКР}}$), $I_{\text{КР.крист.}}$ – интенсивность пика спектра нормального КР исследуемого вещества в кристаллическом состоянии, $C_{\text{ГКР}}$ – концентрация раствора исследуемого вещества, используемого для регистрации ГКР-спектров.

Установлено, что интенсивность пика 611 см^{-1} в КР и ГКР спектрах Р6Ж по абсолютному значению примерно одинакова (см. рис. 4, а) и при учете разности концентраций на 7 порядков получается, что коэффициент усиления полученной ГКР платформы составил не меньше 10^7 .

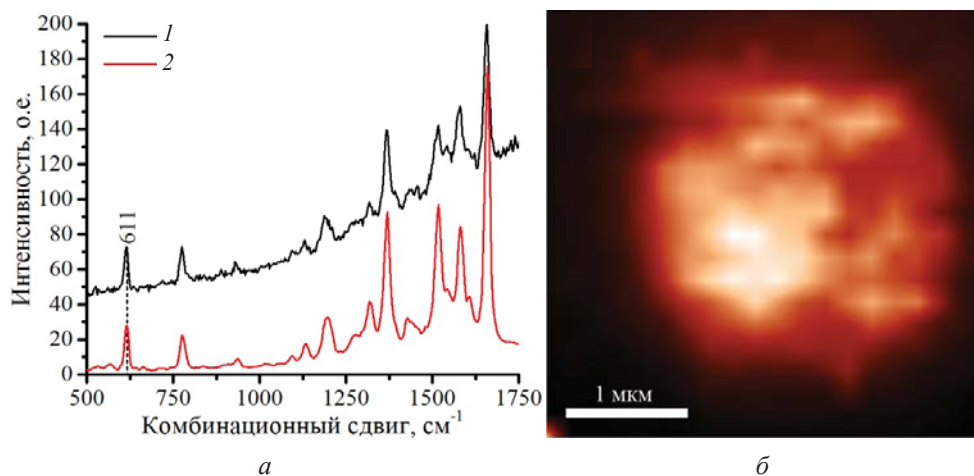


Рис. 4. КР спектр (а) кристаллического родамина 6Ж (1) и ГКР спектр его раствора концентрацией 10^{-7} М (2); б – распределение ГКР-сигнала Р6Ж с единичного ГКР-активного микроядра CaCO_3 покрытого серебром; распределение построено по значению интенсивности пика при 611 см^{-1}



Исследование равномерности распределения ГКР-сигнала с поверхности единичной микрочастицы проводили путем конфокального 2D картирования ГКР-сигнала РБЖ (см. рис. 4, б). Установлено, что усиление сигнала комбинационного рассеяния происходит практически равномерно со всей поверхности микроядер.

Для практической апробации полученных результатов проведено изучение возможности применения полученных ГКР-платформ для получения ГКР-спектров лекарственных веществ, относящихся к разным группам по фармаколо-

гическому действию (антибиотики, холинолитические, сердечно-сосудистые, адренолитические, противоопухолевые средства) и имеющих различные химические структуры (рис. 5). Известно, что величина поляризуемости молекулы (наличие и число сопряженных связей) увеличивает сечение рассеяния ГКР-спектров, и поскольку все исследуемые молекулы в своем составе имели ароматические группы, то все полученные ГКР-спектры отличались наличием узких характеристичных пиков, по которым возможно легко идентифицировать каждое конкретное вещество.

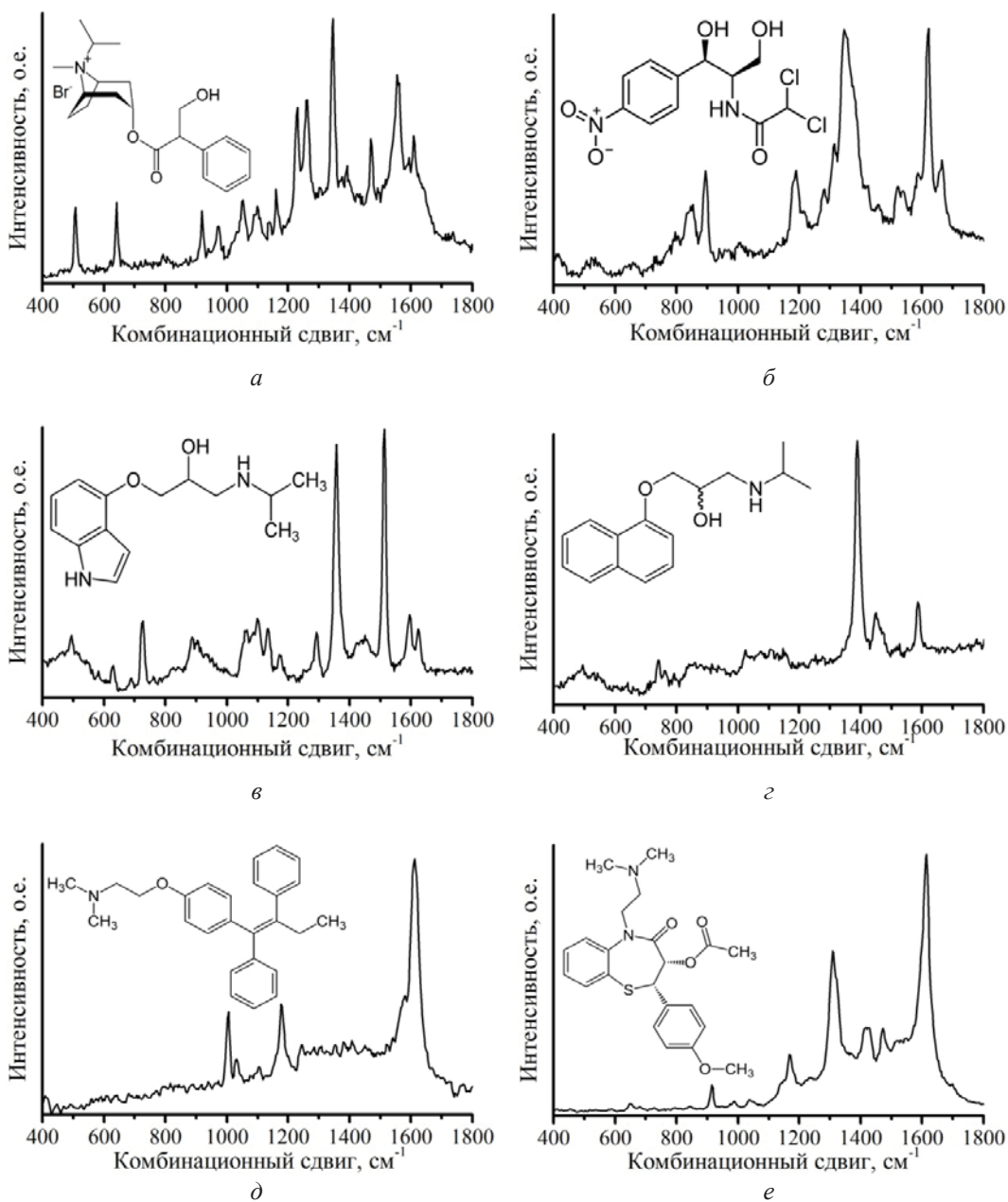


Рис. 5. ГКР-спектры ипратропия бромида (а), хлорамфеникола (б), пиндолола (в), пропранолола (г), тамоксифена (д), дилтиазема (е), полученные с использованием синтезированных ГКР-платформ



В ходе работы получены ГКР-платформы на основе микроядер карбоната кальция (кристаллическая структура ватерита) со встроенными НЧ магнетита, покрытыми серебряной наноструктурированной оболочкой. НЧ магнетита придают полученным ГКР-платформам магнитоуправляемость, что позволяет проводить быстрый захват и концентрирование образца в необходимом месте под действием внешнего магнитного поля (например, от постоянного магнита) и легко регистрировать ГКР-сигнал с большого числа частиц, что открывает новые возможности применения ГКР-анализа вне лабораторий, например, при фальсификации лекарственных препаратов. В работе получены четкие и интенсивные ГКР-спектры различных лекарственных препаратов. В дальнейшем данный подход может быть использован для анализа биологических жидкостей в ходе терапевтического лечения, при необходимости регулярного мониторинга степени выведения лекарств из организма и их метаболизма для избежания передозировок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-13-00229).

Список литературы

1. Cialla D., März A., Böhme R., Theil F., Weber K., Schmitt M., Popp J. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. Vol. 403. P. 27–54.
2. Schlücker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. P. 2–42.
3. Braun G. B., Lee S. J., Laurence T., Fera N., Fabris L., Bazan G. C., Moskovits M., Reich N. O. Generalized approach to SERS-active nanomaterials via controlled nanoparticle linking, polymer encapsulation, and small-molecule infusion // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113. P. 13622–13629.
4. Fu X., Bei F., Wang X., Yang X., Lu L. Two-dimensional monolayers of single-crystalline α - Fe_2O_3 nanospheres: preparation, characterization and SERS effect // *Mater. Lett.* 2009. Vol. 63. P. 185–187.
5. Nielsen P., Hassing S., Albrektsen O., Foghmoes S., Morgen P. Fabrication of large-area self-organizing gold nanostructures with sub-10 nm gaps on a porous Al_2O_3 template for application as a SERS-substrate // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113. P. 14165–14171.
6. Hu J. W., Zhang Y., Li J. F., Liu Z., Ren B., Sun S. G., Tian Z. Q., Lian T. Synthesis of Au@Pd core-shell nanoparticles with controllable size and their application in surface-enhanced Raman spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 408. P. 354–359.
7. Yang Y., Matsubara S., Xiong L., Hayakawa T., Nogami M. Solvothermal synthesis of multiple shapes of silver nanoparticles and their SERS properties // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111. P. 9095–9104.
8. Qian X.-M., Nie S. M. Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 912–920.
9. Markin A. V., German S. V., Apuhtina M. A., Malyar I. V., Rusanova T. Yu., Gorin D. A. Silver coated calcium carbonate core with embedded magnetite nanoparticles: preparation and Raman spectroscopy characterization // *Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties, applications: 3rd Intern. workshop.* Ankara, 2011. P. 29–30.
10. Pazos-Perez N., Borke T., Andreeva D. V., Alvarez-Puebla R. A. Silver coated aluminium microrods as highly colloidal stable SERS platforms // *Nanoscale.* 2011. Vol. 3. P. 3265.
11. Stetciura I. Y., Markin A. V., Ponomarev A. N., Yakimansky A. V., Demina T. S., Grandfils C., Volodkin D. V., Gorin D. A. New surface-enhanced Raman scattering platforms: composite calcium carbonate microspheres coated with astralen and silver nanoparticles // *Langmuir.* 2013. Vol. 29. P. 4140–4147.
12. Shao M., Ning F., Zhao J., Wei M., Evans D. G., Duan X. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@$ layered double hydroxide core-shell microspheres for magnetic separation of proteins // *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. P. 1071–1077.
13. Wang W., Jiang Y., Wen S., Liu L., Zhang L. Preparation and characterization of polystyrene/Ag core-shell microspheres – a bio-inspired poly(dopamine) approach // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 368. P. 241–249.
14. Deng Z., Chen M., Wu L. Novel method to fabricate SiO_2/Ag composite spheres and their catalytic, surface-enhanced Raman scattering properties // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111. P. 11692–11698.
15. Cheang T., Wang S., Hu Z., Xing Z. H., Chang G., Yao C., Liu Y., Zhang H., Xu A. W. Calcium carbonate/ CaIP_6 nanocomposite particles as gene delivery vehicles for human vascular smooth muscle cells // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. P. 8050–8055.
16. Peng C., Zhao Q., Gao C. Sustained delivery of doxorubicin by porous CaCO_3 and chitosan/alginate multilayers-coated CaCO_3 microparticles // *Colloids Surf. A.* 2010. Vol. 353. P. 132–139.
17. Nicoletti O., Peña F. de la, Leary R. K., Holland D. J., Ducati C., Midgley P. A. Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles // *Nature.* 2013. Vol. 502. P. 80–84.
18. German S. V., Inozemtseva O. A., Markin A. V., Metvali Kh., Khomutov G. B., Gorin D. A. Synthesis of magnetite hydrosols in inert atmosphere // *Colloid. J.* 2013. Vol. 75. P. 483–486.
19. Volodkin D. V., Petrov A. I., Prevot M., Sukhorukov G. B. Matrix polyelectrolyte microcapsules: new system for macromolecule encapsulation // *Langmuir.* 2004. Vol. 20. P. 3398–3406.



БИОЛОГИЯ

УДК 633.11:[577.3581.14+581.132+581.143]

СВЕТОЗАВИСИМАЯ БИОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ

А. М. Страпко, М. Ю. Касаткин, С. А. Степанов

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: kasatkinmy@info.sgu.ru

Изучались особенности изменения биоэлектрических тканевых потенциалов проростков яровой мягкой пшеницы на ранних этапах онтогенеза. Оценивался вклад спектрального состава света и моделируемых условий засухи на формирование в тканях потенциалов действия. Выяснено, что биоэлектрическая реакция проростков пшеницы на световое воздействие различается у этиолированных и предварительно освещенных растений. Показано большое значение для генерации потенциала действия участков синей и красной областей спектра. Выявлена неспецифическая реакция в изменении биоэлектрического тканевого потенциала в моделируемых условиях засухи.

Ключевые слова: потенциал действия, спектральный состав света, полиэтиленгликоль, осмотический стресс.

Light-dependent Bioelectric Activity of Wheat Seedlings

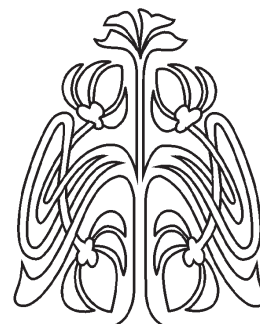
A. M. Strapko, M. Yu. Kasatkin, S. A. Stepanov

Was studied the peculiarities of tissue changes of bioelectric potentials of spring wheat seedlings in the early stages of ontogeny. Appreciated the contribution of the spectral composition of light and simulated drought conditions on the formation of action potentials in the tissues. It was found that the bioelectrical reaction of wheat seedlings to light exposure differs from etiolated plants and pre-lit. It shows more value to generate an action potential areas of blue and red region of the spectrum. Revealed nonspecific response to changes in the bioelectric potential in tissue simulated drought conditions.

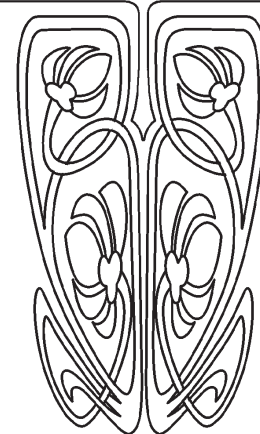
Key words: action potential, spectral composition of light, polyethylene glycol, osmotic stress.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-59-63

Процесс генерации биопотенциалов у растений является не только пассивной ответной реакцией на внешнее воздействие, но и играет ключевую роль в регуляции жизненно важных процессов. Современное понимание роли биоэлектрической активности растительных тканей сводится к нескольким аспектам. В первую очередь указывают на роль биоэлектрических потенциалов в биоэнергетике клеток [1, 2], участие в координации метаболических превращений, транспорта веществ [3]. Всё большее внимание уделяют также сигнальной роли биоэлектрических потенциалов не только на уровне клеток и тканей, но и всего растения. Однако предполагается, что большинство функциональных проявлений биопотенциалов служит, прежде всего, одной важной цели – временному повышению устойчивости тканей растения под влиянием электрических сиг-



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





налов к действию стресс-факторов [4, 5]. Целью данной работы являлось изучение особенностей биоэлектрических потенциалов растений в ходе фотоморфогенеза растений.

Материал и методы исследования

Исследования проводились на кафедре микробиологии и физиологии растений Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. Объектом изучения являлся сорт яровой мягкой (*Tr. aestivum*) пшеницы саратовской селекции Саратовская 29, полученной из лаборатории селекции пшеницы НИИСХ Юго-Востока (Саратов). Зерновки пшеницы проращивались в чашках Петри на фильтровальной бумаге в термостатируемых условиях при температуре 18 °С, освещении 5000 лк и длине светового дня равной 14 ч. Биоэлектрическая активность тканей измерялась методом внеклеточного отведения биоэлектрического тканевого потенциала между апикальными концами стебля и корня проростков пшеницы. Растения освещались галогеновой лампой накаливания мощностью 100 Вт. Создание светового потока определенной длины волны осуществлялось с использованием цветных стеклянных светофильтров. Для освещения растений синей областью спектра применялся светофильтр марки СС-8 с максимумами пропускания 410–440, 480, 520, 580 и 620 нм. Светофильтр зеленой области спектра марки ЗС-1 имел полосы пропускания 380, 400, 410, 440, 480, 520, 580, 620, 660 нм. Красный светофильтр пропускал свет в области 380–590 и 650–690 нм.

Для регистрации разности электрических потенциалов и потенциалов действия были использованы неполяризующиеся хлорсеребряные микроэлектроды. На электроды, заполненные насыщенным раствором КСl, надевались переходные насадки из гибких трубок, содержащие агаровый гель со слабым ионным

раствором. Для обеспечения «мягкого» контакта с поверхностью растения, смачивания зоны контакта и предотвращения неблагоприятного воздействия на клетки растения электролита, вытекающего из электродов, служили фитильки из бечевки на концах переходных насадок. Для предотвращения воздействия внешних факторов и помех в каналах регистрации разности потенциалов объекты исследования помещались в специально оборудованную камеру, экранированную металлическими листами. Измерение потенциалов в мВ осуществляли на рН-метре-иономере ИПЛ-113, подключенном к компьютеру [6]. Значения потенциалов записывались в файл с помощью программы регистрации данных для последующего анализа. Моделирование условий засухи осуществлялось внесением в среду полиэтиленгликоля (ПЭГ) в концентрации 10, 20 и 30%. Результаты исследований подвергались статистической обработке в табличном процессоре Excel пакета MS Office 2010.

Результаты и их обсуждение

Для изучения вклада фотосинтетического аппарата в светозависимую электрическую реакцию проростков пшеницы исследовались 3-дневные проростки, выращенные в полной темноте и на свету. Потенциал покоя тканей этиолированных растений составлял -28 мВ (рис. 1). Реакция на зеленую область спектра выражалась его плавным слабым снижением до уровня $-28,3$ мВ и не зависела в последующем от выключения освещения в течение всего времени наблюдения.

Применение красного светофильтра вызывало быструю деполяризацию от значений потенциала покоя до $-26,6$ мВ (рис. 2). Установившееся значение биоэлектрического потенциала в конце второй негативной волны составляло $-28,8$ мВ с последующим повышением до нового уровня стационарного значения, равного $-27,3$ мВ.

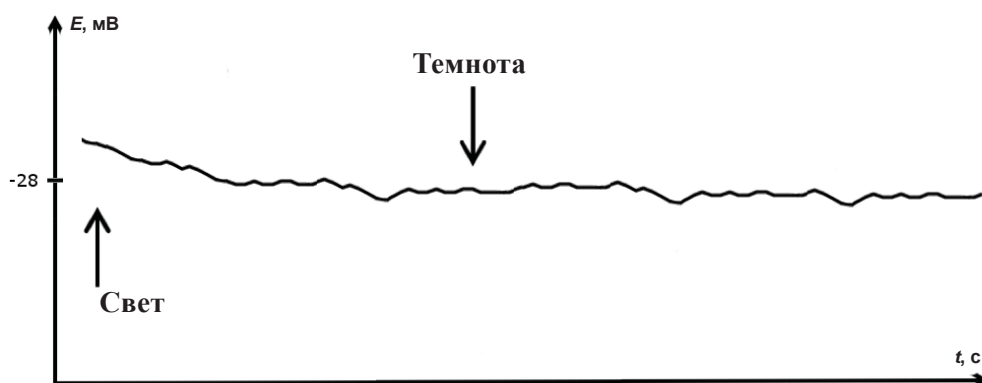


Рис. 1. Реакция этиолированных проростков на освещение через зеленый светофильтр

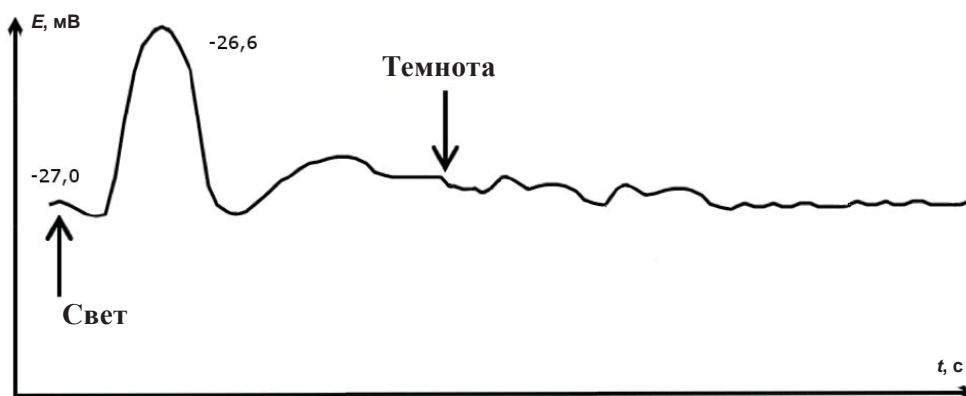


Рис. 2. Реакция этиолированных проростков на освещение через красный светофильтр

Освещение через синий светофильтр вызывало более слабую реакцию, выраженную в деполяризации до значений $-27,7$ мВ (рис. 3). Дальнейшая фаза реполяризации наблюдалась до величины $-28,1$ мВ, выключение света приводило к стабилизации потенциала на уровне, близком к $-28,5$ мВ.

Изменения биоэлектрического тканевого потенциала у растений, выращенных на свету,

имели иные характеристики. Потенциал покоя у проростков этого варианта опыта обнаруживался на уровне -20 мВ.

Применение зеленого светофильтра в освещителе вызывало плавное увеличение потенциала до значения -18 мВ (рис. 4) с последующей реполяризацией до уровня $-17,4$ мВ. Выключение освещения не влияло на дальнейшее изменение потенциала в течение всего времени наблюдения.

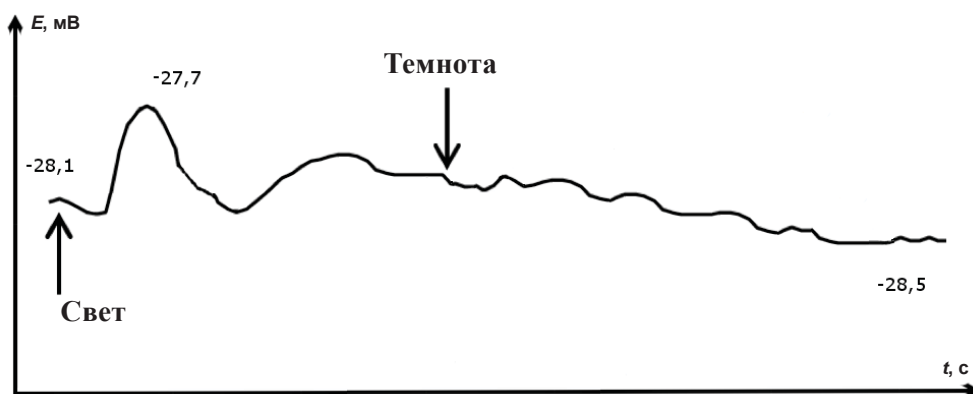


Рис. 3. Реакция этиолированных проростков на освещение через синий светофильтр

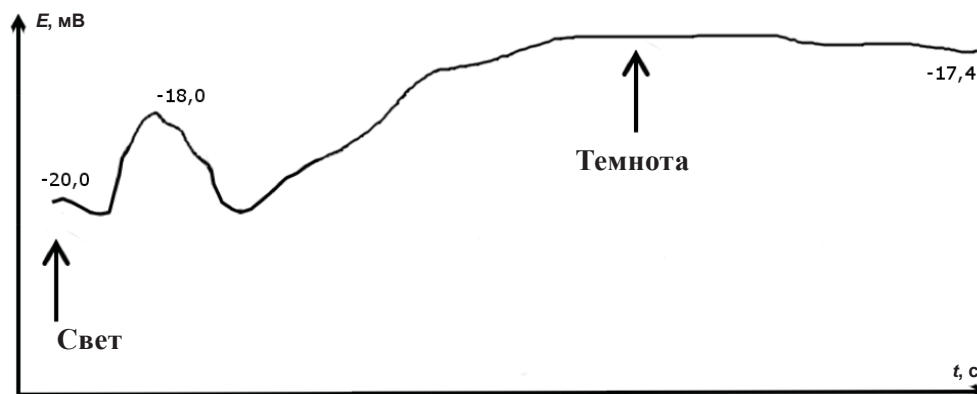


Рис. 4. Реакция освещенных проростков на освещение через зеленый светофильтр



Освещение растений через красный светофильтр (рис. 5) вызывало быструю деполяризацию до уровня -21 мВ с последующей плавной реполяризацией во второй фазе до

уровня $-19,5$ мВ. В третьей фазе наблюдался небольшой пик в $0,2$ мВ и дальнейшая, двухступенчатая реполяризация до уровня $-19,0$ мВ.

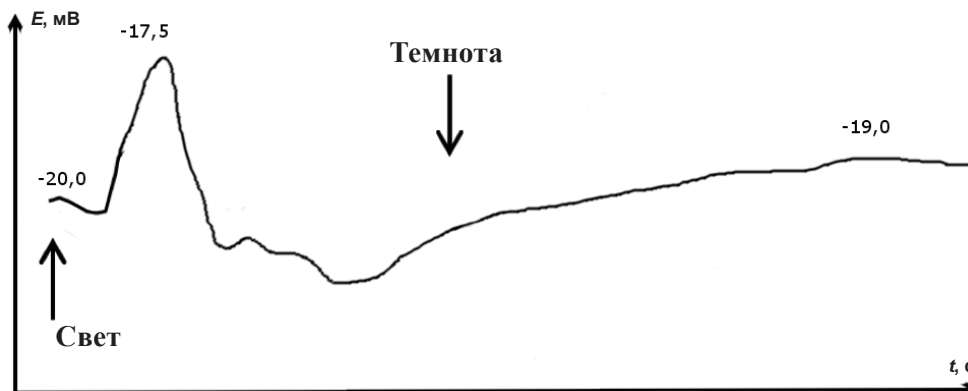


Рис. 5. Реакция освещенных проростков на освещение через красный светофильтр

Реакция на свет, прошедший синий светофильтр, состояла в небольшом отклике первой фазы до уровня $-19,9$ мВ и относительно быстром возврате к уровню потенциала покоя (рис. 6). Третья фаза проявлялась в более силь-

ной деполяризации до $19,8$ мВ, что в 2 раза превышало аналогичную реакцию первой фазы. После выключения источника света потенциал покоя резко снижался и устанавливался равным $-18,3$ мВ.

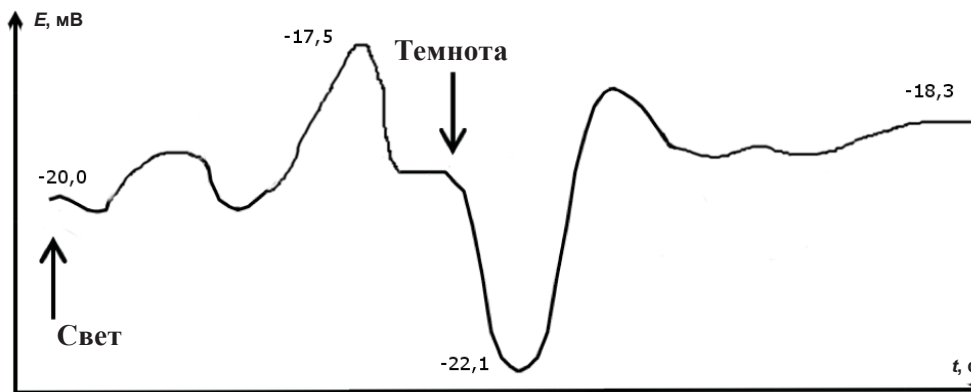


Рис. 6. Реакция освещенных проростков на освещение через синий светофильтр

Таким образом, биоэлектрическая реакция растений яровой мягкой пшеницы на световое воздействие различается у этиолированных и предварительно освещенных проростков. Большое значение для генерации потенциала действия имеют участки синей и красной областей спектра, совпадающие с максимумами поглощения пигментов фотосинтетического аппарата. Это позволяет предположить участие пигментов фотосинтеза в генерации ответной биоэлектрической реакции на световое воздействие. В то же время этиолированные проростки пшеницы также обнаруживают ответную реакцию на освещение в некоторых вариантах опыта.

Отсутствие реакции на свет после прохождения зеленого светофильтра, имеющего значительный пик поглощения в области 420 нм, позволяет говорить об участии криптохромной системы в генерации потенциала действия.

Регистрация изменения светозависимой электрической реакции в онтогенезе проростка пшеницы осуществлялась в период от 2 до 5 дней с момента замачивания зерновок. Было установлено, что биоэлектрическая реакция проростков на световое воздействие зависит от степени зрелости компонентов фотосинтетических систем, т.е. от возраста растений. Двухдневные проростки в основном проявляют хорошо за-



метную реакцию на синий свет, что связано с присутствием большого числа каротиноидов в тканях. По мере их развития к 5-му дню от момента прорастания накопление хлорофиллов приводит к унификации ответной реакции на синюю и красную области спектра, т.е. в тех участках, где происходит поглощение света молекулами хлорофиллов.

Моделируемые условия засухи создавались действием осмотического стресса на 5-дневные проростки пшеницы. Стационарное состояние 5-дневных проростков в отсутствии освещения составляло примерно $-19,1$ мВ. Реакция на зеленый светофильтр проявлялась в начальной деполяризации до значений $-18,8$ мВ после включения источника света с последующей реполяризацией до исходного значения потенциала покоя. Амплитуда третьей позитивной волны реакции на световое воздействие была еле заметна и медленно уменьшалась до значений $-20,1$ мВ. Выключение освещения приводило к резкой реполяризации до уровня $-20,3$ мВ. Деполяризация в этом случае была быстрой и наблюдалась до $-19,8$ мВ и быстро выходила на плато своего значения ($-20,9$ мВ) при последующей реполяризации.

Освещение с использованием красного светофильтра вызывало медленную деполяризацию с последующей реполяризацией от значений потенциала покоя до $-20,1$ мВ. Применение синего светофильтра обнаруживало у проростков аналогичную реакцию, выраженную в реполяризации до значений $-21,1$ мВ.

Стационарное состояние 5-дневных проростков, выросших на 10% ПЭГ, в начале регистрации на установке было ниже контрольных значений и составляло $-22,1$ мВ. Реакция на использование зеленого светофильтра проявлялась в начальной деполяризации до значений $-22,4$ мВ после включения источника света с последующей реполяризацией до $-22,8$ мВ. Амплитуда третьей позитивной волны реакции на световое воздействие возвращала значение потенциала к темновому стационарному. Выключение освещения приводило к резкой реполяризации в фазе до уровня $-23,3$ мВ.

Освещение с использованием красного светофильтра вызывало медленную деполяризацию с последующей реполяризацией от значений потенциала покоя до $-22,9$ мВ. Применение синего светофильтра обнаруживало у проростков аналогичную реакцию, выраженную в реполяризации до значений $-22,7$ мВ.

Анализ действия более высоких концентраций ПЭГ (20 и 30%) выявил сходную ответную реакцию. Отличия составляли лишь более вы-

сокий потенциал покоя ($-22,6$ и $-22,9$ мВ соответственно) и сильная деполяризация ($22,6$) при облучении через синий светофильтр проростков, выращенных на 30% ПЭГ.

Таким образом, выявлено неспецифическое изменение биоэлектрического тканевого потенциала при действии осмотического стресса на проростки яровой мягкой пшеницы. Внесение в среду ПЭГ увеличивало потенциал покоя проростков в среднем в 2–2,5 раза.

Выводы

1. Биоэлектрическая реакция растений яровой мягкой пшеницы на световое воздействие различается у этиолированных и предварительно освещенных проростков. Большое значение для генерации потенциала действия имеют участки синей и красной областей спектра, совпадающие с максимумами поглощения пигментов фотосинтетического аппарата.

2. Установлено изменение биоэлектрического тканевого потенциала на ранней стадии онтогенеза проростков яровой мягкой пшеницы, зависящее от степени зрелости компонентов фотосинтетических систем побега.

3. Выявлено неспецифическое изменение биоэлектрического тканевого потенциала в моделируемых условиях засухи для проростков яровой мягкой пшеницы.

Список литературы

1. *Опритов В. А., Пятыгин С. С., Ретивин В. Г.* Биоэлектрогенез у высших растений. М. : Наука, 1991. 216 с.
2. *Пятыгин С. С., Опритов В. А., Воденев В. А.* Сигнальная роль потенциала действия у высших растений // Физиология растений. 2008. Т. 55. С. 312–319.
3. *Пятыгин С. С., Воденев В. А., Опритов В. А.* Сопряжение генерации потенциала действия в клетках растений с метаболизмом: современное понимание проблемы // Успехи современной биологии. 2005. Т. 125, № 5. С. 520–528.
4. *Пятыгин С. С.* Электрогенез клеток растения в условиях стресса // Успехи современной биологии. 2003. Т. 123. С. 552–562.
5. *Катичева Л. А., Сурова Л. М., Шерстнева О. Н., Бушуева А. В., Глинская Е. В., Воденев В. А.* Изменение электрического сопротивления плазмалеммы клеток высшего растения при генерации переменного потенциала // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. 2013. № 3 (1). С. 151–154.
6. *Сухов В. С., Неруш В. Н., Калинин В. А., Крауз В. О., Воденев В. А.* Биоэлектрические явления : биоэлектрогенез у растений. Раздел большого практикума по биофизике : учеб.-метод. пособие. Н. Новгород : Изд-во Нижегород. гос. ун-та, 2009. 69 с.



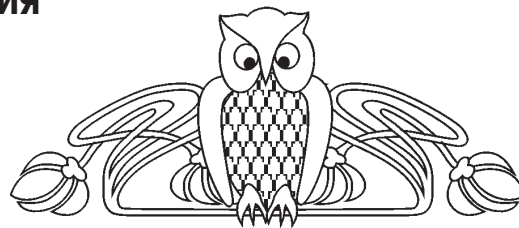
УДК 616.981.452 – 036.22:616.981.452 – 036.21

ОСОБЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОСЕЛЕНИЙ *Spermophilus pygmaeus* PALLAS, 1778 В РЕГИОНЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ПРИКАСПИЯ

Н. В. Попов¹, С. А. Яковлев¹, В. Б.-Х. Санджиев²

¹Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» Роспотребнадзора, Саратов
E-mail: rusrapi@microbe.ru.

²Элистинская противочумная станция Роспотребнадзора
E-mail: pestis-kalmykia@yandex.ru



В работе представлены результаты картирования поселений малого суслика на территории Ергенинской возвышенности и Сарпинской низменности в 1974–1976 гг., а также результаты учета его численности в 1980–2014 гг. Составлена карта численности малого суслика в регионе Северо-Западного Прикаспия в 1972 г. Рассмотрены факторы, определяющие пространственную структуру его поселений на территории Ергенинской возвышенности, Сарпинской и Прикаспийской низменности. Установлено, что основными резерватами численности малого суслика в Северо-Западном Прикаспии являются пологие задернованные склоны балок Ергенинской возвышенности и участки степей и полупустынь с плотными почвами, занятых низкотравными полыньями, полынно-злаковыми, пиретровыми и злаковыми ассоциациями. Отмечено, что в 2014 г., на фоне глубокой депрессии численности малого суслика 1980–2013 гг., началось восстановление численности зверьков в балках Ергенинской возвышенности и на отдельных участках Сарпинской, Прикаспийской низменности и Черных земель.

Ключевые слова: малый суслик, пространственная структура и типы поселений, стадии переживания, восстановление численности, регион Северо-Западного Прикаспия.

Spatial Structure of *Spermophilus Pygmaeus* Pallas, 1778 Settlements Found in the Territory of the North-Western Caspian-Sea Region

N. V. Popov, S. A. Yakovlev, V. B.-Kh. Sandzhiev

Represented are the results of assessment regarding abundance rates and spatial structure of little siskin settlements situated in the territory of the North-Western Caspian-Sea Region. Investigated are the factors affecting the spatial structure of its settlements in the territory of the Ergeninsk Upland, Sarpinsk and Caspian Depressions. It is outlined that the key sanctuary of the little siskin during the period of major population depression is gentle grassed slopes of the Ergeninsk Upland and some strands of the steppes and semi-desert steppes with tight soils covered with sage-grasses associations, as well as vicinities of small populated localities and animal breeders' encampments. In addition, it is specified that in 2014, against the background of the sustained little siskin population depression (1980–2013), a recovery of the animalcule abundance rates in the Ergininsk Upland and separate zones of the Sarpinsk, Peri-Caspian Lowland, and the Black Lands began.

Key words: little siskin, spatial structure and settlement types, incidence rates /abundance, survival sanctuaries, territories of the North-Western Caspian-Sea Region.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-64-70

Введение

Согласно литературным данным [1, 2] пространственная структура поселений малого суслика в различных частях ареала определяется главным образом зональными особенностями ландшафта. При этом преобладающее влияние на характер использования территории малым сусликом оказывают формы рельефа, состав почв, состояние растительности, наличие условий для строительства новых нор, а также ритмика его многолетней динамики численности [3, 4]. Однако общей классификации типов поселений малых сусликов в литературе не описано. Хотя практика показала, что дробная классификация (сплошной, ленточный, островной), предложенная для типизации поселений большой песчанки [5], вполне приемлема с некоторыми модификациями и для малого суслика. При этом на участках, где экологические условия наиболее полно удовлетворяют жизненные потребности зверьков, неизменно преобладают сплошные его поселения, характеризующиеся высокой численностью. В многолетнем аспекте, на различных фазах динамики численности популяций малого суслика и частях ареала, пространственная структура его поселений претерпевает значительные изменения [6]. В частности, при депрессивном состоянии популяций малого суслика повсеместно преобладает мелкоочаговый тип его поселений. Напротив, в годы подъемов численности происходит слияние сохранившихся мозаичных очажков поселений в сплошные (островные) или ленточные массивы. В связи с этим представляют значительный интерес особенности пространственной структуры поселений малого суслика в период крупного подъема численности зверьков в регионе Северо-Западного Прикаспия в 1968–1972 гг. Очевидно, что отмеченная здесь с 2014 г. тенденция восстановления численности малого суслика будет наиболее полно реализована именно в границах оптимальных для его жиз-



недеятельности участках степей и полупустынь. Целью настоящей работы явилось обобщение данных, полученных при изучении пространственной структуры поселений малого суслика в период подъема его численности в регионе Северо-Западного Прикаспия в 70–80-е гг. прошлого столетия, как основы для оценки потенциального масштаба реализации тенденции современного роста (с 2014 г.) плотности зверьков на участках центральной части Ергенинской возвышенности, Сарпинской низменности, Черных землях.

Материал и методы

В работе обобщены архивные данные ФКУЗ «Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» Роспотребнадзора, Элистинской, Астраханской и Дагестанской противочумных станций по учету численности малого суслика в регионе Северо-Западного Прикаспия в 1968–1976, 1980–2014 гг., авторские материалы. Определение пространственных особенностей распределения численности малого суслика по элементам ландшафта проводили на основе материалов картирования его поселений по методике, предложенной Е. В. Ротшильдом [7]. Картирование поселений малого суслика на Ергенинской возвышенности проведено в 1974 г. на площади 117150 га, в Сарпинской низменности – на подьбергенинской наклонной равнине (Зурган-Зергентинский участок) в 1976 г. на площади 25000 га. Определение численности зверьков выполнено капкано-площадочным методом (площадки по 1 га). Результаты учетных работ наносились на карты в масштабе 1:50 000. Всего заложено 264 учетных площадки по 1 га. Для закладки учетных площадок подбирались наиболее характерные «ключевые участки». На основании анализа данных капкано-площадочного учета выделены 4 градации численности сусликов на 1 га – до 1,0; 1,1–2,0; от 2,1 до 5,0; от 5,1 до 10,0; свыше 10). Также проводилась визуальная оценка численности зверьков методом подсчета числа и определения обитаемости сусликовин (%) на пеших маршрутах. При этом в весенний период визуальная оценка численности зверьков выполнена путем подсчета вертикальных нор на курганчиках и вблизи них. Общая протяженность маршрутов составила 50 км. Съёмка и картирование пашен, лиманов, каналов и других элементов ландшафта проводилась при помощи компаса и спидометра в масштабе 1:50000. Крупномасштабная инструментальная съёмка поселений малого суслика выполнена в масштабе 1:1000, при этом на ключевых участках облавливали все норы со следами посещения зверьков.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что в период подъема численности малого суслика в регионе Северо-Западного Прикаспия в 1968–1972 гг. [8] наиболее крупные его поселения сформировались лишь на участках степей и полупустынь с плотными почвами, не вовлеченных в сферу сплошных распашек (рис. 1). К таким районам следует в первую очередь отнести Центральные Ергени, Приергенинскую наклонную равнину и Сарпинскую низменность. Причем в Сарпинской низменности отмечены крупные поселения (Ветлянское, Юстинское и Прицаганурское) сусликов сплошного (островного) типа [9]. На территориях, подвергшихся интенсивной антропогенной трансформации ландшафтов (распашка, перевыпас, формирование развеянных песков и др.), повсеместно имело место раздробление крупных поселений сусликов, а местами и полное их исчезновение (Сальско-Донские степи и восточные склоны Ергеней, Подьбергенинская наклонная равнина, лощина Даван, Черные земли, Терско-Кумское между-речье и др.).

При этом выявлена концентрация поселений зверьков в окрестностях мелких населенных пунктов, в первую очередь, выгонах, обочин дорог. На участках с высоким растительным покровом и развеянных песков поселения малого суслика не встречались.

В результате учета численности малого суслика в центральной части Ергенинской возвышенности и Приергенинской наклонной равнине в 1972–1976 гг. также установлено, что широкие балки с пологими задернованными склонами являются наиболее оптимальным биотопом для этого грызуна. Причем, как правило, наибольшие показатели численности зверьков (10–30 и выше экз. на 1 га) характерны для пойменных и надпойменных террас балок. На склонах балок и по межбалочным водоразделам численность сусликов не превышала 5–6 экз. на 1 га. Пятна относительно высокой численности сусликов (10–20 экз. на 1 га) выявлены и по окраинам крупных пашен. Вследствие четкой приуроченности поселений сусликов к пологим склонам многочисленных балок Ергенинской возвышенности, такая их пространственная структура получила соответствующее название, а именно «балочный» тип. Причем в годы депрессивного состояния популяций малого суслика в 1980–2013 гг. его поселения, даже в таких оптимальных биотопах балок Ергенинской возвышенности, также приобрели мелкоочаговый характер.

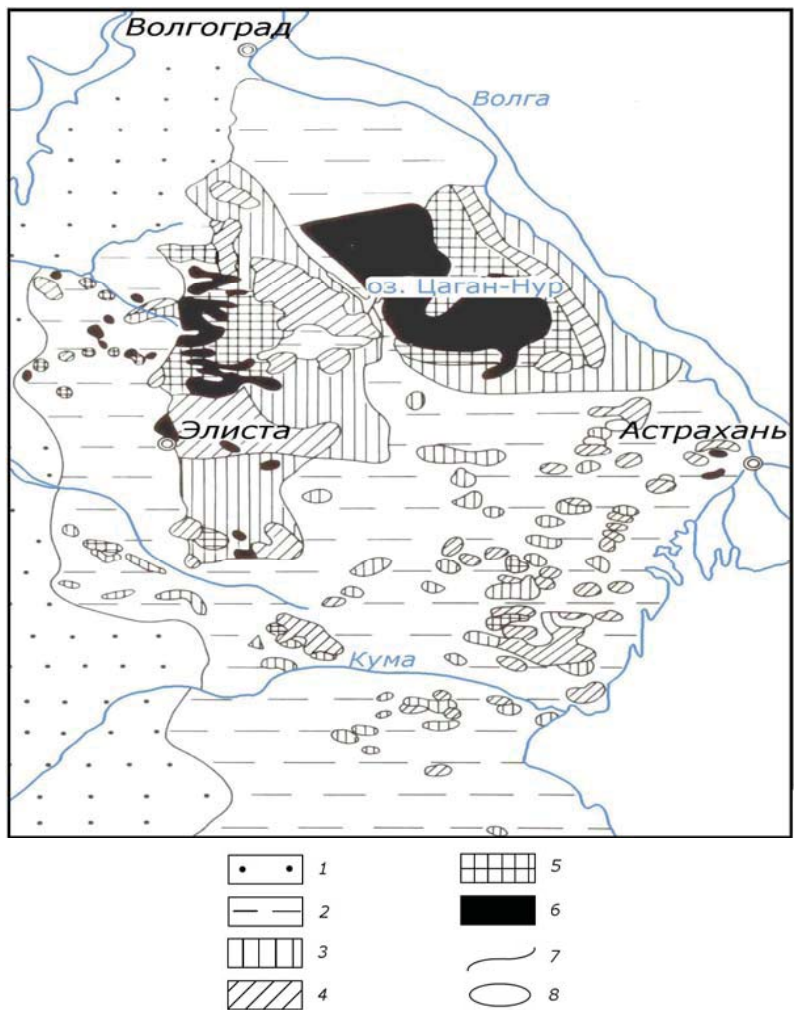


Рис. 1. Карта-схема численности малого суслика в регионе Северо-Западного Прикаспия в 1972 г.: 1 – островные (мелко-очаговые) поселения; градации численности: 2 – 0–5; 3 – 6–10; 4 – 11–20; 5 – 21–30; 6 – более 30 зверьков на 1 га; 7 – реки; 8 – контуры поселений

Согласно результатам картирования ключевого участка (117150 га) в центральной части Ергенинской возвышенности в 1976 г., поселения сусликов были отмечены здесь только на площади 81450 га (69,5 % территории). Соответственно не занятые поселениями малого суслика участки (пашни, водоемы, овраги и т.п.) составляли здесь 35700 га (30,5 %). Площади, занятые поселениями малого суслика с различной численностью, приведены в таблице.

Весьма показательно, что 92,4% общей площади ключевого участка занимали поселения с плотностью до 5 экз. на 1 га. Площадь поселений с плотностью зверьков от 5,1 до 10,0 составляет около 0,7%, свыше 10 экз. на 1 га – 0,6%. Площадь участков с повышенной численностью малого суслика варьировала в диапазоне от 15 га до 655 га. В связи с тем что все наиболее крупные участки с высокой численностью зверьков при-

урочены к пойменным и надпойменным террасам балок (рис. 2), их поселения, как отмечено выше, носят здесь четко выраженный в ландшафте «балочный» тип [10].

Распределение участков с различной численностью малого суслика на территории Центрально-Ергенинского эпизоотологического стационара Элистинской противочумной станции в 1976 г.

Градации численности зверьков на 1 га	Площадь	
	га	%
Свободно от сусликов	35700	30,5
0–1,0	19190	16,4
1,1–2,0	30420	26,0
2,1–5,0	25620	21,8
5,1–10,0	5740	4,9
10,1–20,0	480	0,4
Всего	117150	100

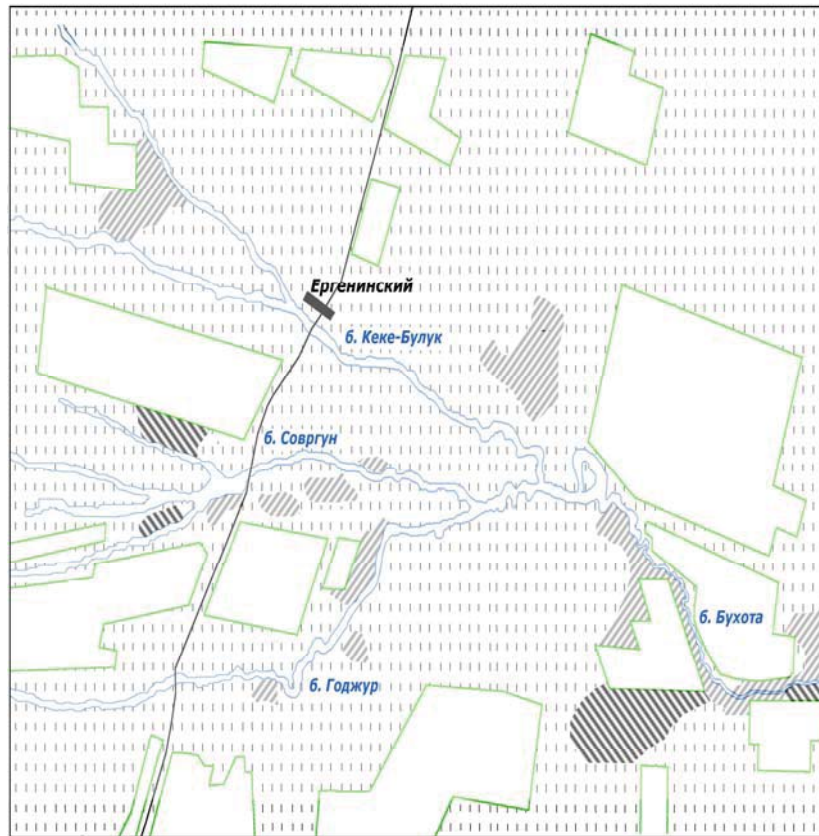






Рис. 2. Балочные поселения малого суслика в центральной части Ергенинской возвышенности. Плотность малого суслика на 1 га:  – от 2 до 5 зверьков;  – 5–10;  – более 10;  – балки

Также установлено, что в период подъема численности малого суслика в 1968–1972 гг. площадь их островных поселений в Сарпинской низменности варьировала от 500 до 30000 га. В 1976 г. проведено картирование одного из таких островных поселений, расположенного в окрестностях н.п. Зурган-Зергента, общей площадью 25000 га. Поселения сусликов выявлены на площади 18500 га (74% обследованной территории). Общая площадь участков (пашни, лиманы, оросительные каналы и др.), не занятых поселениями сусликов, составляла здесь 6500 га (26%). В связи с микрокомплексностью растительного покрова поселения сусликов приобретают здесь весьма своеобразный «кружевной» вид.

Наиболее высокие показатели численности зверьков (более 5–8 экз. на 1 га), отмечены только на 2 участках, общей площадью 600 га (2,4% от общей площади ключевого участка). Площадь территории, занятая поселениями сусликов с плотностью 2,1–5,0 экз. на 1 га, составляла 2500 га (10%). На 21900 га (87,6%) территории

ключевого участка показатели численности зверьков варьировали от 0,1 до 2,0 экз. на 1 га. Причем, как отмечено выше, на площади в 6500 га поселения сусликов здесь не выявлены.

Подчеркнем, что в границах каждого крупного островного поселения сусликов в Сарпинской низменности отчетливо выделяются участки с повышенной численностью зверьков. В зависимости от общей площади участка, заселенной малым сусликом, количество таких «ядер» его поселений может варьировать от 2 до 10 и более. В годы подъемов численности зверьков за счет расселения сусликов за границы оптимальных для строительства нор биотопов происходит постепенное слияние разрозненных «ядер» поселений в более крупные массивы. Крупномасштабная съемка такого своеобразного «ядра» поселения малого суслика на территории Черных земель выполнена на площади 3 га (рис. 3).

Особо отметим, что подъем численности малого суслика в 1968–1972 гг., который имел место на обширных пространствах степной и

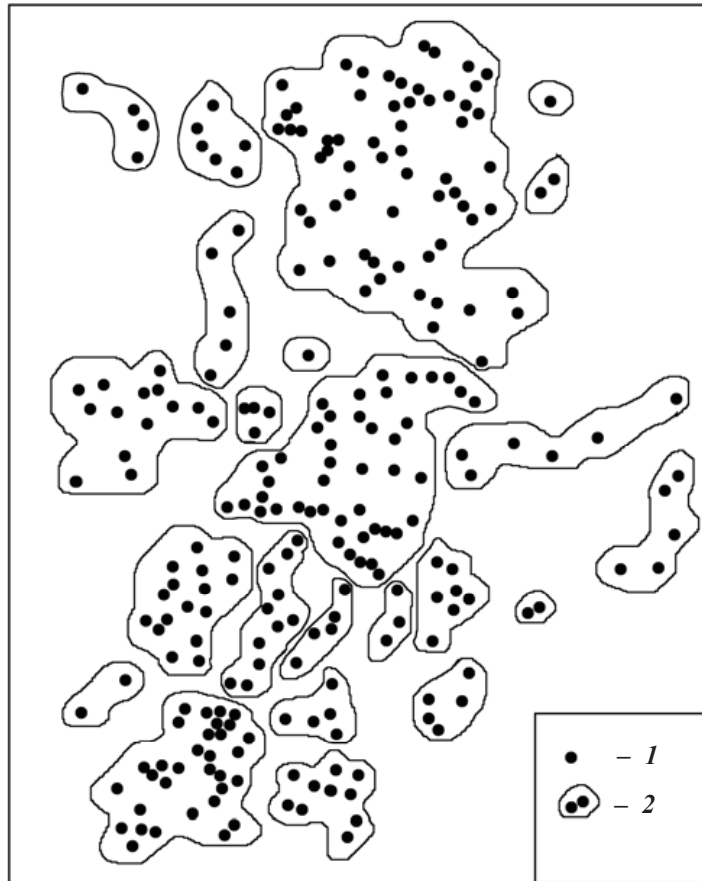


Рис. 3. Пространственная структура «ядра» поселений малого суслика на Черных землях. М 1 : 1000: 1 – курганчики, на которых выловлены малые суслики; 2 – микроплакоры с курганчиками малых сусликов, окруженные понижениями рельефа

полупустынной зон Юго-Востока России, полностью исчерпал себя к началу 80-х гг. двадцатого столетия. В последующие десятилетия, вплоть до 2013 г., на фоне значительного повышения температуры зимних месяцев популяции малого суслика в регионе Северо-Западного Прикаспия так и не вышли из состояния глубокой депрессии. Последнее связано во многом с негативными последствиями раннего пробуждения малых сусликов в зимний период (январь, февраль) в условиях частого возврата холодов. Негативное влияние на состояние численности зверьков оказало и значительное снижение нагрузки на пастбища, как следствие резкого сокращения поголовья скота в 1990-х гг. На сохранившихся целинных участках степи отчетливо проявилась тенденция восстановления первичного высокотравного растительного покрова, что привело к повышению гибели сусликов, в основном их молодняка, от многочисленных здесь дневных хищных птиц. В этих условиях поселения малого суслика повсе-

местно приобрели мозаичный, мелко-очаговый характер. Кроме того, в последнее десятилетие повсеместно возросла интенсивность добычи малого суслика населением, что в ряде районов привело к полному исчезновению их обитаемых поселений, в первую очередь в окрестностях мелких населенных пунктов и кошар. В период 2010–2014 гг. фоновая плотность малых сусликов не превышала здесь 5–6 особей на 1 га.

Однако начиная с 2014 г. на отдельных участках центральной части Ергенинской возвышенности, Сарпинской низменности и Прикаспийской низменности, в Черных землях и лошине Даван отмечен рост численности малого суслика.

В частности, в 2014–2015 гг. в центральной части Ергенинской возвышенности (балки Кеке-Булул, Соворгун, Годжур) зарегистрированы плотности зверьков от 7,8 до 11,0 особей на 1 га, что свидетельствует о начале восстановления здесь «балочных» поселений малого суслика. В южной части Черных земель на участках между



ф. Халтрын-Бор и ф. Лагань, вблизи животноводческих стоянок п. Комсомольский отмечен рост численности зверьков до 5,7–9,8 особей на 1 га. В северо-восточной части Черных земель плотности зверьков от 5,2 до 9,0 особей на 1 га выявлены в окрестностях п. Тавн-Гашун, п. Адык, южной части п. Хулхута, а также на участках в окрестностях стоянок животноводов. В долине Даван также отмечен рост локальных мозаичных поселений малого суслика вблизи животноводческих стоянок с плотностью 7,2 до 11,0 особей на 1 га.

В заключение отметим, в Северо-Западном Прикаспии и Предкавказье в 70–80-х гг. двадцатого столетия были широко распространены балочный (Ергенинская возвышенность), островной и мелко-очаговый типы поселения малого суслика. Отмечаемая мозаичность поселений сусликов в ландшафтных условиях Ергенинской возвышенности, Сарпинской и Прикаспийской низменности определяется во многом микрокомплексностью растительного и почвенного покрова, влиянием климатических и антропогенных факторов [11–13]. Полученные результаты картирования поселений малого суслика позволяют также считать, что на участках, характеризующихся наиболее оптимальными условиями для строительства зимовочных нор, происходит выраженная концентрация численности зверьков [14]. Такие мелко-очаговые (локальные) участки с повышенной численностью сусликов, по мере освоения зверьками менее пригодных для жизнедеятельности биотопов, постепенно трансформируются в более крупные массивы островного типа. Причем в зависимости от геоботанических и орографических особенностей территории их поселения приобретают диффузный, кружевной или ленточный вид. При наступлении очередной депрессии численности малого суслика мелко-очаговые поселения сусликов сохраняются лишь на отдельных оптимальных для жизнедеятельности зверьков локальных участках. Следует также подчеркнуть, что основными резерватами численности малого суслика в Северо-Западном Прикаспии и Предкавказье являются пологие задернованные склоны балок Ергенинской возвышенности и участки степей и полупустынь с плотными почвами, занятые низкотравными полынными, полынно-злаковыми, пиретровыми (ромашниковыми) и злаковыми ассоциациями. Именно в таких местах сохранились мелко-очаговые поселения малого суслика в период глубокой депрессии его численности в 1980–2013 гг. [15]. Локальные поселения сусликов на Ергенинской возвышенности и в Сарпинской и Прикаспийской

низменностях также сохранились в окрестностях мелких населенных пунктов и стоянок животноводов [16]. Вполне вероятно, что в ближайшие 3–5 лет при дальнейшей реализации современной тенденции роста численности зверьков произойдет соответствующее восстановление отмеченных выше «балочных» и крупных островных поселений малого суслика в регионе Северо-Западного Прикаспия.

Список литературы

1. *Флинт В. Е.* Пространственная структуры популяций мелких млекопитающих. М. : Наука, 1977. 218 с.
2. *Формозов А. Н.* Изменение природных условий степного юга европейской части СССР за последние столетия и некоторые черты современной фауны степей // Исследования географии природных ресурсов животного и растительного мира. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1962. С. 57–79.
3. *Солдатова А. Н.* Влияние плотности населения на характер использования территории малым сусликом // Зоол. журн. 1962. Вып. 6. С. 913–921.
4. *Наумов Н. П.* Типы поселений грызунов и их экологическое значение // Зоол. журн. 1954. Т. 33, вып. 2. С. 156–158.
5. *Ротшильд Е. В.* Пространственная структура природного очага чумы и методы ее изучения. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1978. 192 с.
6. *Варшавский С. Н., Попов Н. В., Варшавский Б. С., Шилов М. Н., Тихомиров Э. Л.* Изменение видового состава грызунов на территории Прикаспийской низменности (Северо-Западный Прикаспий) под влиянием антропогенных факторов // Зоол. журн. 1991. Т. 70, вып. 5. С. 92–99.
7. *Ротшильд Е. В.* Методика и результаты картографирования поселений малых сусликов (*Citellus rugmaeus* Pall.) в низовьях Урала // Териология. Новосибирск, 1974. Вып. 2. С. 116–130.
8. *Попов Н. В., Санджиев В. Б.-Х., Сангаджиева Г. В., Удовиков А. И., Яковлев С. А., Караваева Т. Б., Подсвилов А. В., Кутырев В. В.* Влияние современного потепления климата на развитие нового межэпизоотического периода Прикаспийского Северо-Западного степного природного очага чумы // Проблемы особо опасных инфекций. 2008. Вып. 1. С. 31–34.
9. *Варшавский С. Н., Попов Н. В., Лавровский А. А., Шилов М. Н., Козакевич В. П., Денисов П. С.* Современное состояние ареала и численности малого суслика на европейском Юго-Востоке СССР в связи с антропогенным преобразованием ландшафтов // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. 1986. Т. 91, № 4. С. 10–20.
10. *Лавровский А. А., Варшавский С. Н., Шилов М. Н., Голубев П. Д., Денисов П. С., Деревянченко К. И., Добронравов В. П., Зинин П. И., Кучеров П. И., Рожков А. А.* Современные представления о структуре природных очагов чумы сусликового типа в Северо-Западном Прикаспии и в Предкавказье и важнейшие



- принципы эпизоотологического обследования их территории // Проблемы особо опасных инфекций. 1972. Вып. 5. С. 15–29.
11. Попов Н. В., Маренич Б. И., Куницина Р. Г., Щепотьев Н. В. К эпизоотологической оценке современного состояния поселений малого суслика в Северной части Ергеней // Проблемы особо опасных инфекций. 1976. Вып. 2. С. 16–21.
 12. Попов Н. В., Сурвилло А. В., Князева Т. В., Варшавский Б. С., Яковлев С. А. Биоценологические последствия антропогенной трансформации ландшафтов Черных Земель // Биота и природная среда Калмыкии. М. ; Элиста : Коркис, 1995. С. 211–221.
 13. Фенюк Б. К. Влияние хозяйственной деятельности человека на численность сусликов // Вестн. микробиол., эпидемиол. и паразитол. Саратов, 1937. Т. 16, вып. 1–2. С. 243–254.
 14. Попов Н. В., Удовиков А. И., Санджиев В. Б.-Х., Яковлев С. А., Матросов А. Н., Болдырев В. А. Особые местообитания малого суслика *Spermophilus ruggmaeus* (Rodentia, Sciuridae) в зональных условиях степей и полупустынь ландшафтных зон Северного и Северо-Западного Прикаспия // Бюл. Бот. сада Саратов. гос. ун-та. 2006. Вып. 5. С.156–163.
 15. Попов Н. В., Удовиков А. И., Яковлев С. А., Санджиев В. Б.-Х., Сангаджиева Г. В. Оценка влияния современного потепления климата на формирование нового природного очага чумы песчаночьего типа на территории европейского Юго-Востока России // Поволж. экол. журн. 2007. № 1. С. 34–43.
 16. Попов Н. В., Безсмертный В. Е., Топорков В. П., Матросов А. Н., Князева Т. В., Кузнецов А. А., Попов В. П., Вержуцкий Д. Б., Корзун В. М., Читанин Е. В., Дубянский В. М., Малецкая О. В., Григорьев М. П., Балахонин С. В., Куличенко А. Н., Кутырев В. В. Эпизоотическая активность природных очагов чумы Российской Федерации в 2013 г. и прогноз на 2014 г. // Проблемы особо опасных инфекций. 2015. Вып. 1. С. 10–17.

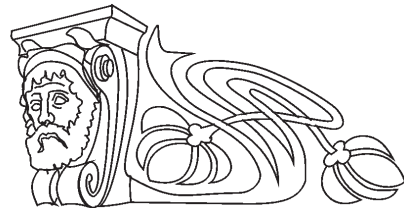
УДК 577.125.8:57.043

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАЛОНООВОГО ДИАЛЬДЕГИДА В СЫВОРОТКЕ КРЫС, ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ МЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

Е. В. Богачева¹, В. В. Алабовский¹, С. Ю. Перов²

¹Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н.Бурденко Министерства здравоохранения РФ

²Научно-исследовательский институт медицины труда, Москва
E-mail: theorangenight@rambler.ru



Целью данной работы было исследование влияния различных интенсивностно-временных условий облучения электромагнитным полем (ЭМП) метрового диапазона длин волн на процессы инициации перекисного окисления липидов (ПОЛ). Экспозиция животных при различных уровнях напряженности ЭМП на частоте 171 МГц проводилась однократно в течение 1 и 3 часов. Для оценки протекающих процессов ПОЛ осуществлялось количественное определение малонового диальдегида в сыворотке облученных животных. Результаты исследований показали наличие статистически значимых биологических эффектов как при максимальных уровнях ЭМП в течение 1 ч, так и при снижении уровней экспозиции ЭМП в течение 3 ч.

Ключевые слова: электромагнитное поле, метровый диапазон частот, перекисное окисление липидов, окислительный стресс.

The Malondialdehyde Assessment in the Blood Serum of Ultrahigh Frequency Electromagnetic Field Exposed Animals

E. V. Bogacheva, V. V. Alabovskiy, S. Yu. Perov

The goal of this research was lipid peroxidation process assessment for different levels of ultrahigh frequency electromagnetic field and different time exposure. There were animal 171 MHz one time exposures during

1 and 3 hours. In the blood serum of exposed animals the malondialdehyde concentration evaluated the lipid peroxidation process. The research results shown the statistically significant electromagnetic field biological effects as for maximum field strength 1 hour exposure, as lower field strength 3 hours exposure.

Key words: electromagnetic field, ultrahigh frequency, lipid peroxidation, oxidative stress.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-70-74

В настоящее время трудно найти такую сферу человеческой деятельности, в которой не наблюдалось бы постоянного увеличения и расширения области применения электромагнитных полей (ЭМП) радиочастотного диапазона (РЧ). Взаимодействие ЭМП с биологическими объектами приводит к поглощению в них части энергии поля, вследствие чего могут возникать биологические эффекты облучения. Количественной характеристикой поглощения энергии ЭМП является общепризнанная величина удельной поглощенной мощности (УПМ), выражаемая в Вт/кг [1, 2].



В связи с неспецифическим влиянием ЭМП ниже порога теплового действия на высокоорганизованные биологические объекты широкое распространение получили наиболее чувствительные к воздействию низкоинтенсивных уровней облучения биохимические методы, направленные на изучение процессов окислительного стресса.

Подавляющее число экспериментальных исследований, описанных в научной литературе, направлено на выявление изменений в характере перекисного окисления липидов (ПОЛ) биологических объектов, подверженных ЭМП в диапазоне частот работы мобильных телефонов (900/1800 МГц) [3, 4], тогда как биологические эффекты других частотных диапазонов ЭМП изучены мало, несмотря на высокую биологическую активность и, как следствие, более низкие предельно допустимые уровни [2, 5, 6].

Для оценки интенсивности ПОЛ широко используется количественное определение (концентрация) малонового диальдегида ($C_{\text{МДА}}$), который реагирует с тиобарбитуровой кислотой (ТБК), образуя комплекс активных продуктов (ТБК-АП) [7]. Накопление ТБК-АП в тканях является одним из показателей нарушения окислительно-восстановительного состояния и является методом раннего выявления метаболических нарушений в организме [8]. Следует учесть, что некоторые авторы отметили увеличение содержания количества продуктов ПОЛ ($C_{\text{МДА}}$) с одновременным подавлением общей антиокислительной активности при определенном (фиксированном) времени экспозиции и уровнях ЭМП РЧ [9–11].

Так, при воздействии на лабораторных крыс ЭМП с частотой 900 МГц (УПМ 0,02 Вт/кг) в течение 10 дней по 30 мин ежедневно наблюдалось достоверное увеличение $C_{\text{МДА}}$ и оксида азота в тканях головного мозга [12]. Облучение сперматозоидов человека *in vitro* ЭМП с частотой 1800 МГц в диапазоне УПМ от 0,4 до 27,5 Вт/кг в течение 16 ч приводило к достоверному увеличению содержания активных форм кислорода. При этом достоверное увеличение содержания активных форм кислорода наблюдалось при УПМ 1 Вт/кг [13].

Материалы и методы

Объектом исследований служили самцы белых нелинейных лабораторных крыс, массой 200–230 г, которых облучали ЭМП метрового диапазона.

В качестве источника экспозиции использовались носимые радиостанции «Радий-301» (Ижевский радиозавод, Россия), работающие на частоте 171 МГц с максимальной выходной мощностью 5 Вт. Определение и контроль среднеквадратичной величины напряженности электрической составляющей ЭМП были выполнены с помощью широкополосного измерителя «Narda NBM-550» (Германия) и системы автоматизированного сканирования DASY 52 NEO (SPEAG AG, Швейцария).

Наиболее приемлемым методом определения значений УПМ в биообъектах является теоретическая (численная) дозиметрия, которая осуществлялась с использованием программой среды компьютерного моделирования SEMCAD X v. 18.2 (SPEAG AG, Швейцария) посредством метода конечных разностей во временной области (КРВО) [14]. Для вычисления значений УПМ были разработаны модель источника ЭМП, работающего на частоте 171 МГц. Численные фантомы животных (самцы крыс массой 198 г) располагались в областях, где средняя напряженность электрического поля составляла 10, 30, 60 и 90 В/м. Для вычисления значений УПМ диэлектрические свойства всех тканей были получены с использованием базы данных Gabriel [15].

Для биологического эксперимента животные случайным образом были распределены на 16 групп по 12 крыс в каждой группе. Исследования включали 4 серии экспериментов, в которых крысы подвергались облучению ЭМП РЧ с напряженностью 10, 30, 60 и 90 В/м в течение 1 и 3 ч, для каждой группы животных соответствовал свой контроль. Во время облучения животные размещались в специальных радиопрозрачных контейнерах животом с фиксацией к источнику ЭМП.

Для изучения процессов перекисного окисления липидов использовалось определение $C_{\text{МДА}}$ в сыворотке крови по методу M. Uchiyama, M. Mihara [16]. Кровь собирали в пробирки с добавлением 1,5 мл цитрата натрия на 5 мл крови, охлаждали и центрифугировали 15 мин со скоростью 1500 об/мин. К 3 мл 1,4% ортофосфорной кислоты добавляли 0,25 мл сыворотки крови, затем приливали 1 мл 0,5 % раствора ТБК и на 45 мин помещали в кипящую водяную баню. Пробы охлаждали, добавляли 4 мл бутанола и встряхивали в течение 1 мин до образования суспензии. После центрифугирования супернатант фотометрировали на спектрофотометре при двух



длинах волн 535 нм и 570 нм против холостой пробы в кювете с длиной оптического пути 1 см. Расчет содержания ТБК-АП производили по формуле

$$C_{\text{МДА}} = \frac{D_{535} - D_{570}}{0,156} \times 16,$$

где $C_{\text{МДА}}$ – содержание ТБК-АП в опытной пробе (мкмоль/л); D_{535} – оптическая плотность опытной пробы при 535 нм; D_{570} – оптическая плотность опытной пробы при 570 нм; 0,156 – коэффициент молярной экстинкции комплекса МДА-ТБК в л/мкмоль/см; 16 – коэффициент разведения сыворотки крови.

Эксперименты проводились на лабораторных животных в соответствии с современными требованиями правил лабораторной практики по экспериментальному (доклиническому) исследованию в РФ (ГОСТ 351000.3-96 и 51000.4-96).

Статистическая обработка данных осуществлялась с использованием критерия Стьюдента в вычислительной среде Statistica (StatSoft.Inc, США).

Результаты и их обсуждение

Теоретическое моделирование позволило установить усредненные на массу тела величины УПМ, которые зависели от значений напряженности электрического поля. Результаты расчетов показали, что при 10 В/м средняя удельная поглощенная мощность ($УПМ_{\text{ср}}$) составляет 0,3 мВт/кг, при 30 В/м – 1,1 мВт/кг, при 60 В/м – 2,6 мВт/кг, и при 90 В/м – 4,5 мВт/кг.

В результате проведенных экспериментов было установлено изменение протекающих процессов ПОЛ. При облучении животных в течение 1 ч ЭМП с напряженностью 90 В/м наблюдались статистически значимые различия ($p < 0,0001$) по сравнению с контролем, которые характеризовались увеличением уровней $C_{\text{МДА}}$ в сыворотке крови облученных животных (рис. 1). При уровнях 10–60 В/м наблюдалось небольшое увеличение $C_{\text{МДА}}$ в сыворотке облученных животных, однако достоверных различий отмечено не было.

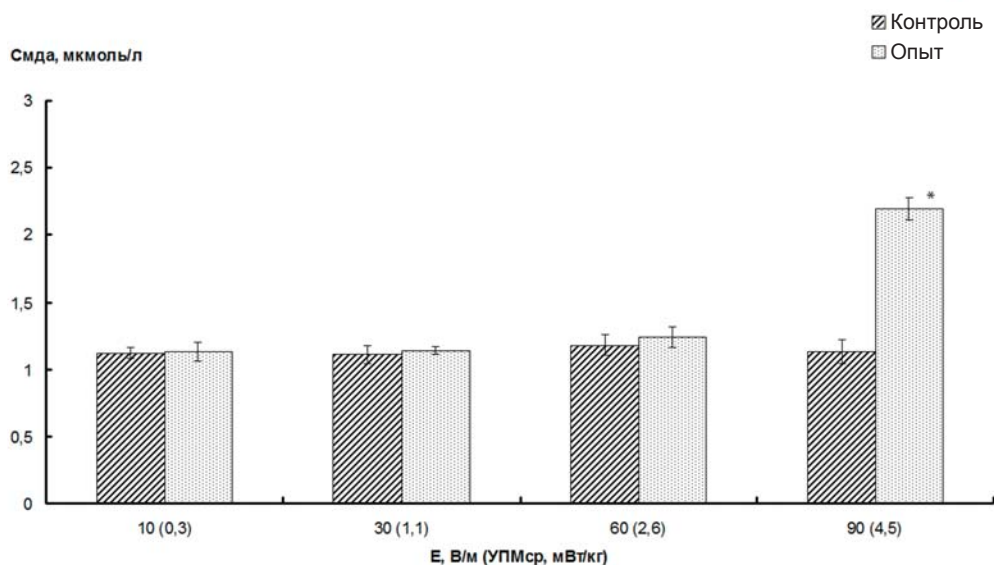


Рис. 1. Изменение $C_{\text{МДА}}$ при облучении различными уровнями напряженности электрического поля в течение 1 ч, * – $p < 0,0001$

При увеличении времени экспозиции до 3 ч $C_{\text{МДА}}$ в сыворотке крови облученных животных статистически значимо увеличивались уже при напряженности электрического поля 30 В/м ($p < 0,05$), а при напряженностях 60 и 90 В/м уровни $C_{\text{МДА}}$ достигли большей достоверности различий ($p < 0,0001$) (рис. 2). При уровнях экспозиции животных 10 В/м в течение 3 ч статистически достоверных различий не наблюдалось.

При метаболизме в организме постоянно протекают процессы окисления липидов и антиоксидантной защиты. Активизация перекисных свободно-радикальных процессов лежит в основе развития практически всех заболеваний и может рассматриваться как неспецифический фактор патогенеза большинства заболеваний и функциональных состояний организма при любых неблагоприятных воздействиях на организм [17]. В соответствии с действующими в

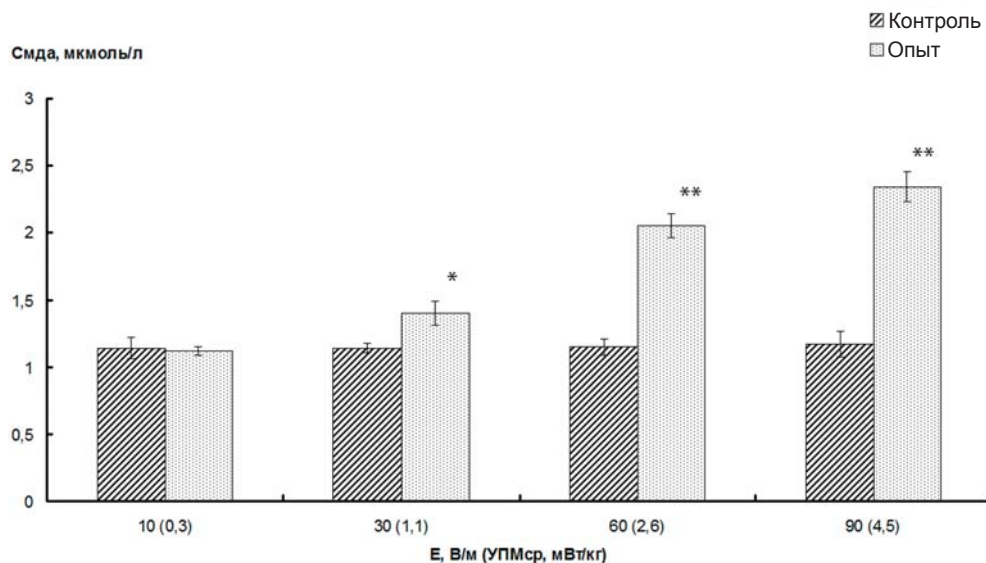


Рис. 2. Изменение $C_{\text{МДА}}$ при облучении различными уровнями напряженности электрического поля в течение 3 ч: * – $p < 0,05$; ** – $p < 0,0001$

настоящее время российскими гигиеническими нормативами и стандартами безопасности практически всех зарубежных стран метровый диапазон частот (30–300 МГц) считается наиболее неблагоприятным по сравнению с другими частотами [5, 6].

При напряженности электрической составляющей ЭМП 10 В/м, не превышающей установленных ПДУ, и независимо от длительности экспозиции каких-либо статистически значимых изменений в количестве продуктов ПОЛ установлено не было. Однако при превышении ПДУ в 2 раза статистически значимое увеличение $C_{\text{МДА}}$ по сравнению с контрольной группой наблюдалось только у тех животных, которые подвергались воздействию ЭМП в течение 3 ч, а при увеличении напряженности электрической составляющей до 60 В/м достоверность полученных биологических эффектов выросла. Независимо от времени экспозиции статистически достоверный биологический эффект наблюдался при уровнях напряженности электрического поля, превышающих ПДУ в 6 раз (90 В/м). Полученные результаты исследований хорошо согласуются с результатами экспериментальных данных для более высоких частотных диапазонов [4, 9, 13].

Выводы

Результаты, представленные в данном экспериментальном исследовании, показывают, что определяющим параметром экспозиции ЭМП метрового диапазона длин волн, влияющим на возможные неблагоприятные биологические эффекты, является время облучения биологического объекта. Порог биологической чувстви-

тельности для частоты 171 МГц при экспозиции ЭМП животного более 1 ч находится в пределах от 60 до 90 В/м. Под воздействием ЭМП нетепловых интенсивностей не менее 3 ч при УПМ выше 1 мВт/кг наблюдаются достоверные метаболические изменения в клетках, что свидетельствует о потенциально высокой биологической активности, выраженной в стрессовом воздействии фактора на клетку.

Список литературы

1. Кудряшов Ю. Б., Перов Ю. Ф., Рубин А. Б. Радиационная биофизика: радиочастотные и микроволновые электромагнитные излучения: учебник для вузов. М.: Физматлит, 2008.
2. *Guideline I.C.N.I.R.P.* Guidelines for limiting exposure to time-varying electric, magnetic, and electromagnetic fields (up to 300 GHz). International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection // *Health Phys.* 1998. Vol. 74, № 4. P. 494–522.
3. Megha K., Deshmukh P. S., Banerjee B. D., Tripathi A. K., Abegaonkar M. P. Microwave radiation induced oxidative stress, cognitive impairment and inflammation in brain of Fischer rats // *Indian Journal of Experimental Biology.* 2012. Vol. 50. P. 889–896.
4. Çenesiz M., Atakişi O., Akar A., Önbilgin G., Ormanci N. Effects of 900 and 1800 MHz electromagnetic field application on electrocardiogram, nitric oxide, total antioxidant capacity, total oxidant capacity, total protein, albumin and globulin levels in guinea pigs // *J. Veterinary Med. Fac. Kafkas Univ.* 2011. T. 17, № 3. C. 357–362.
5. СанПиН 2.1.8/2.2.4.1383-03 Гигиенические требования к размещению и эксплуатации передающих радиотехнических объектов. М.: ФЦ ГСЭН Минздрава России, 2003. 22 с.



5. Directive E. U. Directive 2004/40/EC of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on the minimum health and safety requirements regarding the exposure of workers to the risks arising from physical agents (electromagnetic fields). Eighteenth individual Directive within the meaning of Article 16 (1) of Directive 89/391/EEC // Off J Europe Union. 2004. Vol. 159. P. 1–9.
6. Стальная И. Д., Гаршивили Т. Г. Метод определения малонового диальдегида с помощью тиобарбитуровой кислоты // Современные методы в биохимии. М. : Медицина, 1977. С. 66–68.
7. Арутюнян А. В., Дубинина Е. Е., Зыбина Н. Н. Методы оценки свободнорадикального окисления и антиоксидантной системы организма. СПб. : ИКФ «Фолиант», 2000. С. 93–94.
8. De Iuliis G. N., Newey R. J., King B. V., Aitken R. J. Mobile phone radiation induces reactive oxygen species production and DNA damage in human spermatozoa in vitro // PloS one. 2009. Vol. 4, № 7. P. e6446.14.
9. Mohamed F. A., Ahmed A. A., El-Kafoury B. M., Lasheen N. N. Study of the cardiovascular effects of exposure to electromagnetic field // Life Science Journal. 2011. Vol. 8, № 1. P. 260–274.
10. Moustafa Y. M., Moustafa R. M., Belacy A., Abou-El-Ela S. H., Ali F. M. Effects of acute exposure to the radiofrequency fields of cellular phones on plasma lipid peroxide and antioxidant activities in human erythrocytes // Journal of pharmaceutical and biomedical analysis. 2001. Vol. 26, № 4. С. 605–608.
11. Перов С. Ю., Богачева Е. В., Лазаравили Н. А., Безрукавникова Л.М. Экспериментальное исследование влияния электромагнитных полей метрового диапазона на некоторые показатели окислительного стресса // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 3. С. 44–47.
12. Kerman M., Senol N. Oxidative stress in hippocampus induced by 900 MHz electromagnetic field emitting mobile phone : Protection by melatonin // Biomedical Research. 2012. Vol. 23, № 1. P. 147–151.
13. De Iuliis G. N., Newey R. J., King B. V., Aitken R. J. Mobile phone radiation induces reactive oxygen species production and DNA damage in human spermatozoa in vitro // PloS one. 2009. Vol. 4, № 7. P. e6446.
14. Yee K. S. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media // IEEE Trans. Antennas Propag. 1966. Vol. 14, № 3. P. 302–307.
15. Gabriel C. Compilation of the dielectric properties of body tissues at RF and microwave frequencies // Report N.AL/OE-TR-1996-0037. Occupational and environmental health directorate, Radiofrequency Radiation Division, Brooks Air Force Base, Texas (USA), 1996.
16. Uchiyama M., Mihara M. Determination of malonaldehyde precursor in tissues by thiobarbituric acid test // Anal. Biochem. 1978. Vol. 86, № 1. P. 271–278.
17. Valko M., Leibfritz D., Moncol J., Cronin M. T., Mazur M., Telser J. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease // The Intern. J. of Biochem. and Cell Biol. 2007. Vol. 39, № 1. P. 44–84.

УДК 581.143.6

ОСОБЕННОСТИ ДЛИТЕЛЬНОГО ДЕПОНИРОВАНИЯ КУЛЬТУРЫ *IN VITRO* НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ И ИСЧЕЗАЮЩИХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Т. А. Крицкая, А. С. Кашин

УНЦ «Ботанический сад» Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: kritckaiata@gmail.com, kashinas2@yandex.ru



Представлены результаты работ по сохранению культур тканей и органов редких и исчезающих видов растений в условиях замедленного роста. Особое внимание уделено модельным объектам – *Silene cretacea* и *Potentilla vulgarica* – облигатным кальцефитам, включенным в Красную книгу Российской Федерации. Замедление роста эксплантов обеспечивали за счёт снижения температуры культивирования до $+5\pm 1$ °С и внесения в питательную среду осмотика (сахароза 30, 60 или 90 г/л), ретарданта (хлорхолинхлорид) и/или сорбента (активированный уголь). Установлено, что депонирование культуры *S. cretacea* на среде WPM + 30 г/л сахарозы без дополнительных модификаций сохраняет её жизнеспособность в течение 6 месяцев экспозиции. Увеличение срока хранения до 12 месяцев приводило к снижению морфогенетического потенциала эксплантов, которое менее всего было выражено в варианте с 90 г/л сахарозы. Для культуры *P. vulgarica* такая же концентрация оказалась губительной. 60 г/л сахарозы было достаточно, чтобы поддерживать жизнеспособ-

ность эксплантов в течение 12 месяцев без пересадки и сдерживать их рост. Использование способа депонирования растений в условиях *in vitro* позволило создать генетический банк редких представителей флоры Саратовской области в виде медленно растущей коллекции.

Ключевые слова: *Silene cretacea*, *Potentilla vulgarica*, генетический банк *in vitro*, депонирование, редкие и исчезающие виды.

Features of *in vitro* Cold Storage of Some of Rare and Endangered Plants of Saratov Region

T. A. Kritskaya, A. S. Kashin

The article presents the results of work on preservation of plant tissues and organs of rare and endangered species in conditions of slow growth. Special attention is paid to modeling objects, *Silene cretacea* and *Potentilla vulgarica* – obligate calcifythes enlisted in the



Red book of the Russian Federation. Slower growth of the explants was provided by reducing the cultivation temperature to $+5\pm 1$ °C and introducing into the nutrient medium of osmotic (sucrose 30, 60 or 90 g/l), retardant (chlorcholinechloride) and/or sorbent (activated carbon). It is established that the deposition of *S. cretacea* culture on WPM medium + 30 g/l sucrose without any extra modifications retains its viability within 6 months of exposure. The increase of storage period of up to 12 months led to decrease of the morphogenetic potential of the explants, which was less pronounced on the medium with 90 g/l sucrose. For culture *P. vulgarica* the same concentration was disastrous. 60 g/l sucrose was sufficient to maintain the viability of the explants within 12 months without transplanting and to curb their growing. Depositing plants *in vitro* has allowed to create a genetic bank of rare species of the Saratov region flora in the form of gradually enriching collection.

Key words: *Silene cretacea*, *Potentilla vulgarica*, germplasm bank *in vitro*, cold storage, rare and endangered plants.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-74-80

Введение

Наряду с традиционными способами сохранения биологического разнообразия растительного мира, такими как создание особо охраняемых природных территорий, культивирование коллекций растений в ботанических садах и создание банка семян, в настоящее время для сохранения биоразнообразия широко используются методы биотехнологии растений, в частности поддержание культур редких видов на питательной среде в генетических банках *in vitro* [1].

Создание банка *in vitro* связано с рядом требований, предъявляемых к закладываемому на хранение материалу. Растения должны быть введены в культуру *in vitro*, освобождены от патогенов и для каждого культивара должны быть оптимизированы способы его микроразмножения [2]. Многие культуры органов и тканей растений обладают высокой скоростью роста, что сопряжено с частыми пересадками. Так, экспланты *Silene cretacea* и *Potentilla vulgarica* во избежание старения культуры необходимо субкультивировать каждые 21 сутки [3]. Частые пересадки подвергают растения стрессу, что может привести к потере физиологической стабильности. Поэтому разработка методов хранения растений в состоянии замедленного роста является перспективным направлением для сохранения генофонда, так как способность растений к регенерации может оказаться стабильнее в культурах нерастущих либо медленно растущих [4].

Существует несколько способов замедления роста культуры. Наиболее доступный способ – снижение температуры, при которой происходит культивирование. Таким способом удалось сохранить в беспересадочной культуре (1 год)

растения *Quercus suber*; причем, как отмечают исследователи, хранение при 5°C необходимо было проводить в условиях темноты, так как на свету выживаемость культур к концу года хранения уменьшалась до 0% [5].

Другой способ – внесение в питательную среду ингибиторов роста. Одни из них могут оказать осмотическое действие (например, маннит или сорбит), а другие имеют гормональную природу (например, абсцизовая кислота (АБК)) [2, 4]. Введение маннита и сорбита позволило сохранить жизнеспособность большинства сортов голубики высокой и одного сорта брусники обыкновенной в течение их длительного культивирования (4 месяца) без пересадок [6]. Использование в составе питательной среды АБК обеспечило поддержание растений *Solanum tuberosum* в течение года при сохранении культурой 80% регенерационной способности [7]. В условиях замедленного роста часто используется комбинация пониженной температуры и применение ингибитора. Например, различные сорта розы, клематиса, орхидеи, фейхоа, киви, алычи, сливы и абрикоса хранили на половинной среде MS с добавлением ретарданта хлорхолинхлорида (ССС) 0.2–0.4 г/л в течение 2 лет без потери жизнеспособности 90–100% эксплантов [2].

Целью работы состояла в оптимизации условий сохранения коллекции культур тканей *in vitro* редких и исчезающих видов растений с использованием современных методов биотехнологии.

Материалы и методы

В настоящее время коллекция редких и исчезающих видов растений УНЦ «Ботанический сад» СГУ включает 37 видов 27 родов 17 семейств аборигенной флоры. Отбор растительных объектов производили с учётом статуса редкости видов и степени экологической уязвимости. Для каждого из них требуется оптимизация технологии поддержания культуры в условиях депонирования.

В качестве модельных объектов исследования, имеющего целью решение данной задачи, были выбраны *Silene cretacea* и *Potentilla vulgarica* – редкие кальцефильные виды, занесённые как в Красную книгу Саратовской области [8], так и в Красную книгу Российской Федерации [9].

Методика биотехнологических исследований основывалась на общепринятых классических приёмах работы с культурами тканей и органов растений с соблюдением условий асеп-



тики [10]. Эксперименты выполняли по методикам длительного депонирования, разработанным сотрудниками Никитского ботанического сада – Национального научного центра (НБС-ННЦ) [2, 11, 12]. На основании экспериментальных данных, полученных нами ранее [3], базовыми питательными средами для сохранения *S. cretacea* служили уменьшенные вдвое составы Murashige и Skoog (MS) [13] и WPM [14], а для *P. vulgarica* – В₅ [15] без фитогормонов, дополненные сахарозой в концентрации 30, 60 или 90 г/л. В качестве ингибитора роста использовали CCC в концентрации 0.4 г/л.

Сегменты побегов *S. cretacea* высотой 1.5–2.0 см с 3–4 узлами, полученные в результате микроразмножения, очищали от листьев и помещали на питательную среду. Для эксплантации *P. vulgarica* использовали микророзетки с отсечёнными листовыми пластинками, черешки сохраняли. Культуральные сосуды переносили в холодильную камеру с температурой $+5\pm 1^\circ\text{C}$ и 16-часовым фотопериодом.

Учёт состояния эксплантов проводили на 6 и 12-й месяц депонирования. В качестве основных критериев оценки использовали процентное количество эксплантов, способных к регенерации после перенесения в стандартные условия, и коэффициент размножения – количество микропобегов, образовавшихся на одном экспланте за один пассаж после пересадки на среду для микроразмножения.

Каждый вариант выполнялся в трёх повторностях, в каждой повторности отбирали не менее 30 эксплантов. Статистическую обработку данных проводили стандартными методами с использованием пакета программ Statistica for Windows, V.6 [16].

Результаты и их обсуждение

Смолёвка меловая

После 6 месяцев депонирования *S. cretacea* на питательных средах с различным минеральным составом и содержанием сахарозы мы получили следующие результаты (табл. 1).

Таблица 1

Жизнеспособность эксплантов *S. cretacea* через 6 месяцев депонирования на различных модификациях питательных сред (через 5 недель культивирования на среде для размножения [17])

Вариант питательной среды	Кол-во развившихся эксплантов*, %	Коэффициент размножения	Кол-во эксплантов, регенерирующих аномальные побеги*, %
MS + 30 г/л сахарозы	100.0	16.0±1.4	100.0
MS + 30 г/л сахарозы + 0.4 г/л CCC	Нет развития	–	–
MS + 60 г/л сахарозы	85.7	4.7±0.3	42.9
MS + 60 г/л сахарозы + 0.4 г/л CCC	Нет развития	–	–
MS + 90 г/л сахарозы	100.0	6.6±0.2	71.4
MS + 90 г/л сахарозы + 0.4 г/л CCC	Нет развития	–	–
WPM + 30 г/л сахарозы	100.0	15.0±1.7	–
WPM + 30 г/л сахарозы + 0.4 г/л CCC	42.9	5.4±0.5	–
WPM + 60 г/л сахарозы	100.0	12.5±0.8	–
WPM + 60 г/л сахарозы + 0.4 г/л CCC	50.0	3.4±0.2	50.0
WPM + 90 г/л сахарозы	100.0	8.4±0.6	–
WPM + 90 г/л сахарозы + 0.4 г/л CCC	14.3	5.3±0.7	85.7

Примечание. $P \leq 0.05$; * – среднее арифметическое по трём повторам.

Длительное хранение на питательной среде MS приводило к разрушению растительного материала, что сопровождалось возникновением таких аномалий в развитии эксплантов, как регенерация полностью оводнённых побегов, разрастание каллуса без органогенеза и прекращение развития (рис. 1). Аналогичные дефекты мы наблюдали ранее при использовании минерального состава MS на этапе подбора питательной среды для микроразмножения *S. cretacea* [3]. При культивировании на питательной среде WPM из

всех перечисленных аномалий отмечалось лишь оводнение части эксплантов в двух вариантах, содержащих CCC. Установлено, что добавление ратарданта CCC снижало жизнеспособность эксплантов во всех апробированных вариантах питательных сред. При этом было отмечено, что независимо от присутствия в среде CCC нарастание побегов в длину в течение периода депонирования не происходило. Наибольший коэффициент размножения (15.0±1.7 микропобегов на эксплант) при отсутствии аномалий после



6 месяцев хранения культуры *S. cretacea* отмечен в контрольном варианте – WPM + 30 г/л сахарозы без добавления ССС, поэтому для данного срока депонирования этот вариант можно считать оптимальным. Необходимо подчеркнуть, что коэффициент размножения в данном случае выше,

чем при клональном микроразмножении этой культуры. Эффект увеличения регенерационного потенциала эксплантов после депонирования и переноса их в стандартные условия описан в работе И. В. Митрофановой [2] на примере клематисов, розы, юкки, фейхоа и сливы.

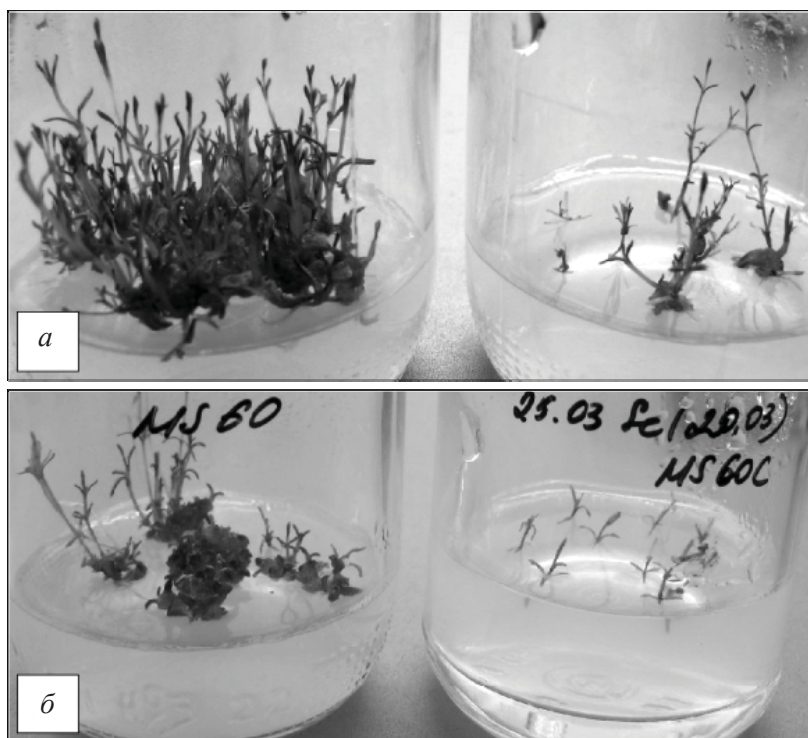


Рис. 1. Состояние эксплантов *S. cretacea* после 6 месяцев депонирования на различных вариантах питательных сред: а (слева) – WPM + 60 г/л сахарозы, (справа) – WPM + 60 г/л сахарозы + 0.4 г/л ССС; б (слева) – MS + 60 г/л сахарозы, (справа) – MS + 60 г/л сахарозы + 0.4 г/л ССС) и последующего культивирования на среде для микроразмножения [17] в течение 5 недель

При увеличении срока хранения до 12 месяцев экспланты, сохраняемые на питательной среде MS, а также вариантах среды WPM, дополненной ССС, полностью погибали. После культивирования на среде WPM с различным содержанием сахарозы без ССС и последующего перенесения в стандартные условия экспланты восстанавливались в течение двух недель и образовывали зелёные почки, способные к дальнейшему микроразмножению. Полное отсутствие некроза после 12 месяцев депонирования наблюдали в варианте среды WPM + 90 г/л сахарозы. Коэффициент размножения составил 4.5 ± 0.4 микропобега на эксплант в первом пассаже и в дальнейших субкультивированиях возвращался к тому же количеству, которое было до начала депонирования. Варианты среды WPM с 30 г/л и 60 г/л сахарозы оказались менее эффективными, поскольку доля

некроза в них составила 50% и 20% соответственно и, помимо этого, дальнейшее развитие эксплантов после трансплантации их в стандартные условия сопровождалось образованием большого количества каллуса: неморфогенного в первом варианте и морфогенного с последующей регенерацией 2.4 ± 0.2 микропобегов на эксплант – во втором. Поэтому для длительного хранения культуры *S. cretacea* может быть рекомендована среда WPM без фитогормонов, дополненная 90 г/л сахарозы, что согласуется с рекомендациями НБС-НИЦ [2, 11].

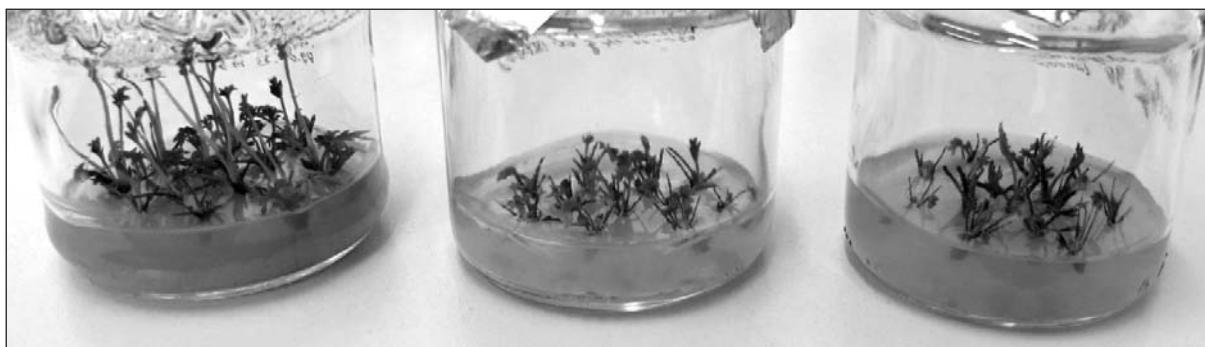
Лапчатка волжская

После перенесения в стандартные условия экспланты *P. vulgarica* активно развивались и через две недели формировали зелёные листовые розетки, способные к дальнейшему микроразмножению.



Наши исследования показали, что через 6 месяцев депонирования на питательной среде В₅ с различной концентрацией сахарозы (30, 60 и 90 г/л) все экспланты остаются жизнеспособными, однако, интенсивность их роста в течение срока хранения и последующего микроразмножения оказывается различной (рис. 2). Показано, что с увеличением концентрации сахарозы количество образовавшихся за время депонирования

листьев и длина листа экспланта уменьшались (табл. 2). Добавление ССС в питательную среду также способствовало снижению этих параметров, но недостатком использования ретарданта было появление оводнённых микропобегов, чего в контрольных образцах не отмечалось. Наибольший коэффициент размножения (8.5 ± 0.6) наблюдали после культивирования на варианте среды с 60 г/л сахарозы.



а

б

в

Рис. 2. Экспланты *P. vulgaris* на средах с различной концентрацией сахарозы (г/л) после 6 месяцев депонирования: а – 30; б – 60; в – 90

Таблица 2

Жизнеспособность эксплантов *P. vulgaris* через 6 месяцев депонирования на питательной среде В₅ с различными модификациями и коэффициент размножения после переноса в культуральную комнату (через 6 недель культивирования на среде для размножения [3])

Вариант среды	Кол-во развившихся эксплантов*, %	Кол-во листьев на экспланте, шт.	Длина самого длинного листа, см	Коэффициент размножения, микропобегов на 1 эксплант
Сахароза 30 г/л	100.0	3.0 ± 0.2	2.2 ± 0.2	6.8 ± 0.7
Сахароза 60 г/л	100.0	1.9 ± 0.2	0.8 ± 0.1	8.5 ± 0.6
Сахароза 90 г/л	100.0	1.2 ± 0.2	0.8 ± 0.1	4.3 ± 0.4
Сахароза 30 г/л + ССС 0.4 г/л	85.7	1.5 ± 0.2	1.0 ± 0.1	5.8 ± 0.6
Сахароза 60 г/л + ССС 0.4 г/л	85.7	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1	6.1 ± 0.2
Сахароза 90 г/л + ССС 0.4 г/л	100.0	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	4.8 ± 0.5

Примечание. $P \leq 0.05$; * – среднее арифметическое по трём повторам.

Снижение кинетики роста эксплантов на средах с повышенной концентрацией сахарозы подтверждается исследованиями других авторов на представителях родов *Actinidia*, *Clematis*, *Cymbidium*, *Fragaria*, *Rosa* [2, 11].

Через 12 месяцев депонирования экспланты, культивируемые на средах, содержащих ССС, после переноса в стандартные условия образовывали только оводнённые микропобеги (табл. 3). В остальных вариантах отмечено снижение регенерационного потенциала по сравнению с результатами 6-месячного депонирования, но, несмотря на это, все экспланты оказались жизнеспособными. В качестве наи-

более эффективного выбрали вариант среды с 60 г/л сахарозы, поскольку последующий коэффициент размножения материала, сохраняемого на нём, был достоверно выше.

Сходные результаты были получены Е. М. Ветчинкиной с соавторами [18] на модельном объекте *Medicago daghestanica*. Высокие концентрации сахарозы (90–120 г/л) оказывали угнетающий эффект на культуру, который усиливался с увеличением срока депонирования. Поэтому для длительного сохранения объекта в условиях замедленного роста авторы рекомендуют добавлять 60 г/л сахарозы в питательную среду.



Таблица 3

Жизнеспособность эксплантов *P. vulgarica* через 12 месяцев депонирования и коэффициент размножения после пересадки на среду для микроразмножения [3] (через 5 недель культивирования)

Вариант среды	Кол-во развившихся эксплантов*, %	Коэффициент размножения, микропобегов на 1 эксплант	Кол-во оводнённых побегов*, %
Сахароза 30 г/л	100.0	3.8±0.3	–
Сахароза 30 г/л + ССС 0.4 г/л	16.7	–	100.0
Сахароза 60 г/л	100.0	6.6±0.5	–
Сахароза 60 г/л + ССС 0.4 г/л	100.0	3.0±0.2	100.0
Сахароза 90 г/л	100.0	4.3±0.4	100.0
Сахароза 90 г/л + ССС 0.4 г/л	100.0	4.8±0.6	100.0

Примечание. $P \leq 0.05$; * – среднее арифметическое по трём повторам.

Другие представители флоры

В работе с другими объектами коллекции редких и исчезающих видов растений мы использовали безгормональные питательные среды с той минеральной основой, на которой осуществляется их клональное микроразмножение, и с добавлением сахарозы в концентрации 60 г/л для травянистых растений и 90 г/л – для древесных, кустарничковых и полукустарничковых жизненных форм.

Практически во всех случаях отмечалось снижение жизнеспособности эксплантов со 100% до 70–80% при увеличении срока депонирования с 6 до 12 месяцев соответственно. Однако были и исключения. Например, представители семейства *Fabaceae* восстанавливались полностью (100%) после 12 месяцев хранения на модифицированной среде MS. Особенностью этих объектов также было снижение кинетики роста в течение срока хранения при добавлении в питательную среду ССС 0.4 г/л без ущерба дальнейшей жизнеспособности эксплантов. В большинстве же случаев ретардант оказывал негативное воздействие, проявляющееся в потере эксплантами способности к регенерации, некрозе и оводнении растительных тканей.

Для некоторых объектов, выделяющих в питательную среду фенольные соединения, необходимым условием длительного хранения в беспересадочной культуре являлось внесение сорбентов. Наиболее показательными являются результаты по *Pulsatilla patens*. Через 6 месяцев депонирования питательная среда, на которой экспонировали листовые розетки прострела, оказалась окрашенной в ярко-оранжевый цвет. После пересадки на среду для размножения экспланты регенерировали оводнённые микропобеги, которые погибли в течение двух недель. Экспланты, культивируемые в условиях замедленного роста на питательной среде, дополненной 0,1% активированного угля, активно

развивались после переноса в стандартные условия и формировали качественные зелёные побеги (4.7±0.5 микророзеток на эксплант) на этапе размножения. Аналогичные результаты были получены для *Artemisia salsoloides*, *Paeonia tenuifolia* и *Pulsatilla pratensis*.

Микролуковички *Fritillaria meleagroides*, *F. ruthenica* и *Tulipa gesneriana* хранили в условиях полной темноты, поскольку при культивировании на свету (фотопериод) они полностью теряли способность к регенерации. В течение 6 месяцев депонирования в темноте на половинной среде MS с ИМК 0.5 мг/л микролуковички увеличивались в размере, формировали корни и первый лист и могли быть использованы для дальнейшей адаптации к нестерильным условиям. Выбор регулятора роста и его концентрации в данном случае обусловлен литературными данными [19].

Таким образом, способ минимализации роста растений при низких положительных температурах в условиях *in vitro*, разработанный НБС-ННЦ [2, 11, 12], является приемлемым для сохранения культуры редких и исчезающих видов растений Саратовской области из различных систематических групп. Показано, что использование 60 г/л и 90 г/л сахарозы позволяет сохранить жизнеспособные экспланты на протяжении 6–12 месяцев беспересадочной культуры. Подбор дополнительных условий, таких как минеральный состав питательной среды, уровень освещённости и внесение сорбентов или ретардантов должен осуществляться в зависимости от генотипа объекта, закладываемого на хранение.

Список литературы

1. Белокурова В. Б., Листван Е. В., Майстров П. Д., Суккура Й. Й., Глеба Ю. Ю., Кучук Н. В. Использование методов биотехнологии растений для сохранения и изучения биоразнообразия мировой флоры // Цитология и генетика. 2005. № 1. С. 41–51.



2. Митрофанова И. В. Соматический эмбриогенез и органогенез как основа биотехнологии получения и сохранения многолетних садовых культур. Киев : Аграрна наука, 2011. 344 с.
3. Крицкая Т. А., Кашин А. С. Использование метода культуры *in vitro* для сохранения некоторых редких и исчезающих кальцефильных видов растений Саратовской области // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 4. С. 65–73.
4. Вечернина Н. А. Сохранение биологического разнообразия редких, исчезающих видов, уникальных форм и сортов растений методами биотехнологии : дис. ... д-ра биол. наук. Барнаул, 2006. 325 с.
5. Romano A., Martins-Loução M. A. *In vitro* cold storage of cork oak shoot cultures // Plant Cell, Tissue and Organ Culture. 1999. Vol. 59. P. 155–157.
6. Сидорович Е. А., Кутас Е. Н., Филиппеня В. Л. Влияние осмотических ингибиторов на сохранение жизнеспособности интродуцированных сортов *Vaccinium corymbosum* L. и *Vaccinium vitis-idea* L. в культуре *in vitro* // Докл. АН Беларуси. 1995. Т. 39, № 1. С. 63–66.
7. Fartais L., Strajeru S., Avramiuc M. Conservarea explantelor de cartof pe mediu cu inhibitor osmotic (Manitol) // Ser. Genet, Veg. si Anim. 1998. № 5. P. 231–236.
8. Красная книга Саратовской области : Грибы. Лишайники. Растения. Животные / Комитет охраны окружающей среды и природных ресурсов Саратов. обл. Саратов : Изд-во торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.
9. Красная книга Российской Федерации (растения и грибы). М. : Т-во науч. изд. КМК, 2008. 855 с.
10. Бутенко Р. Г. Биология клеток высших растений *in vitro* и биотехнологии на их основе : учеб. пособие. М. : ФБК-ПРЕСС, 1999. 160 с.
11. Митрофанова И. В., Ежов В. Н., Митрофанова О. В., Иванова Н. Н., Мовчан О. П. Создание в условиях *in vitro* коллекций ценного растительного генофонда в Никитском ботаническом саду – Национальном научном центре (Ялта, Украина) // Ботанические сады как центры сохранения биоразнообразия и рационального использования растительных ресурсов : материалы междунар. конф., посвящ. 60-летию Главного ботанического сада им. Н. В. Цицина РАН (Москва, 5–7 июля 2005 г.). М. : ГБС им. Н. В. Цицина РАН, 2005. С. 349–351.
12. Митрофанова И. В. Минимализация роста декоративных растений под воздействием химических факторов в культуре *in vitro* // Биология клеток растений *in vitro* и биотехнология : тез. докл. VIII междунар. конф. (Саратов, 9–13 сентября 2003 г.). Саратов, 2003. С. 202.
13. Murashige T., Skoog F. A revised medium for rapid growth and bioassays with tobacco tissue cultures // Physiol. Plant. 1962. Vol. 15, № 13. P. 473–497.
14. Mc Cown B. H., Lloud G. Woody plant medium (WPM) – a revised mineral nutrient formulation for microculture of woody plant species // Hort. Sci. 1981. Vol. 16 P. 453.
15. Gamborg O. L., Evelegh D. E. Culture methods and detection of glucanases in cultures of wheat and barley // Can. J. Biochem. Canada : NRC Research Press, 1968. Vol. 46, № 5. P. 417–421.
16. Зайцев Г. Н. Математическая статистика в экспериментальной ботанике. М. : Наука, 1984. 424 с.
17. Питательная среда для микроразмножения кальцефильных растений в культуре *in vitro* : пат. RU 2552174 C1 : МПК C12N5/00 (2006.1) / Крицкая Т. А., Блюднева Е. А., Кашин А. С. ; заявл. 18.02.2014.
18. Ветчинкина Е. М., Ширнина И. В., Ширнин С. Ю., Молканова О. И. Сохранение редких видов растений в генетических коллекциях *in vitro* // Вестн. Балт. гос. ун-та им. И. Канта. 2012. Вып. 7. С. 109–118.
19. Байбурина Р. К., Ахметова А. Ш., Миронова Л. Н., Шаяхметов И. Ф. Эмбриокультура тюльпанов // Вестн. Башкир. ун-та. 2007. Т. 12, № 4. С. 33–35.

УДК 58.009

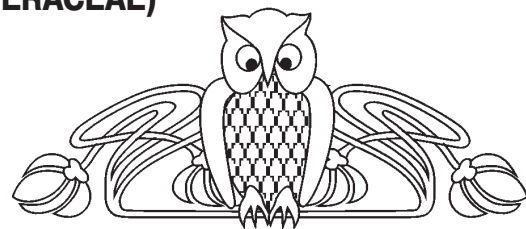
МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ В ПОПУЛЯЦИЯХ ВИДОВ *CHONDRILLA* L. (ASTERACEAE) ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ

А. С. Кашин, Н. А. Петрова, А. О. Попова, И. В. Шилова

УНЦ «Ботанический сад» Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: kashinas2@yandex.ru

Нумерический анализ морфологической изменчивости в популяциях видов *Chondrilla* методом невзвешенного попарного среднего (UPGMA) показал, что из 7 видов рода, произрастающих на территории европейской части России, только *C. ambigua* обладает несомненным видовым статусом. С высокой бутстреп-

поддержкой разделяются между собой *C. juncea*, *C. latifolia*, *C. brevirostris* и смешанные популяции *C. juncea/graminea*, с одной стороны, и все популяции *C. graminea* и *C. acantholepis* – с другой. Однако в целом между собой эти виды слабо изолированы. Факторный анализ методом главных координат (PCO) дал сходные





результаты. Предполагается, что запутанная картина межвидовой изменчивости в секции *Chondrilla* обусловлена гибридными процессами на базе факультативного апомиксиса и/или отбором под давлением экологических факторов.

Ключевые слова: *Chondrilla*, Asteraceae, виды, популяции, морфологическая изменчивость, таксономическая структура.

Morphological Variability in Populations of *Chondrilla* L. (Asteraceae) in European Russia

A. S. Kashin, N. A. Petrova, A. O. Popova, I. V. Shilova

The morphological variability in populations of *Chondrilla* was subject to the numerical analysis using the unweighted pair group method with arithmetic mean (UPGMA). The study showed that out of the seven species of the genus found in European Russia, it is only *C. ambigua* that has the status of undoubted species. A distinct difference is observed between the two groups of populations: the first group comprising *C. juncea*, *C. latifolia*, *C. brevirostris*, and the mixed population of *C. juncea/graminea*; and the second group comprising the populations of *C. graminea* and *C. acantholepis*. In general, all the species are poorly isolated. The factor analysis using principal coordinate analysis (PCO) yielded similar results. It is assumed that a complex pattern of interspecific variability in *Chondrilla* is due to the hybridization by facultative apomixis and / or the selection impacted by the ecotopic factors.

Key words: *Chondrilla*, Asteraceae, species, population, morphological variability, taxonomic structure.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-80-90

Виды рода *Chondrilla* плохо изучены, как считается, прежде всего потому, что они поздно зацветают и плохо представлены в гербариях. В этой связи неоднократно указывалось на необходимость специального изучения изменчивости видов данного рода [1, 2]. Красноречивыми в этом отношении являются представления разных авторов о таксономической структуре рода. Так, *C. ambigua* Fisch. некоторые авторы считают не самостоятельным видом, а лишь разновидностью *C. juncea* var. *ambigua* Fisch. [3], хотя по последней системе рода эти виды относятся к разным подродам (*Brachyrhynchus* (Iljin) Leonova и *Chondrilla* L. соответственно) [4, 5]. *C. juncea* L., *C. graminea* Vieb. и *C. canescens* Kat. et Kir. одни авторы рассматривают как самостоятельные виды [2, 4–8], другие объединяют в один вид *C. juncea* L. [9–11], а ряд авторов относят сюда и *C. latifolia* M.B. в качестве *C. juncea* var. *latifolia* (M.B.) Koch, [3, 12], *C. glabrescent* в виде *C. juncea* ssp. *glabrescent* Iljin [12], *C. acantholepis* Boiss. в качестве *C. juncea* ssp. *acantholepis* (Boiss.) Takht. [13]. Наши наблюдения показывают, что на территории Саратовской области растения, по крайней мере, *C. juncea* L., *C. graminea* Vieb. и *C. canescens* Kat. et Kir. сосуществуют в виде смешанных популяций

и дают непрерывный спектр переходов признаков от одной крайней формы до второй. Правда, *C. graminea* обнаруживается фактически в местах обитания любой популяции *C. juncea*, в то время как растения *C. canescens* встречаются в местах обитания популяций *C. juncea* только в южных районах Саратовского Заволжья и на севере Саратовского Правобережья. Однако это может быть связано исключительно с тем, что ареал *C. canescens* ограничен с севера именно этими районами.

Вышеуказанный разброс мнений об объёме видов рода указывает на то, что подобная обнаруженной нами картина может быть свойственна и другим видам рода. В пользу этого говорит и исследование Р. В. Каришнева [14] по изменчивости растений *C. ambigua* Fisch. и *C. pauciflora* Lbd., в котором выявлено, что в контрастных условиях обитания среди растений *C. pauciflora* выделяются формы, по ряду признаков приближающиеся к форме *C. ambigua*, а в сходных условиях обитания и те и другие по морфотипу приближались друг к другу. Способы возникновения этих уклоняющихся от типичных форм, правда, автором не объяснены, хотя, по его мнению, гибридизация между этими двумя видами невозможна.

Известно, что в роде *Chondrilla* широко распространён гаметофитный апомиксис [15–18]. Чаще всего считают, что диплоидные виды рода являются половыми, а три- и тетраплоидные – апомиктичными [15–17], хотя некоторые исследователи полагают, что все без исключения виды рода являются апомиктичными [4, 5, 9]. Наши исследования 6 видов рода, обитающих в европейской части России, показали, что *C. juncea*, *C. graminea*, *C. canescens*, *C. brevirostris* и *C. latifolia* являются факультативно апомиктичными, в то время как *C. ambigua* – амфимиктичным видом [19]. Это однозначно указывает на то, что в пределах рода есть как факультативно апомиктичные, так и амфимиктичные виды.

Но как бы там ни было, распространение среди видов рода апомиктичных видов в любом случае усложняет его таксономическую структуру, размывает границы видов, как это имеет место во всех родах, в которых более или менее широко распространён гаметофитный апомиксис, и является, вероятно, одной из основных причин противоречивости представлений о таксономической структуре данного рода.

Исходя из вышеизложенного представляется весьма актуальным изучение биогеографических закономерностей изменчивости морфологических (прежде всего видоспецифичных) признаков у растений в популяциях видов *Chondrilla*.



В роде насчитывается около 30 видов, объединяемых в два подрода с четырьмя секциями. Географически он широко распространён, по крайней мере, во всех степных и пустынных районах Евразии и Северной Африки. Большая часть видов рода имеет обширные ареалы (не исключением является и один из половых видов – *Ch. ambigua*) [4, 5]. Во всяком случае один из апомиктичных видов (*Ch. juncea*) широко расселился в Австралии, Южной (Аргентина) и Северной Америке (Канада и США), демонстрируя чрезвычайно высокий инвазионный потенциал [17, 20]. Из них в пределах европейской части России произрастает 7 видов [4].

В данной работе представлены результаты исследований морфологической изменчивости этих семи видов рода в пределах юга европейской части России, прежде всего в Нижнем Поволжье. Шесть из них принадлежат к секции *Chon-*

drilla подрода *Chondrilla* (*C. juncea*, *C. graminea*, *C. brevirostris* Fisch. et Mey, *C. acantholepis*, *C. latifolia*, *C. canescens*) и один вид – к подроду *Brachyrinchus* (*C. ambigua*) [4, 5].

Материалы и методы

Исследования проводились в 2015 г. в 26 популяциях 7 видов из Астраханской, Волгоградской и Саратовской областей, Краснодарского края, Республик Калмыкия и Крым (рис. 1, табл. 1). В нумерическом анализе использованы по 30 образцов из каждой популяции каждого вида. Для целей анализа виды рассматривались как операциональные таксономические единицы (ОТЕ) (см. табл. 1). С целью наиболее широкого охвата изменчивости в пределах каждого вида каждая ОТЕ представлена набором образцов из разных популяций, произрастающих на большом расстоянии друг от друга.

Таблица 1

Места произрастания исследованных популяций видов *Chondrilla* L.

№	Обозначение ОТЕ	Вид	Место произрастания
1	ACA	<i>C. acantholepis</i>	Респ. Крым, окр. г. Коктебель
2			Респ. Крым, окр. г. Феодосия
3	JUN	<i>C. juncea</i>	Краснодарский край, Ейский р-н, окр. ст. Должанская
4			
5	ACA	<i>C. acantholepis</i>	Респ. Калмыкия, Яшкульский р-н, окр. пос. Хулхута
6	AMB	<i>C. ambigua</i>	
7			
8	BRE	<i>C. brevirostris</i>	Астраханская обл., Харабалинский р-н, окр. с. Вольное
9			Астраханская обл., Ахтубинский р-н, окр. с. Болхуны
10	GRA	<i>C. graminea</i>	Волгоградская обл., окр. г. Калач-на-Дону
11	LAT	<i>C. latifolia</i>	Волгоградская обл., окр. г. Калач-на-Дону
12			Волгоградская обл., окр. г. Камышин
13	JUN	<i>C. juncea</i>	Волгоградская обл., окр. г. Камышин
14	JUN-gr	<i>C. juncea / graminea</i>	Саратовская обл., Красноармейский р-н, окр. с. Садовое
15	CAN	<i>C. canescens</i>	Саратовская обл., Краснокутский р-н, окр. с. Дьяковка
16	JUN-gr	<i>C. juncea / graminea</i>	Саратовская обл., Калининский р-н, окр. г. Калининск
17			Саратовская обл., Аткарский р-н, окр. с. Приречное
18			Саратовская обл., Саратовский р-н, окр. с. Поповка
19			Саратовская обл., Марковский р-н, окр. с. Волково
20			Саратовская обл., Балаковский р-н, окр. с. Кормежка
21			Саратовская обл., Б.-Карабулакский р-н, окр. с. Алексеевка
22	JUN	<i>C. juncea</i>	Саратовская обл., Хвалынский р-н, гора Беленькая
23	GRA	<i>C. graminea</i>	
24	CAN	<i>C. canescens</i>	
25	JUN	<i>C. juncea</i>	
26	GRA	<i>C. graminea</i>	

Примечание. ОТЕ – операциональная таксономическая единица.

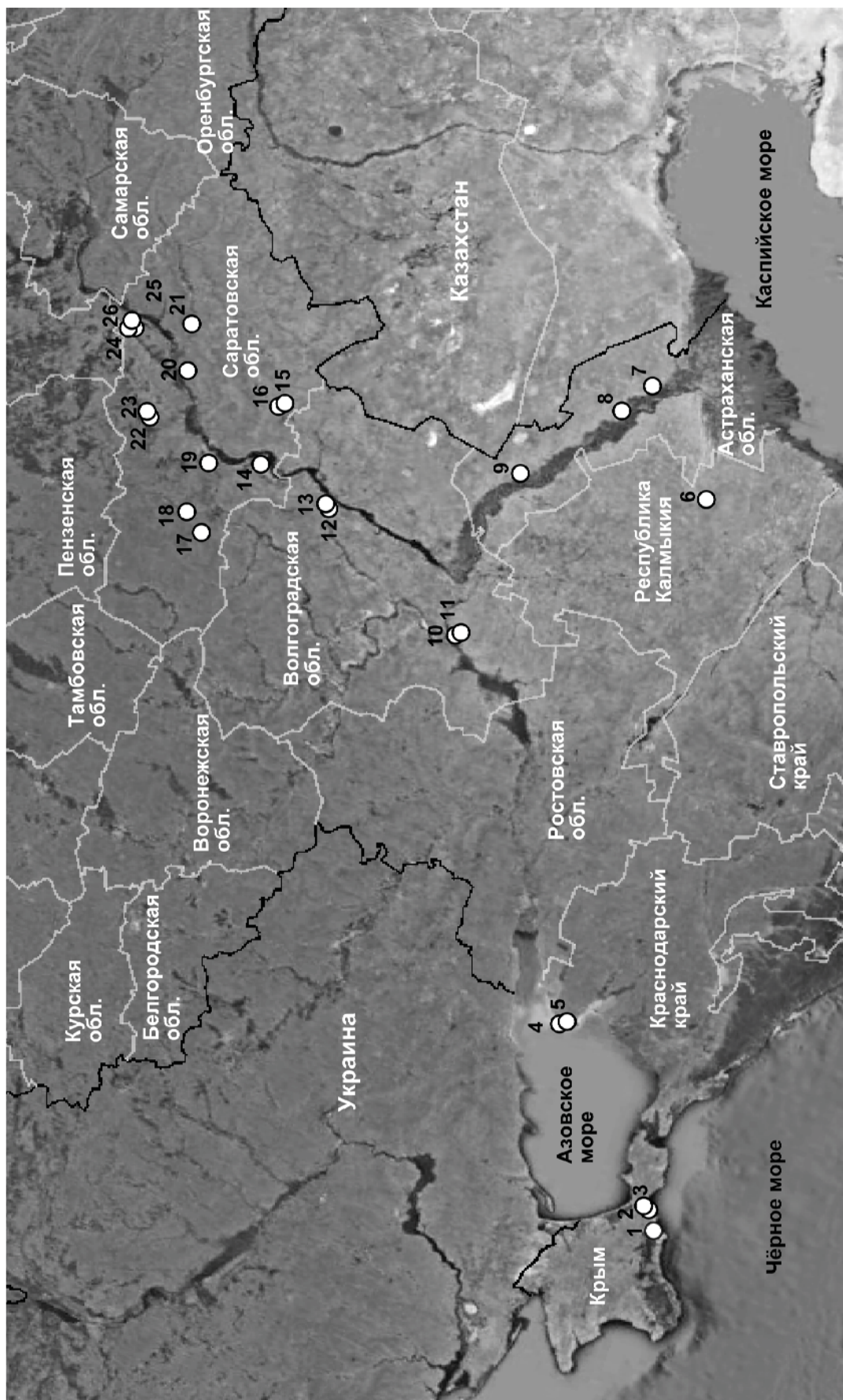


Рис. 1. Районы произрастания исследованных популяций видов *Chondrilla*; 1, 2, 5 – *C. acantholepis*; 3, 4, 13, 22, 25 – *C. juncea*; 6, 7 – *C. brevistris*; 10, 23, 26 – *C. graminea*; 11, 12 – *C. latifolia*; 14, 16–21 – *C. juncea / graminea*; 15, 24 – *C. canescens*



Для каждой популяции ОТЕ количественные признаки усреднялись для всех изученных образцов.

Учитывая, что, по крайней мере, в пределах Саратовской области *C. juncea* и *C. graminea* произрастают в смешанных популяциях, растения которых образуют непрерывный спектр переходов от одной крайней формы до другой, в большинстве местообитаний этих видов мы исследовали 30 случайно отобранных растений, понимая их как выборку из смешанных популяций *C. juncea / graminea*. Только в местообитаниях из Б.-Карабулакского и Хвалынского р-нов для анализа взяты крайние формы растений, по совокупности морфологических признаков близкие, с одной стороны, к *C. juncea*, а с другой – к *C. graminea*.

В табл. 2 перечислены изученные признаки вегетативных органов, соцветий и плодов, а также их возможные состояния. Всего для каждого образца каждой популяции было измерено 35 признаков: 17 количественных и 18 качественных. Качественным признакам присваивался балл согласно их состоянию. Так как у некоторых образцов отдельные признаки были недоступны для изучения (на момент изучения отсутствовали листья прикорневой розетки и т.п.), пропущенные значения кодировались в матрице данных как неизвестные («?»). Для каждой популяции рассчитывали среднее значение признаков, стандартное отклонение и ошибку среднего арифметического [21].

Таксономически значимыми при определении видов рода *Chondrilla* являются в первую очередь признаки семян и соцветий: размеры расширенной части семян, количество внутренних листочков обёртки; наличие или отсутствие щетинок на внутренних листочках обёртки, наличие или отсутствие чешуек коронки, бугорков на семянках. В табл. 2 таксономически значимые признаки помечены символом «*».

Факторный анализ методом главных координат (PCO) выполнен с помощью программы PAST 3.0. [22]. Метод главных координат предпочтен методу главных компонент как более подходящий для качественных параметров и работающий при наличии в матрице отсутствующих данных [23]. В качестве меры сходства использовали дистанцию Говера и индекс сходства РНО как наиболее приемлемые для анализа качественных признаков.

Кластерный анализ также проведен в программе PAST 3.0 методом невзвешенного попарного среднего (UPGMA). Средняя таксономическая дистанция рассчитывалась с исполь-

зованием дистанции Говера с целью снижения эффектов разного масштаба измерений для разных признаков. Количество перестановок в бутстреп-тесте составило 1000.

Результаты и их обсуждение

В анализе методом невзвешенного попарного среднего (UPGMA) кофенетическая корреляция матрицы расстояний и полученного дерева была достигнута на уровне 0.97, что указывает на хорошее совпадение результатов с матрицей данных [23]. Аналогичные результаты кластерного анализа получены как при анализе признаков всех образцов по всем популяциям (не показано), так и при включении в анализ только средних значений по каждой популяции (рис. 2).

Анализ выявил две основных группы с уровнем связи 0.6 и высокой бутстреп поддержкой (индекс бутстрепа 100%) (I и II кластеры см. на рис. 2). Первый из них (I) с высокой бутстреп поддержкой (индекс бутстрепа 99%) подразделяется на два подкластера, один из которых включает образцы обеих популяций *C. brevirostris*, обеих популяций *C. latifolia*, всех четырех исследованных популяций *C. juncea*, всех шести смешанных популяций *C. juncea / graminea* и одной из двух популяций *C. canescens*. Ни один из указанных видов этого подкластера не выделяется при анализе методом невзвешенного попарного среднего. Второй подкластер кластера I включает образцы всех трёх популяций *C. graminea*, одной популяции *C. canescens* и всех трёх исследованных популяций *C. acantholepis*. В пределах этого подкластера с умеренной бутстреп поддержкой (индекс бутстрепа более 60%) разделяются между собой две популяции *C. graminea* из Б.-Карабулакского и Хвалынского р-нов Саратовской области, а также две популяции *C. acantholepis* из окр. г. Коктебель и Феодосия Республики Крым. Остальные не выделяются при анализе данным методом.

Таким образом, с высокой бутстреп поддержкой разделяются между собой *C. juncea*, *C. latifolia*, *C. brevirostris* и смешанные популяции *C. juncea / graminea*, с одной стороны, и все популяции *C. graminea* и *C. acantholepis* – с другой. Только две популяции *C. canescens* оказываются разделёнными между двумя этими подкластерами.

Второй кластер (II) включает образцы двух исследованных популяций *C. ambigua* с высокой бутстреп-поддержкой (индекс бутстрепа 100%).

Результаты факторного анализа всех изученных образцов по 35 признакам позволили выявить те же, что и при кластерном анализе,



Таблица 2

Признаки и их состояния, использованные в морфометрическом анализе видов *Chondrilla* L.

Анализируемый признак	Состояние признака
1. Цвет растения	1 – серый
	2 – серо-зелёный
	3 – зелёный
	4 – тёмно-зелёный
2. Количество боковых побегов первого порядка	шт.
3. Длина ножек корзинок*	мм
4. Характер опушения у листа (3 снизу)	1 – опушения нет
	2 – паутинистое
	3 – щетинистое
5. Расположение щетинистого опушения у листа (3 снизу)	1 – в верхней части по краю
	2 – по краю и снизу по средней жилке
6. Длина листа (3 снизу)	см
7. Ширина листа (3 снизу)	мм
8. Ширина листа (3 снизу) в выемке	мм
9. Наличие щетинистого покрова стебля	1 – отсутствует
	2 – лишь близ основания стебля
	3 – на всём стебле
10. Направление щетинок на стебле	1 – перпендикулярно стеблю
	2 – вниз отогнутые
	3 – вверх отогнутые
11. Густота щетинистого покрова стебля на вертикальном отрезке 6 мм	шт.
12. Длина щетинок	мм
13. Толщина щетинок	1 – волосовидные
	2 – грубые
14. Опушение корзинок*	1 – отсутствует
	2 – имеется
15. Диаметр бокового побега	мм
16. Количество цветков в корзинке*	шт.
17. Количество внутренних листочков обёртки*	шт.
18. Характер паутинистого опушения корзинок	1 – имеется
	2 – отсутствует
19. Щетинки по средней жилке внутреннего листочка обёртки*	1 – нет
	2 – есть
20. Характер щетинистого покрова внутренних листочков обёртки*	1 – отсутствуют
	2 – мелкие одиночные
	3 – короткие и редкие
	4 – длинные и густо расположенные жёсткие
21. Число щетинок по средней жилке внутреннего листочка обёртки*	шт.
22. Размер щетинок*	мм
23. Длина расширенной части семянки*	мм



Окончание табл. 2

Анализируемый признак	Состояние признака
24. Ширина расширенной части семянки*	мм
25. Наличие бугорков и чешуек на семянке *	1 – отсутствуют
	2 – есть бугорки
	3 – есть чешуйки
26. Расположение чешуек на расширенной части семянок*	1 – близ верхушки
	2 – на 1/4–1/3 длины от верхушки
27. Форма чешуек на расширенной части семянок*	1 – широкие и цельные
	2 – длинные цельные, налегающие друг на друга
	3 – мелкие и острые бугорки и чешуйки (верхние из которых довольно длинные)
	4 – трёхзубчатые
	5 – трёхлопастные
	6 – с глубокой и широкой выемкой посередине
28. Толщина носика*	1 – тонкий
	2 – толстоватый
	3 – толстый, короткий
29. Длина носика*	мм
30. Ширина носика*	мм
31. Наличие сочленения у носика*	1 – отсутствует (носик не обламывается)
	2 – слабо намечается (носик обламывается неправильно)
	3 – имеется
32. Утолщение носика*	1 – нет
	2 – слабое утолщение
	3 – выраженное булавовидное
33. Наличие коронки*	1 – коронка отсутствует или намечается в виде редких бугорков и мелких чешуек
	2 – коронка хорошо развита
34. Размер чешуек коронки*	мм
35. Характер, коронки (форма чешуек)*	1 – широкие, тупые
	2 – притуплено трёхзубчатые
	3 – трёхлопастные, с более развитой средней лопастью
	4 – широкие и короткие глубоко-трёхлопастные, с лопастями почти одинаковой длины (у отд. семянок чешуйки редуцированы до мелких бугорков)
	5 – цельные, заострённые
	6 – цельные, яйцевидные или продолговатые

Примечание. * – таксономически значимые признаки.

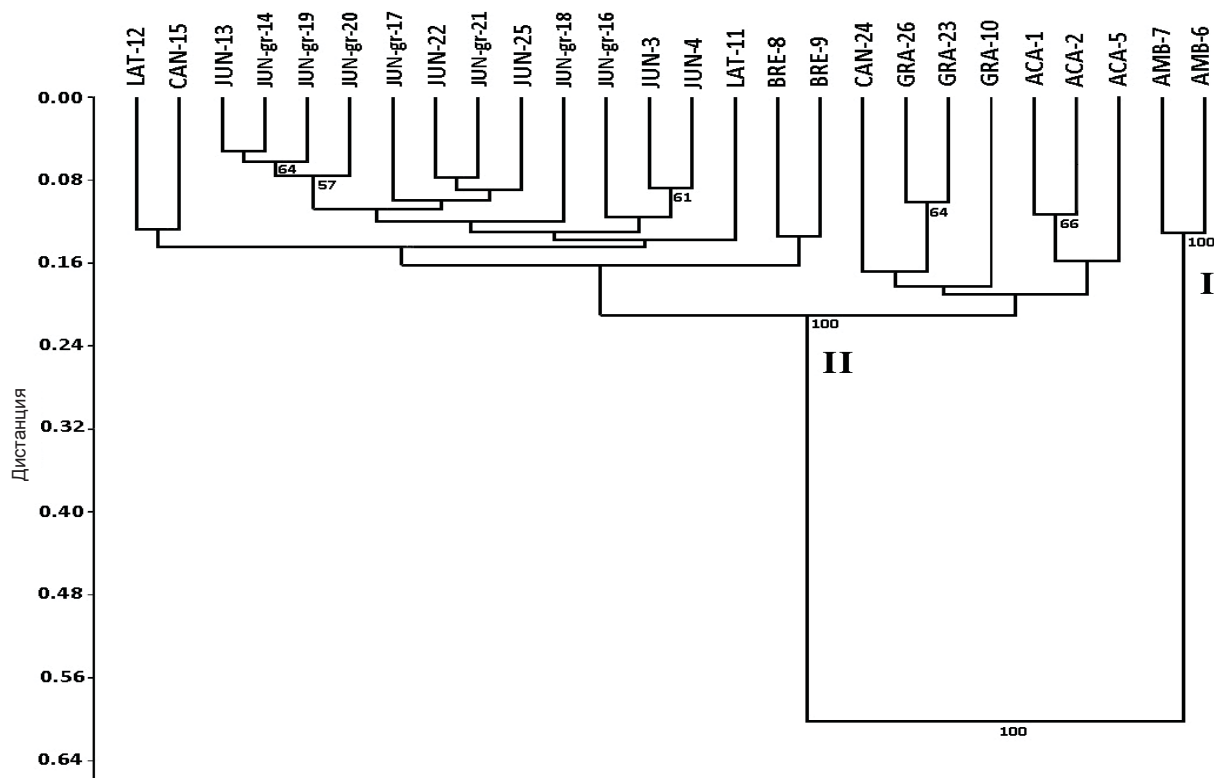


Рис. 2. Фенограмма изученных популяций видов рода *Chondrilla*, полученная при обработке матрицы морфологических признаков (см. табл. 1) методом невзвешенного попарного среднего. Способ объединения – дистанция Говера. Показаны значения бутстреп больше 50%

две отчетливо выраженные группы (рис. 3). При этом первая главная координата объясняет 25.7% вариаций в матрице данных, вторая – 6.3%. Наибольшие отрицательные значения факторной нагрузки (от -0.89 до -0.96) по первой главной координате имеют следующие параметры: длина и ширина расширенной части семянки, наличие бугорков и чешуек на семянке, расположение чешуек на расширенной части семянки, форма чешуек, длина, ширина и толщина носика семянки, наличие сочленения у носика, наличие коронки, размер чешуек коронки, характер коронки. По второй главной координате наибольшие отрицательные факторные нагрузки (от -0.90 до -0.93) имеют густота щетинистого покрова стебля, направление, длина и толщина щетинок. Таким образом, первая координата в большей степени отражает изменения растений по форме семянки, вторая – по характеру щетинистого опушения стебля.

В первую группу входят только образцы из двух популяций *C. ambigua*. Учитывая, что факторная нагрузка на вторую ось невелика, вертикальным разрывом облака на две части можно пренебречь. Вторая группа объединяет в себе представителей 6 видов секции *Chondrilla*.

Сходный результат даёт и факторный анализ, проведенный по 18 таксономически значимым морфологическим признакам корзинки и семянки (не показано).

Из рис. 3 видно, что несмотря на большой разброс, представители *C. brevirostris*, *C. acantholepis*, *C. graminea*, *C. canescens* тяготеют к периферии факторного пространства, центр которого занят в основном представителями *C. juncea*, *C. latifolia* и смешанных популяций *C. juncea* + *C. graminea*.

Исходя из этого мы дополнительно проанализировали методом главных координат на основе той же матрицы данных отдельно образцы шести видов секции *Chondrilla*, по 21-му таксономически значимому признаку (рис. 4). Первая главная координата объясняет 30.3% изменчивости в матрице данных, вторая – 10.5%. При этом диаграмма рассеяния в пределах данной секции находит четыре относительно несмешивающихся с образцами других таксонов группы, которые включают: а) *C. brevirostris*, б) *C. graminea*, в) *C. acantholepis*, г) образцы *C. juncea*, *C. latifolia*, *C. canescens*, смешанные популяции *C. juncea* / *graminea*. Эти таксоны практически полностью перекрываются по своим морфологическим при-

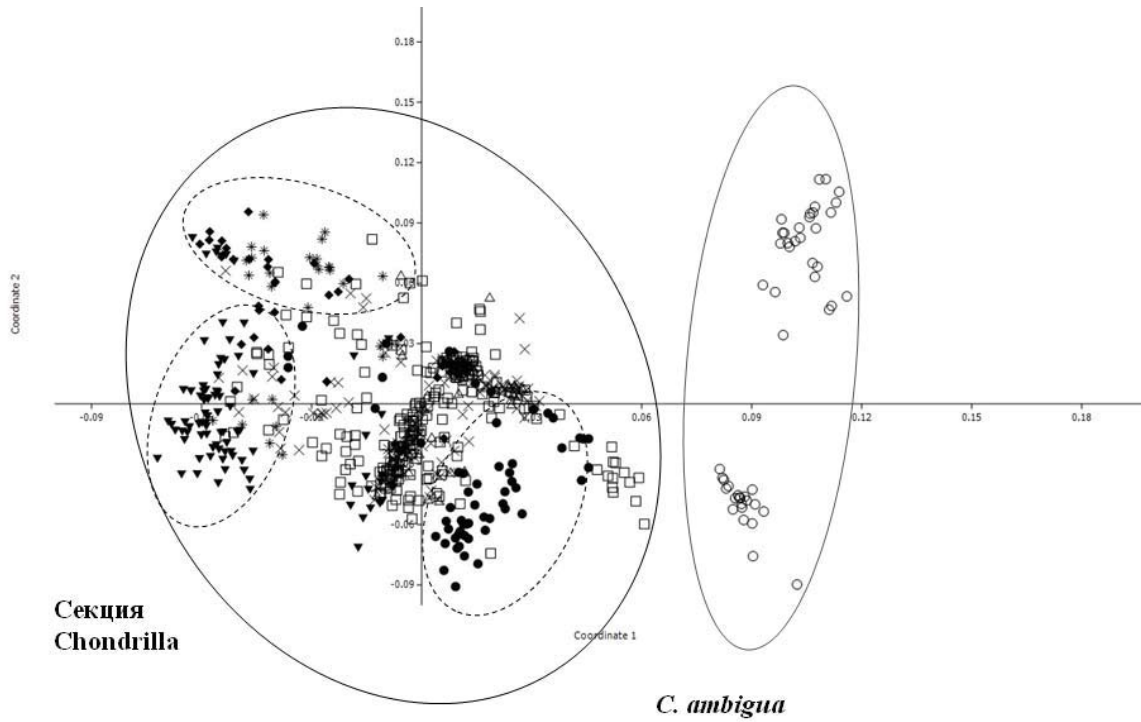


Рис. 3. Диаграмма рассеяния всех изученных представителей рода *Chondrilla* L. методом главных координат по 35 морфологическим признакам. В качестве меры сходства использована дистанция Говера: * – *C. acantholepis*; × – *C. juncea*; • – *C. ambigua*; ◐ – *C. brevirostris*; ▼ – *C. graminea*; □ – *C. juncea/graminea*; ◆ – *C. canescens*

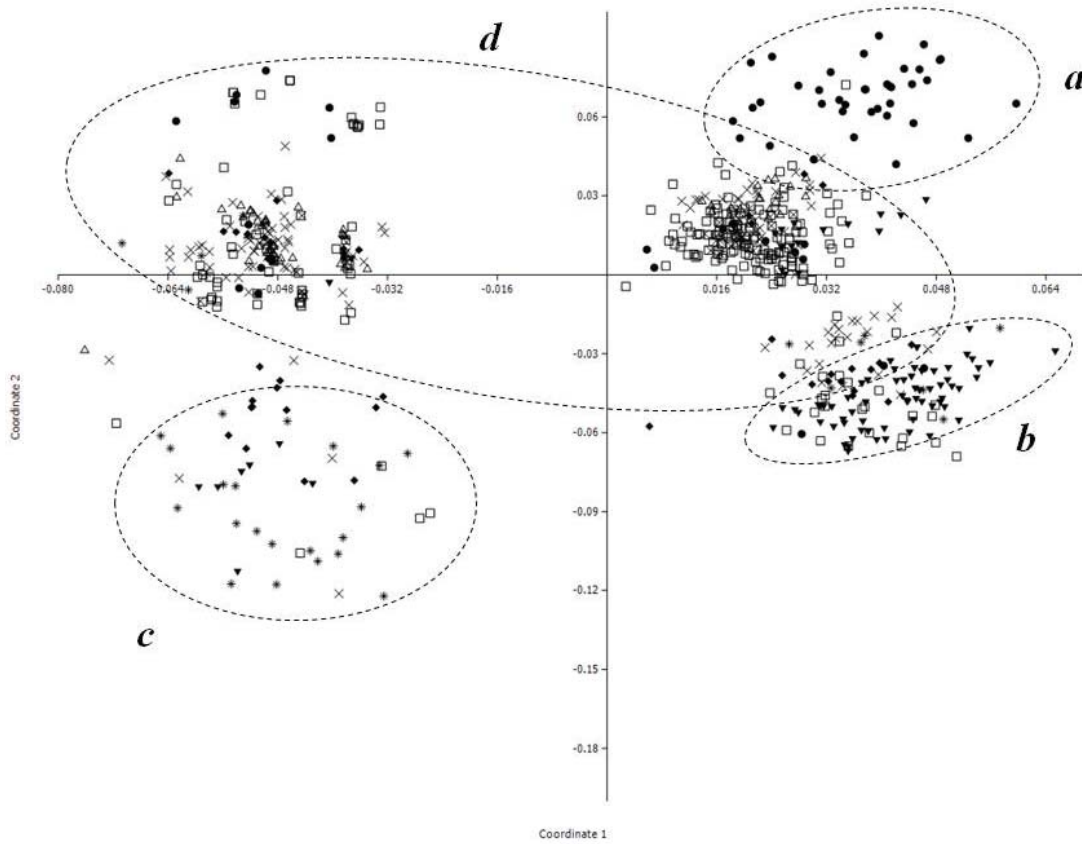


Рис. 4. Диаграмма рассеяния изученных представителей секции *Chondrilla* рода *Chondrilla* методом главных координат по 21 таксономически значимому признаку. В качестве индекса объединения использован Rho. Условные обозначения см. рис. 3



знакам. Из всех групп, на которые распадается облако рассеяния, наиболее четко обособлена группа, включающая *C. brevirostris*.

Таким образом, обоими использованными методами анализа выделяются два устойчивых кластера – один включает образцы из двух популяций *C. ambigua*, второй – образцы из популяций всех остальных исследованных видов, относящихся к секции *Chondrilla*. Эти данные поддерживают несомненную видовую самостоятельность *C. ambigua*, что согласуется с представлениями большинства авторов и противоречит представлениям некоторых других авторов [3]. В пользу самостоятельности этого вида говорят и принадлежность его к другому, нежели все остальные исследованные виды, подроду *Brachyrynchus* [4, 5], и то, что в отличие от остальных исследованных видов ему свойственно облигатно половое воспроизводство [19], препятствующее межвидовой гибридизации и способствующее сохранению единства структуры вида [24].

Во втором кластере существенной обособленностью по морфологическим признакам выделяется *C. brevirostris*, хотя отличия этого вида не являются стопроцентно неперекрывающимися, и один из методов (невзвешенного попарного среднего) показал слабую дифференциацию его от остальных видов секции *Chondrilla*, прежде всего от *C. latifolia* и *C. juncea*. Отметим, что исследованные популяции данного вида произрастают в местах отсутствия контакта с другими видами секции, что делает невозможным обмен генами между их генофондами. Это может быть одной из возможных причин его относительной морфологической обособленности. При этом, несмотря на то что *C. brevirostris* произрастает в непосредственной близости от популяций *C. ambigua*, поток генов со стороны последнего, вероятно, полностью отсутствует. Это подтверждает правильность вывода, сделанного в отношении видовой обособленности *C. ambigua*.

Для остальных исследованных таксономических единиц данной секции оба использованных метода анализа не поддерживают несомненность их видовой самостоятельности.

Метод невзвешенного попарного среднего с высокой поддержкой выделил в качестве объединённого подкластера *C. graminea* и *C. acantholepis* от остальных таксономических единиц секции, отнеся сюда, правда, и одну из популяций *C. canescens*. В то же время *C. graminea* и *C. acantholepis* внутри подкластера подразделились с низкой поддержкой. При этом подразделение популяций внутри каждого из этих видов более

существенное (с умеренной поддержкой), чем между самими таксономическими единицами. То же самое справедливо и в отношении разделения *C. juncea*, *C. latifolia* и смешанных популяций *C. juncea / graminea*.

Метод главных координат тоже не дал чёткого подразделения пяти таксономических единиц секции. При этом *C. graminea* и *C. acantholepis* по результатам данного анализа в большей степени оказались изолированными как друг от друга, так и от остальных таксономических единиц секции, в то время как образцы *C. juncea*, *C. latifolia*, *C. canescens* и смешанные популяции *C. juncea / graminea* вообще не подразделяются этим методом анализа.

Таким образом, по результатам исследования несомненна видовая самостоятельность *C. ambigua* и с меньшей вероятностью – *C. brevirostris*. *C. graminea* и *C. acantholepis* более обособлены друг от друга и от остальных таксономических единиц. Но в целом имеет место сложный характер отношений, по крайней мере, между пятью таксономическими единицами со сложной комбинацией таксономически значимых морфологических признаков в различных сочетаниях видоспецифичных вариантов. *C. juncea*, *C. latifolia*, *C. canescens* вообще не отделяются друг от друга ни одним из использованных методов, хотя по комплексу таксономически значимых признаков эти таксоны отличаются друг от друга существеннее, чем, например, *C. juncea* и *C. graminea*.

По всей вероятности, два фактора определяют сложную таксономическую структуру внутри секции *Chondrilla*: 1) гибридизация и клоновый характер наследования в ряду поколений с участием воспроизводства путём апомиксиса; 2) экологическое подразделение. В пользу первого говорит то, что растения этих таксонов воспроизводятся путём факультативного апомиксиса [19] при существовавшей роли последнего в сохранении гибридных форм в ряду поколений [25–27]. В пользу второго говорит пространственное распределение их в биотопах: растения *C. latifolia* и *C. canescens* с характерным набором таксономически значимых признаков тяготеют к экотонным и лесным сообществам, в то время как *C. juncea*, *C. graminea* и *C. acantholepis* – к открытым степным или степным участкам. При этом мы фактически не наблюдали случаев изолированного обитания популяций той или иной таксономической единицы данной секции, за исключением *C. brevirostris*. В каждом местообитании имел место непрерывный ряд переходов от крайних форм с набором таксономически



значимых признаков одного таксона до таковых с набором таксономически значимых признаков другого таксона.

Пространственная удалённость популяций в большей степени сказывается на их морфологической обособленности друг от друга, чем таксономическая подразделённость популяций различных таксонов при их совместном произрастании.

Вышеизложенное приводит к заключению о том, что *C. juncea*, *C. graminea*, *C. acantholepis*, *C. latifolia* и *C. canescens* это даже не подвиды, а экоморфы или расы. Наши данные поддерживают мнение ряда авторов [3, 9–13] о видовой несамостоятельности этих таксонов. *C. juncea*, *C. graminea*, *C. acantholepis*, *C. latifolia* и *C. canescens*, скорее всего, следует считать синонимами с приоритетным названием *C. juncea*. Окончательный статус этих таксонов требует дополнительного уточнения с использованием, прежде всего, молекулярно-генетических методов анализа, в частности метода секвенирования ДНК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-04-04087).

Список литературы

1. *Маевский П. Ф.* Флора средней полосы европейской части России. 10-е изд. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2006. 600 с.
2. *Маевский П. Ф.* Флора средней полосы европейской части России. 11-е изд. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2014. 635 с.
3. *Талиев В. И.* Определитель высших растений Европейской части СССР. М.; Л. : Госиздат, 1928. 630 с.
4. *Леонова Т. Г.* Род Хондрилла – *Chondrilla* L. // Флора СССР. М. ; Л. : Наука, 1964. С. 560–586.
5. *Леонова Т. Г.* Хондрилла – *Chondrilla* L. // Флора Европейской части СССР. Т. 8. Л. : Наука, Ленингр. отд-ние, 1989. С. 57–61.
6. *Маевский П. Ф.* Флора средней полосы Европейской части СССР. М. ; Л. : Сельхозгиз, 1940. 824 с.
7. *Благовещенский В. В., Пчелкин Ю. А., Раков Н. С., Старикова В. В., Шустов В. С.* Определитель растений Среднего Поволжья. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1984. 392 с.
8. *Губанов И. А., Кисилёва К. В., Новиков В. С., Тихомиров В. Н.* Определитель сосудистых растений. М. : Изд-во МГУ, 1992. 400 с.
9. *Ильин М. М.* *Chondrilla* L. // Бюл. отд. каучуконосов. 1930. № 3. С. 1–61.
10. *Еленевский А. Г., Буланый Ю. И., Радыгина В. И.* Конспект флоры Саратовской области. Саратов : ИЦ «Наука», 2008. 232 с.
11. *Еленевский А. Г., Буланый Ю. И., Радыгина В. И.* Определитель сосудистых растений Саратовской области. Саратов : ИЦ «Наука», 2008. 248 с.
12. Флора Юго-Востока Европейской части СССР / под общ. ред. Б. К. Шишкина. Вып. VI. *Pirolaceae – Compositae*. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1936. 484 с.
13. *Черепанов С. К.* Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). Рус. изд. СПб. : Мир и семья-95, 1995. 992 с.
14. *Каришнева Р. В.* Изменчивость двух видов хондрилл (*Chondrilla ambigua* Fisch. и *C. pauciflora* Lbd.) // Бот. журн. 1932. Т. 17, № 4. С. 401–414.
15. *Bergman B.* *Chondrilla chondrilloides*, a new sexual *Chondrilla* species // Hereditas. 1952. Vol. 38, № 3. P. 367–369.
16. *Поддубная-Арнольди В. А.* Цитозембриология покрытосеменных растений. М. : Наука, 1976. 507 с.
17. *Dijk P. J. van.* Ecological and evolutionary opportunities of apomixis: insights from *Taraxacum* and *Chondrilla* // Phil. R. Soc. Lond. B. 2003. Vol. 358. P. 1113–1121.
18. *Noyes R. D.* Apomixis in the Asteraceae: Diamonds in the Rough // Func. Plant Sci. and Biotechnol. 2007. Vol. 1 (2). P. 207–222.
19. *Кашин А. С., Попова А. О., Качанова Н. С., Угольникова Е. В., Полякова Ю. А.* Некоторые параметры системы семенного размножения в популяциях видов *Chondrilla* L. Нижнего Поволжья // Бот. журн. 2015. Т. 100, № 8. С. 828–840.
20. *Gaskin J. F., Schwarzländer M., Kinter C. L., Smith J. F., Novak S. J.* Propagule pressure, genetic structure, and geographic origins of *Chondrilla juncea* (Asteraceae) : an apomictic invader on three continents // Amer. J. of Bot. 2013. Vol. 100 (9). P. 1871–1882.
21. Гланц С. Медико-биологическая статистика. М. : Практика, 1999. 459 с.
22. *Hammer O., Harper D.A.T., Ryan P. D.* PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis // Palaeontologia Electronica. 2001. Vol. 4, № (1). P. 9.
23. *Rohlf F. J.* An empirical comparison of three ordination techniques in numerical taxonomy // Syst. Zool. 1972. Vol. 21. P. 271–280.
24. *Кашин А. С.* Половое размножение, агамоспермия и видообразование у цветковых // Журн. общ. биологии. 1998. Т. 59, № 2. С. 171–191.
25. *Кашин А. С., Чернышова М. П., Сенников А. Н., Отъкало О. В., Титовец В. В.* Потенциал формообразования агамного комплекса *Pilosella* : 1. Базовые таксономические виды // Бот. журн. 1999. Т. 84, № 4. С. 25–38.
26. *Кашин А. С.* Геномная изменчивость, гибридогенез и возможности хромосомного видообразования при гаметофитном апомиксисе // Успехи совр. биологии. 2000. Т. 120, № 1. С. 502–512.
27. *Кашин А. С., Залесная С. А., Киреев Е. А., Титовец В. В.* Потенциал формообразования агамного комплекса *Pilosella*. 2. Естественные межвидовые гибриды // Бот. журн. 2000. Т. 85, № 3. С. 1–10.



УДК 581.9

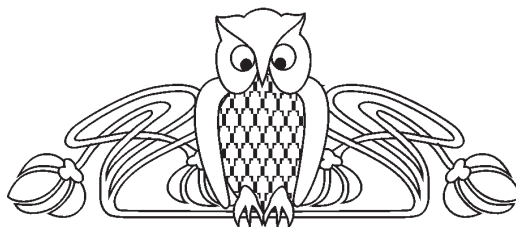
ТИПОВЫЕ ОБРАЗЦЫ *THYMUS L.* (LAMIACEAE), ХРАНЯЩИЕСЯ В ГЕРБАРИИ ИМЕНИ И. И. СПРЫГИНА ПЕНЗЕНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА (РКМ)

В. М. Васюков¹, Л. А. Новикова², Т. В. Горбушина³

¹Институт экологии Волжского бассейна РАН, г. Тольятти
E-mail: vvasjukov@yandex.ru

²Пензенский государственный университет
E-mail: la_novikova@mail.ru

³Государственный природный заповедник,
«Приволжская лесостепь», г. Пенза
E-mail: astrawa@yandex.ru



Гербарий им. И. И. Спрыгина Пензенского государственного университета – крупнейшая научная ботаническая коллекция с международным акронимом РКМ, основанная в 1894 г. по инициативе крупнейшего естествоиспытателя Ивана Ивановича Спрыгина. В фондах Пензенского гербария хранится около 170 000 гербарных листов сосудистых растений, моховидных, водорослей, лишайников и грибов, из них свыше 30 аутентичных образцов. С 2009 г. в Гербарии проводится электронная каталогизация коллекции. Ниже представлены результаты ревизии типовых образцов рода *Thymus L.* (Lamiaceae), хранящихся в РКМ; выделены 2 синтипа *Thymus dubjanskyi* Klokov et Des.-Shost., 1 изолектотип и 19 синтипов *Th. zheguliensis* Klokov et Des.-Shost.

Ключевые слова: *Thymus*, типовые образцы, Гербарий имени И. И. Спрыгина Пензенского государственного университета (РКМ).

Type Specimens of *Thymus L.* (Lamiaceae) Kept in the Sprygin Herbarium of Penza State University (PKM)

V. M. Vasjukov, L. A. Novikova, T. V. Gorbushina

Sprygin Herbarium of Penza State University – the largest scientific Botanical collection with the international acronym of the PKM, founded in 1894 on the initiative of the largest naturalist Ivan Sprygin. In the collections of the Penza Herbarium contains about 170 000 herbarium sheets of vascular plants, mossy plants, algae, lichens and fungi, of which over 30 authentic samples. Since 2009, the Herbarium is the electronic cataloguing of the collection. Results of revision on the type of genus *Thymus L.* (Lamiaceae) in the Sprygin Herbarium of Penza State University (PKM) are presented. The data on the 2 syntype *Thymus dubjanskyi* Klokov et Des.-Shost., 1 isolectotypus and 19 syntype *Th. zheguliensis* Klokov et Des.-Shost. is specified.

Key words: *Thymus*, type specimens, Sprygin Herbarium of Penza State University (PKM).

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-91-94

Гербарий им. И. И. Спрыгина Пензенского государственного университета – крупнейшая научная коллекция с международным акронимом РКМ [1–3].

Гербарий основан в 1894 г. крупнейшим естествоиспытателем, доктором биологических наук, профессором Иваном Ивановичем Спрыгиным. В 1909 г. И. И. Спрыгин передал свою коллекцию Пензенскому обществу любителей естествознания (ПОЛЕ) в краеведческий музей. С 1931 г. Гербарий хранился в Пензенском заповеднике, затем с 1940 г. – в Пензенском ботаническом саду. В 1948 г. Пензенский гербарий вместе с Ботаническим садом передан Пензенскому государственному педагогическому институту им. В. Г. Белинского. В 2012 г. в результате его реорганизации Гербарий включен в структуру Пензенского государственного университета и находится при кафедре общей биологии и биохимии [4–8].

В фондах Пензенского гербария хранится около 170 000 листов сосудистых растений, моховидных, водорослей, лишайников и грибов, из них свыше 30 аутентичных образцов. Вся коллекция размещается в 50 шкафах и более 1200 коробках. По сборам в Средней России Пензенский гербарий занимает третье место среди гербариев, уступает только столичным хранилищам – Гербариию им. И. И. Сырейщикова Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (МВ) и Гербариию Ботанического института им. В. Л. Комарова РАН, Санкт-Петербург (LE) [9].

На протяжении более полувека куратором и хранителем фондов Гербария им. И. И. Спрыгина был кандидат биологических наук, доцент Александр Андрианович Солянов, а в настоящее время – доктор биологических наук, профессор Любовь Александровна Новикова.

Сотрудники Гербария им. И. И. Спрыгина проводят сбор, хранение, обмен и научную обработку гербарных коллекций, создают электронные базы растений (с 2009 г.), постоянно про-



водят консультации по определению растений. К настоящему времени обработано 80 000 гербарных образцов. Опубликовано шесть выпусков «Каталога видов растений Гербария им. И. И. Спрыгина» [8, 10–14].

В результате проводимой инвентаризации Гербария им. И. И. Спрыгина Пензенского государственного университета (ПКМ) выделены типовые образцы рода *Thymus* L. (Lamiaceae), представленные 22 аутентиками двух узколокальных эндемиков Среднего Поволжья [15–24]: *Th. dubjanskyi* Klokov et Des.-Shost. (2 синтипа) и *Th. zheguliensis* Klokov et Des.-Shost. (1 изолектотип и 19 синтипов). Типовые образцы *Thymus* (ПКМ, PVB) собраны И. И. Спрыгиным и его соратниками, определены авторами видов М. В. Клоковым и Н. А. Десятовой-Шостенко (IV 1928).

***Thymus dubjanskyi* Klokov et Des.-Shost.** 1932 (1931), Изв. Бот. сада АН СССР, 30, 3–4: 545.

Описан из Среднего Поволжья. По протологу [22]: «Ульяновский у., Шиловка, меловые горы, 2 VII 1900 (Воейков); Хвалынский у., каменная степь на 4 горке по левому берегу сев. притока р. Черемшана, 13 VII 1927; окрестности г. Хвалынска, меловые обнажения, 22 VII 1926; там же «Фокина Шишка», меловой склон горы, 16 VII 1927, там же каменная степь на меловом рухляке, 16 VII 1927; г. Хвалынский, 3-я гора, на правой стороне дороги в Сосновую Мазу, каменная степь на южном склоне, 17 VII 1927, там же горный щебнистый склон горы Каланча, 8 VII 1927 (Сацердотов, Смирнов, Спрыгин, Сухоруков); б. Вольский у., меловой склон р. Терсы, близ слободы Терсы, 16 IX 1922 (Ничипорович)».

Лектотип вида хранится в Гербарии БИН РАН (LE) [24].

1) Syntypus: «Саратовская губ., Вольский уезд, г. Хвалынский, каменная степь на 4-й горке по левому берегу северного притока р. Черемшана 13 VII 1927, Сацердотов, Смирнов, Спрыгины И. и Л.» (ПКМ, № 065648).

2) Syntypus: «Саратовская губ., Вольский уезд, г. Хвалынский, верхняя часть Фокиной шишки, каменная степь на меловом рухляке (уч. № 12), 16 VII 1927, Сацердотов, Смирнов» (ПКМ, № 065649).

***Thymus zheguliensis* Klokov et Des.-Shost.** 1932 (1931), Изв. Бот. сада АН СССР, 30, 3–4: 547.

Описан из Среднего Поволжья. По протологу [22]: «Сызранский у., с. Усолье, Кабацкий буерак, степная площадка на левом хребте буерака, 1926; там же, Белый камень, лес на склоне ниже большого утеса, 24 VI 1926; там же обнажения под верхн. утесом, 24 VI 1926; с. Климовка,

верхн. площадка горы Гусихи, 1 VII 1926; там же площадка на оползне по Ю склону горы, 1 VII 1926; с. Ольговка, выходы опоки на склонах у дороги в с. Климовку, 30 VI 1926 (Смирнов, Уранов, Спрыгин); б. Самарский у., урочище Старая Отважная, 2-й квартал Аскульской дачи, сосновый лес по 3 склону горы, 2 VIII 1926; с. Маркваша, Каменная гора, каменная степь на склоне и по гребню, 5 VII 1926; там же, утесы, 5 VII 1926; там же пробный участок на южном склоне, 4 VII 1926; там же склон Лысой горы, каменная степь, 12 VII 1926; там же вершина утеса «Шелудяк», 6 VII 1926; с. Ширяево, гора к В от села, 19 VII 1926; урочище Каменная Чаша, вновь образующаяся каменная степь на вершине горы, 21 VII 1926; там же склоны на одной из гор, 21 VII 1926; Бахилова дача, Жигулевский заповедник, район 13–14 квартала, каменная степь по склону в овраге, 4 VIII 1926; там же прогалина со степными формами на правом берегу оврага 22 VII, ниже *Juniperus sabina*, 7 VIII 1927; там же овраг 22 VII, не облесенная вырубка сосны по склону на СЗ, 26 VII 1926; там же верхн. площадка 3-й шишки главной Бахиловой горы, 3 VIII 1927; там же каменная степь с *Juniperus sabina* на склоне к В в буераке, 26 VII 1926; там же Чертов овраг, каменная степь на склоне, 30 VII 1927; там же Стрельная гора, участок соснового леса под 2 скалой, 25 VII 1927; урочище Старая Отважная, 2-й квартал Аскульской дачи, сосновый лес по западному склону горы, 2 VIII 1926; с. Подгоры – дер. Торновая, южн. склоны, каменная степь, 27 VII 1926; Жигулевский заповедник, каменная степь по склону горы к востоку от Бахиловой горы, 14 VII 1927 [1926]; с. Жигули, Молодецкий курган, вершина, 17 VII 1926; там же Стрельная гора, каменная степь под скалами на 3 склоне горы, 29 VIII 1927; там же каменная степь на В склоне, 24 VII 1927; каменная степь на Гартовой горе, 30 VII 1927 (Смирнов, Спрыгин, Сацердотов); б. Хвалынский у., 2-я гора направо от дороги из города в Сосновую Мазу, лысина среди сосняка на склонах к СВ и ЮВ, 17 VII 1927; окрестности г. Хвалынска, на склоне оврага с сосняком, 20 VI 1926 (Казакевич, Спрыгин, Смирнов); окрестности г. Вольска, цементный завод, уч. Флоры, д. № 50, 19 VIII 1922 (Казакевич)».

Лектотип вида хранится в Гербарии БИН РАН (LE) [24].

Isolectotypus: «Самарская губ., Самарский уезд, Бахилова дача, Жигулевский заповедник, каменная степь с *Juniperus sabina* на склоне к востоку, в «буераке 26/VII», 26 VII 1926, В. Смирнов» (ПКМ, № 065632).



1) Syntypus: «Сызранский уезд, с. Усолье, Кабацкий буерак, степная площадка на левом хребте буерака, 1926, В. И. Смирнов» (PKM, № 065652).

2) Syntypus: «Сызранский уезд, с. Усолье, Белый Камень, лес на склоне ниже большого утеса, 24 VI 1926, И. Спрыгин» (PKM, № 065651).

3) Syntypus: «Сызранский уезд, с. Климовка, верхняя площадка горы Гусихи, 1 VII 1926, А. А. Уранов» (PKM, № 065655).

4) Syntypus: «Сызранский уезд, с. Климовка, гора Гусиха, площадка на оползне по южному склону горы, 1 VII 1926, А. Уранов, И. Спрыгин» (PKM, № 065654).

5) Syntypus: «Сызранский уезд, с. Ольговка, выходы опоки на склонах у дороги в с. Климовку, 30 VI 1926, А. Уранов, И. Спрыгин» (PKM, № 065653).

6) Syntypus: «Самарский уезд, урочище Стара Отважная, 2-й кв. Аскульской дачи, сосновый лес по западному склону горы, 2 VIII 1926, В. И. Смирнов» (PKM, № 065630).

7) Syntypus: «Самарский уезд, с. Моркваши, Каменная гора, каменная степь по гребню и южному склону, 4 VII 1926, Смирнов, Спрыгины И. и Л.» (PKM, № 065641).

8) Syntypus: «Самарский уезд, с. Моркваши, Каменная гора, утесы, 5 VII 1926, В. Смирнов» (PKM, № 065643).

9) Syntypus: «Самарский уезд, с. Моркваши, Каменная гора, пробный участок № 11 на южном склоне, 4 VII 1926, Смирнов, Спрыгины И. и Л.» (PKM, № 065642).

10) Syntypus: «Самарский уезд, с. Моркваши, вершина утеса «Шелудяк», 6 VII 1926, Смирнов, Спрыгины И. и Л.» (PKM, № 065644).

11) Syntypus: «Самарский уезд, с. Ширияево, Гора к востоку от села, 19 VII 1926, Смирнов, Спрыгин И.» (PKM, № 065646).

12) Syntypus: «Самарский уезд, урочище Каменная Чаша, вновь образующаяся каменная степь на вершине горы, 21 VII 1926, Смирнов, Спрыгины И. и Л.» (PKM, № 065629).

13) Syntypus: «Самарский уезд, Бахиловская дача, Жегулевский заповедник, район 13–14 кв. кв., каменная степь по склону “в овраге 22/VII”, 4 VIII 1926, В. Смирнов» (PKM, № 065633).

14) Syntypus: «Самарский уезд, Бахиловская дача, Жегулевский заповедник, прогалина с степными формами на правом берегу “оврага 22/VII”, ниже *Juniperus sabina*, пробный участок № 4 Б. П. Сацердотова, 7 VIII 1927, Б. Сацердотов» (PKM, № 065635).

15) Syntypus: «Самарский уезд, Бахиловская дача, Жегулевский заповедник, верхняя площад-

ка 3-ей шишки Главной Бахиловой горы, 3 VIII 1927, Б. Сацердотов» (PKM, № 065634).

16) Syntypus: «Самарский уезд, Бахиловская дача, Жегулевский заповедник, Стрельная гора, участок соснового леса под 2-й скалой, 25 VII 1927, Сацердотов, Спрыгин И.» (PKM, № 065631).

17) Syntypus: «Самарский уезд, с. Подгоры – д. Торновая, южные склоны, каменная степь, 27 VII 1926, В. Смирнов» (PKM, № 065647).

18) Syntypus: «Самарский уезд, с. Жигули, Молодецкий курган, вершина, 17 VII 1926, Смирнов, Спрыгин И.» (PKM, № 065628).

19) Syntypus: «Саратовская губ., Вольский уезд, г. Хвалынский, 2-я гора направо от дороги из города в Сосновую Мазу, лысына среди сосняка на склонах к СВ и ЮВ, 17 VII 1927, Спрыгины И. и Л.» (PKM, № 065650).

Еще один синтип *Th. zheguliensis* хранится в Гербарии Института экологии Волжского бассейна РАН (PVB):

Syntypus: «Самарской губ., Самарский уезд, с. Жегулевский заповедник, каменная степь по склону горы к востоку от Бахиловой горы, 14 VII 1926, Спрыгина Л., Смирнов В.» (PVB, № 010867).

В Гербарии им. А. Г. Еленевского Московского педагогического государственного университета (MOSP) хранятся два изосинтипа *Th. zheguliensis*:

1) Isosyntypus: «Самарский уезд, с. Моркваши, Каменная гора, каменная степь по гребню и южному склону, 4 VII 1926, Смирнов, Спрыгины И. и Л.» (MOSP, № 26845), det. V. Vasjukov (XII 2013).

2) Isosyntypus: «Самарский уезд, Бахиловская дача, Жегулевский заповедник, район 13–14 кв. кв., каменная степь по склону “в овраге 22/VII”, 4 VIII 1926, В. Смирнов» (MOSP, № 26850), det. V. Vasjukov (XII 2013).

Нами продолжается составление каталога типовых образцов Гербария им. И. И. Спрыгина (PKM) по родам *Alchemilla*, *Cetraria*, *Euphorbia*, *Koeleria*, *Oberna*, *Valeriana* и др., в том числе лектотипифицирован *Euphorbia zheguliensis* (Prokh.) Prokh. [25]

Авторы искренне благодарны за помощь и консультации [Н. Н. Цвелёву], М. С. Князеву, [Л. И. Крицкой], Н. Г. Курановой, В. М. Остапко, Е. В. Письмаркиной, Н. С. Ракову, В. А. Сагалаеву, С. В. Саксонову, Л. И. Сдобниной, С. А. Сенатору, Т. Б. Силаевой, И. В. Соколовой, А. П. Сухорукову, А. Н. Чебураевой.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-04-97072 р_Поволжье_a).



Список литературы

1. Index Herbariorum. Pt 1: The Herbaria of the World / eds. P. K. Holmgren, N. H. Holmgren, L. C. Barnett. N.Y. : N.Y. Bot. Garden Pr Dept, 1990. 693 p.
2. Бялт В. В. Гербарии заповедников России // Гербарный пресс : информ. бюл. 1998. № 3. С. 5–7.
3. Гельтман Д. В., Бялт В. В. Инвентаризация Гербариев России : процесс пошел // Гербарный пресс : информ. бюл. 1998. № 3. С. 2–4.
4. Сацердотов Б. П. Пензенский ботанический сад // Природа. 1947. № 9. С. 80–81.
5. Солянов А. А. Пензенский Гербарий // Из истории области : Очерки краеведов, посвящ. 120-летию со дня рождения И. И. Спрыгина. Пенза : Пенз. правда, 1993. Вып. 4. С. 86–96.
6. Солянов А. А. Гербарий имени И. И. Спрыгина // Флора Пензенской области. Пенза : Пенз. правда, 2001. С. 307–310.
7. Васюков В. М. Растения Пензенской области (конспект флоры). Пенза : ПГУ, 2004. 184 с.
8. Новикова Л. А., Солянов А. А., Хрянин В. Н. Значение Гербария имени И. И. Спрыгина. Каталог видов высших споровых и голосеменных растений // Изв. ПГПУ им. В. Г. Белинского. Естественные науки. 2010. Вып. 17 (21). С. 20–31.
9. Серегин А. П., Щербаков А. В. Основные гербарные фонды по флоре Средней России // Флора Средней России : Аннотированная библиография / И. М. Калининченко, В. С. Новиков, А. В. Щербаков. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2006. С. 60–71.
10. Новикова Л. А. Каталог видов покрытосемянных растений Гербария им И. И. Спрыгина (Ч. 2) // Изв. ПГПУ им. В. Г. Белинского. Естественные науки. 2011. Вып. 25. С. 127–153.
11. Новикова Л. А. Каталог видов покрытосемянных растений Гербария имени И. И. Спрыгина (Ч. 3) // Изв. ПГПУ им. В. Г. Белинского. Естественные науки. 2012. Вып. 29. С. 69–91.
12. Новикова Л. А. Каталог видов покрытосемянных растений Гербария имени И. И. Спрыгина (Ч. 4) // Изв. вузов. Поволжский регион. Естественные науки. 2013. Вып. 1 (1). С. 15–59.
13. Новикова Л. А. Каталог видов покрытосемянных растений Гербария имени И. И. Спрыгина (Ч. 5) // Изв. вузов. Поволжский регион. Естественные науки. 2014. Вып. 2. С. 68–93.
14. Новикова Л. А. Каталог видов покрытосемянных растений Гербария имени И. И. Спрыгина (Ч. 6) // Изв. вузов. Поволжский регион. Естественные науки. 2015. Вып. 2. С. 62–83.
15. Васюков В. М. Род *Thymus* L. (Lamiaceae) флоры Приволжской возвышенности // Биологическое разнообразие растительного мира Урала и сопредельных территорий : материалы всерос. конф. с междунар. участием. Екатеринбург, 2012. С. 55–57.
16. Васюков В. М. К изучению рода *Thymus* L. (Lamiaceae) во флоре бассейна Средней и Нижней Волги // Современная ботаника в России : тр. XIII съезда Рус. бот. о-ва. Тольятти, 2013. Т. 2. С. 15–16.
17. Васюков В. М. *Thymus dubjanskyi* (Lamiaceae) – эндемик Среднего Поволжья // Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения. Саратов, 2014. Вып. 16. С. 3–7.
18. Васюков В. М., Саксонов С. В. *Thymus dubjanskyi* и *T. zheguliensis* (Lamiaceae) в Среднем Поволжье // Бот. журн. 2013. Т. 98, № 4. С. 503–507.
19. Князев М. С. Обзор рода *Thymus* L. (Lamiaceae) в Восточной Европе и на Урале // Бот. журн. 2015. Т. 100, № 2. С. 34–61.
20. Клоков М. В. Род Тимьян – *Thymus* L. // Флора СССР : в 30 т. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1954. Т. 21. С. 470–590.
21. Клоков М. В. Расообразование в роде тимьянов – *Thymus* L. – на территории Советского Союза. Киев : Наук. думка, 1973. 190 с.
22. Клоков М. В., Десятова-Шостенко Н. А. Критический обзор рода *Thymus* во флоре Юго-Востока Европейской части РСФСР и Западного Туркестана // Изв. Бот. сада АН СССР. 1932 (1931). Т. 30, вып. 3–4. С. 523–550.
23. Клоков М. В., Десятова-Шостенко Н. А. Род Тимьян – *Thymus* L. // Флора Юго-Востока Европейской части СССР. М. ; Л. : Наука, 1936. Вып. 6. С. 171–178.
24. Клоков М. В., Десятова-Шостенко Н. А. Чебрецы Европейской части СССР // Учен. зап. Харків. держ. ун-ту. 1938. № 14. С. 107–154.
25. Saksonov S. V., Novikova L. A., Vasjukov V. M. Typification of *Euphorbia zheguliensis* – local endemic to Zheguli Upland (European Russia) // Ann. Bot. Fennici. 2015. Vol. 52. P. 333–334.



ЭКОЛОГИЯ

УДК 595.76: 591.9

ЭКОЛОГО-ФАУНИСТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИДИКОЛЬНЫХ ЖЕСТКОКРЫЛЫХ (INSECTA: COLEOPTERA) НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА «ХВАЛЫНСКИЙ» (САРАТОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

А. С. Сажнев¹, Э. С. Халилов², В. В. Аникин²

¹Институт биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН,
п. Борок Ярославской области
E-mail: sazh@list.ru

²Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: erik.khalilov@mail.ru, anikinvasiliiv@mail.ru

В статье приведены данные по таксономическому составу и экологической структуре нидикольных жесткокрылых национального парка «Хвалынский» Саратовской области. Прослежены аспекты деградации нидикольной фауны при уходе сурков из нор. Выявлено четкое разделение весенней и летней фаун норных сообществ насекомых.

Ключевые слова: нидикольные жесткокрылые, Coleoptera, национальный парк «Хвалынский», Саратовская область.

**Ecological-faunistic Characteristic of the Nidicolous Beetles
(Insecta: Coleoptera) of National Park «Khvalinsky» (Saratov Province)**

A. S. Sazhnev, E. S. Khalilov, V. V. Anikin

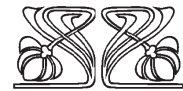
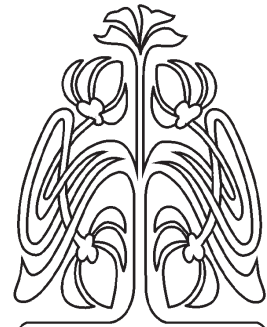
The article contains information about taxonomic and ecological structure of nidicolous beetles of national park «Khvalinsky» (Saratov Province). The aspects of nidicolous fauna degradation associated with leaving marmots their burrows were traced. Revealed a clear separation of spring and summer faunas of burrowing insect communities.

Key words: nidicolous beetles, Coleoptera, national park «Khvalinsky», Saratov Province.

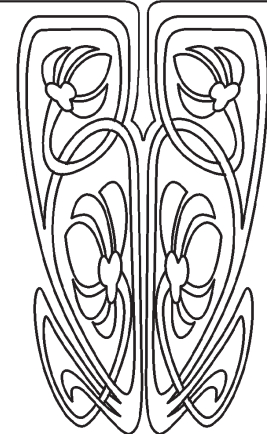
DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-95-100

Введение

В процессе норения позвоночные животные вступают с окружающей средой в очень тесные биоценотические отношения, что в ходе эволюции послужило фактором образования специфических связей между позвоночными-хозяевами и беспозвоночными – обитателями их убежищ. Неотъемлемой частью нидикольной фауны гнезд и нор животных и птиц являются жесткокрылые. Жесткокрылые-нидиголы служат важным компонентом норных экосистем, выступают регуляторами численности паразитов позвоночных животных, важными потребителями органических остатков и продуктов жизнедеятельности. В свою очередь, норы представляют собой уникальные местообитания, которые обладают собственным микроклиматом, отличаются повышенной концентрацией органического вещества, благоприятной для перехода к жизни в них разных групп почвенных членистоногих.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





На сегодняшний день имеется несколько работ, посвященных нидикольной фауне жесткокрылых нор байбака *Marmota bobak* (Müller, 1776), известных для Чувашии [1], Нижегородской и Воронежской областей [2–4], Республики Татарстан [5].

Нидикольная фауна жесткокрылых в Саратовской области исследована крайне поверхностно, поэтому остается одной из самых перспективных для изучения. Из современных публикаций можно отметить статью по интересным и новым видам жесткокрылых региона [6], где значительную часть списка составляют виды, собранные в норах *M. bobak* на территории трех районов Саратовской области, небольшую заметку о новом в фауне области виде *Aphodius isajevi* Kabakov, 1994 из сурчиных нор [7], а также работу по нидикольным жукам национального парка «Хвалынский» [8], включающую аннотированный список из 25 видов. Настоящая статья служит продолжением начатой инвентаризации фауны нидикольных жесткокрылых Саратовской области.

Материалы и методы

Экспедиционные сборы осуществлялись в поздневесенний – летний периоды 2013–2015 гг. на северо-востоке Саратовской области на территории национального парка «Хвалынский». Изучались сурчиные колонии овражно-балочного типа, располагавшиеся на меловом субстрате (меловые отложения).

В исследованиях мы использовали упрощенную модификацию метода ловчих цилиндров [9]. Цилиндры представляли собой 0,5 л пластиковые стаканы высотой 15 см и диаметром 9 см. В качестве фиксирующего раствора использовался 1% формалин. Смена наполняющей жидкости производилась каждые 24 часа. Для определения суточной активности нидиколов ловушки осматривались дважды в сутки, следовательно, мы выделяли утренний сбор (время экспозиции цилиндров с 20:00 до 9:00) и вечерний сбор (время экспозиции цилиндров с 10:00 до 18:00). Материал после изъятия из цилиндров помещался в пробирки типа Эппендорф с 70% спиртом для последующей камеральной обработки. Настоящий метод довольно прост в использовании для количественного и качественного учета нидиколов. К тому же данная методика позволяет учесть «дневную» и «ночную» фауны жесткокрылых и отследить их перемещения внутри норы, что представляет интерес в изучении формирования населения нидикольных сообществ.

За время исследования в норах сурков было собрано более 1000 экземпляров беспозвоночных

из различных таксономических групп, 450 экземпляров (~45%) из них составили жесткокрылые.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведенных исследований было собрано 450 экземпляров жесткокрылых-нидиколов относящихся к 62 видам из 21 семейства (табл. 1). Большинство видов из них являются характерными представителями степных сообществ. Наиболее интересны находки типичных нидиколов, особенно ботриобионтных видов *Aphodius isajevi* Kabakov, 1994, *Onthophagus ponticus* Harold, 1883 из семейства Scarabaeidae, которое преобладает в сборах. Однако среди экологических групп в сборах богаче представлены факультативные нидиколы (56,7%), что говорит о нарушенности норных сообществ и обговаривается ниже.

Отметим, что, помимо жесткокрылых, в норах сурков района исследования нами были отмечены представители различных таксономических групп, таких как многоножки, клещи, пауки, нередко встречались двухвостки, личинки и имаго двукрылых и равнокрылых, полужесткокрылые, перепончатокрылые, реже личинки прямокрылых и чешуекрылых, единично отмечены ракообразные (мокрицы) и даже моллюски (Gastropoda). Большинство из них, несомненно, не являются облигатными нидиколами, их наличие в норах носит факультативный и случайный характер. В основном это эпи- и герпетобионты из близлежащих биотопов, которые используют жилища сурков как временное укрытие.

Если рассмотреть динамику относительно-го обилия жесткокрылых в норах *M. bobak* по годам исследования, то можно наблюдать ряд существенных изменений (табл. 2).

Бросается в глаза явное изменение соотношения качественной и количественной представленности отдельных групп. Это, на наш взгляд, связано с предполагаемым уходом сурков из нор, что подтверждает резкое уменьшение Scarabaeidae в летних сборах 2014 г. и полное отсутствие их в 2015 г. Вероятно, определяющим фактором стало расположение в 2014 г. в зоне наблюдений пасеки, охраняемой собаками, которые и могли спровоцировать сурков покинуть обжитые норы. Например, только в летних сборах начиная с 2014 г. отмечаются пауки, личинки цикадовых и кокциnellид, имаго ихневмонидных наездников. В 2015 г. тотально преобладают в сравнении с предыдущими годами листоеды (85,5%), основу фауны жесткокрылых составляют также чернотелки и долгоносики. В 2015 г. исследуемые норы перестали быть жилыми.



Таблица 1

Разнообразие семейств жесткокрылых и относительное обилие экологических групп нидиколов в норах *M. bobak* НП «Хвалынский»

№	Семейство	2013–2015				ББ		БФ		БК	
		S	%(S)	N	%(N)	%(S)	%(N)	%(S)	%(N)	%(S)	%(N)
1	Carabidae	5	8,1	6	1,3	–	–	–	–	8,1	1,3
2	Histeridae	4	6,5	4	0,9	–	–	–	–	6,5	0,9
3	Staphylinidae	8	12,9	45	10,0	–	–	1,6	0,2	11,3	9,8
4	Silphidae	1	1,6	1	0,2	–	–	–	–	1,6	0,2
5	Corylophidae	1	1,6	1	0,2	–	–	–	–	1,6	0,2
6	Scarabaeidae	8	12,9	130	28,9	3,2	1,1	4,8	26,0	4,8	1,8
7	Elateridae	2	3,2	21	4,7	–	–	1,6	4,0	1,6	0,7
8	Throscidae	1	1,6	1	0,2	–	–	–	–	1,6	0,2
9	Buprestidae	1	1,6	2	0,4	–	–	–	–	1,6	0,4
10	Dermestidae	1	1,6	1	0,2	–	–	–	–	1,6	0,2
11	Monotomidae	1	1,6	1	0,2	–	–	–	–	1,6	0,2
12	Cryptophagidae	1	1,6	1	0,2	–	–	–	–	1,6	0,2
13	Eucinetidae	1	1,6	1	0,2	–	–	–	–	1,6	0,2
14	Latridiidae	1	1,6	4	0,9	–	–	–	–	1,6	0,9
15	Nitidulidae	1	1,6	1	0,2	–	–	–	–	1,6	0,2
16	Coccinellidae	2	3,2	5	1,1	–	–	–	–	3,2	1,1
17	Tenebrionidae	7	11,3	39	8,7	–	–	–	–	11,3	8,7
18	Chrysomelidae	6	9,7	119	26,4	–	–	–	–	9,7	26,4
19	Cerambycidae	1	1,6	1	0,2	–	–	–	–	1,6	0,2
20	Apionidae	1	1,6	2	0,4	–	–	–	–	1,6	0,2
21	Curculionidae	8	12,9	64	14,2	–	–	1,6	11,8	11,3	2,4
Σ общая		62	100	450	100	3,2	1,1	9,7	42,0	87,1	56,7

Примечание. S – количество видов, N – количество экземпляров; ББ – ботриобионты, БФ – ботрофилы, БК – ботроксены.

Таблица 2

Динамика числа видов и относительного обилия нидикольных жесткокрылых в норах *M. bobak* в 2013–2015 гг.

Семейство	2013				2014				2015			
	S	%(S)	N	%(N)	S	%(S)	N	%(N)	S	%(S)	N	%(N)
Carabidae	1	10	1	7,7	4	7,14	5	1,33	–	–	–	–
Histeridae	–	–	–	–	4	7,14	4	1,06	–	–	–	–
Staphylinidae	2	20	2	15,4	8	14,29	43	11,41	1	13	1	1,6
Silphidae	–	–	–	–	1	1,79	1	0,27	–	–	–	–
Corylophidae	–	–	–	–	1	1,79	1	0,27	–	–	–	–
Scarabaeidae	6	60	9	69,2	6	10,71	121	32,10	–	–	–	–
Elateridae	–	–	–	–	2	3,57	21	5,57	–	–	–	–
Throscidae	–	–	–	–	1	1,79	1	0,27	–	–	–	–
Buprestidae	–	–	–	–	1	1,79	2	0,53	–	–	–	–
Dermestidae	–	–	–	–	1	1,79	1	0,27	–	–	–	–
Monotomidae	–	–	–	–	1	1,79	1	0,27	–	–	–	–
Cryptophagidae	–	–	–	–	1	1,79	1	0,27	–	–	–	–
Eucinetidae	–	–	–	–	1	1,79	1	0,27	–	–	–	–
Latridiidae	–	–	–	–	1	1,79	3	0,80	1	13	1	1,6
Nitidulidae	–	–	–	–	1	1,79	1	0,27	–	–	–	–
Coccinellidae	–	–	–	–	2	3,57	5	1,33	–	–	–	–
Tenebrionidae	1	10	1	7,7	6	10,71	34	9,02	2	25	4	6,5
Chrysomelidae	–	–	–	–	4	7,14	66	17,51	2	25	53	85,5
Cerambycidae	–	–	–	–	1	1,79	1	0,27	–	–	–	–
Apionidae	–	–	–	–	1	1,79	3	0,80	–	–	–	–
Curculionidae	–	–	–	–	8	14,29	61	16,18	2	25	3	4,8
Σ	10	100	13	100	56	100	377	100	8	100	62	100

Примечание. Обозначения см. табл. 1.



Схожая картина наблюдалась и при рассмотрении экологических групп нидикольных жесткокрылых (рис. 1). В зависимости от связи с норными биотопами виды жуков были разделены на три экологических группы: *ботробионты* – типичные обитатели нор, которые проходят в

норах весь жизненный цикл, наиболее специализированные виды; *ботрофилы* – факультативные нидиколы, предпочитающие норы, но встречающиеся и в других биотопах, и *ботроксены* – эвритопные виды, которые характерны для других местообитаний, но иногда посещают норы.

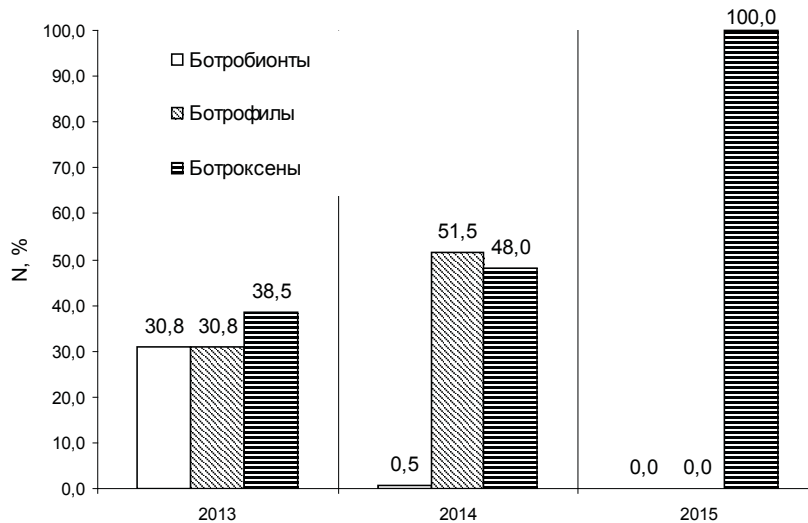


Рис. 1. Динамика относительного обилия экологических групп нидикольных жесткокрылых в норах *M. bobak* в 2013–2015 гг.

Как видно из диаграммы, с уходом сурков наблюдается деградация нидикольных сообществ, выражающаяся в замене ботробионтов и ботрофилов группой ботроксенов и случайно попавшими в пробы жесткокрылыми.

С учетом полученных данных общая картина распределения жесткокрылых в пробах выглядит следующим образом: специализированные нидиколы присутствуют в сборах в небольшом количестве (1,1%), это во многом связано с трудностью их добычи и выраженной стенотопностью, зачастую они обитают в глубине нор и редко появляются на поверхности; группа ботрофилов представлена значительно шире (42,0%), что связано с обитанием их в привходовых частях нор, меньшей специализацией и большей доступностью для сборщика, к тому же они имеют более широкий диапазон перемещения в норе; и наиболее обильно представлена группа ботроксенов (56,7%), которая является наименее специализированной из экологических группировок, это эвритопные широко распространенные виды, обитающие открыто, в норах они находят убежище во время неблагоприятных природных условий, а также заселяют нежилые норы сурков, сбор таких жесткокрылых осуществлялся нами у входа в нору или в неглубокой ее части.

Для установления особенностей распределения нидикольных комплексов во времени и пространстве был проведен количественный анализ их фаунистического сходства, который продемонстрировал соотношение между «дневной» и «ночной» фаунами нидикольных жесткокрылых в весенний и летний периоды во внутренней и привходовой частях нор (рис. 2).

Как видно из кладограммы, имеет место четкое разделение весенней и летней нидикольных фаун. Это связано, во-первых, со сменой видов с весенней активностью имаго на виды с летней активностью, а во-вторых, с уходом сурков, вызвавшим деградацию нидикольной фауны. Наибольшее сходство фаун (~60–70%) отмечается между утренними и вечерними сборами как весеннего, так и летнего сезонов. Это вполне объяснимо малым временным промежутком между взятием проб и преобладанием в сборах неспециализированных обитателей нор, которые используют жилища сурков в дневные часы как укрытие от высоких температур и других погодных явлений (дождя, ветра), а в ночное время, скорее всего, как место ночлега.

Дифференциация фаун в сборах из разных частей норы (внутренний и внешний цилиндры) весьма условна, что можно объяснить суточными миграциями отдельных видов в дневное и ночное время внутри жилища сурка.

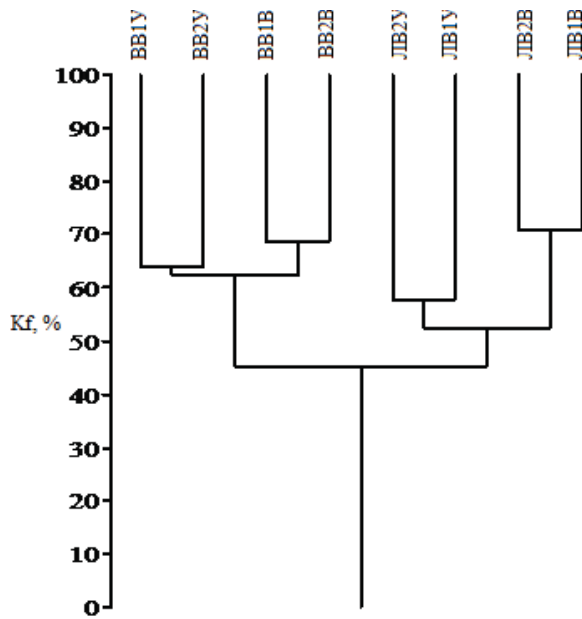


Рис. 2. Кладограмма фаунистического сходства «дневной» и «ночной» фаун нидикольных жесткокрылых в весенний и летний периоды (количественный анализ по Жаккару, соседнее присоединение). Данные за 2013–2015 гг. BB1Y – утренний сбор, внутренний цилиндр (весна); BB2Y – утренний сбор, внешний цилиндр (весна); BB1B – вечерний сбор, внешний цилиндр (весна); BB2B – вечерний сбор, внутренний цилиндр (весна); ЛВ1В – утренний сбор, внутренний цилиндр (лето); ЛВ2У – утренний сбор, внешний цилиндр (лето); ЛВ1У – вечерний сбор, внешний цилиндр (лето); ЛВ2В – вечерний сбор, внутренний цилиндр (лето)

По трофическим связям обнаруженные в норах сурков жуки-нидиголы были сгруппированы в пять комплексов (рис. 3): *зоофаги* (среди них в

сборах можно выделить Carabidae, Histeridae, некоторых Staphylinidae – в основном это активные хищники из группы факультативных нидиколов); *фитофаги* (представлены в сборах видами семейств Chrysomelidae, Apionidae, Curculionidae и др.); *микофаги* (представлены одним видом из семейства Eucinetidae); *сапрофаги* (к настоящей группе были отнесены некоторые Aphodiinae, Staphylinidae, Silphidae, сюда же включены и виды со смешанным питанием, например фитосапрофаги из семейства Tenebrionidae), *копрофаги* (подсемейства Aphodiinae, Scarabaeinae). Некоторые жуки-навозники питаются экскрементами только определенных видов животных, на помете сурков такая монофагия пока не выявлена, но вероятна.

Самой многочисленной группой по количеству видов оказались фитофаги (30,6%), являющиеся в целом факультативным элементом нидикольной фауны, далее идут сапрофаги (29,0%), включая виды с переходной диетой. Выделяется и группа хищников (27,4%), которых сурчиные норы привлекают из-за наличия в них объектов питания (особенно личинок и куколок копрофагов), не исключено использование ими нор и в качестве убежищ.

Такие данные получены при качественном анализе сборов. При количественном рассмотрении нидикольной фауны результаты получились иными. В сборах преобладают копрофаги (представители семейства Scarabaeidae) и сапрофаги (виды Aphodiinae, Staphylinidae, Tenebrionidae и ряда других семейств), доли их составляют соответственно 35,8% и 32,2% (см. рис. 3). В меньшей степени представлены фитофаги (26,2%) и зоофаги (5,6%).

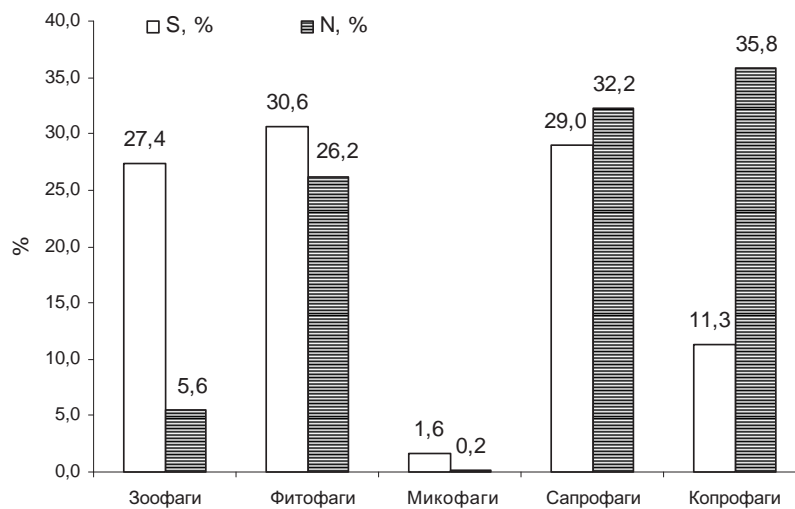


Рис. 3. Доля видов и относительного обилия трофических групп нидикольных жесткокрылых в норах *M. bobak* в 2013–2015 гг. Обозначения см. табл. 1



Таким образом, можно заключить, что в ходе эволюции жесткокрылые освоили и широко используют, как особый биотоп, норы *M. bobak*, где сформировали свой спектр видов, характерный для данного местообитания. В рамках настоящей работы за время исследования на территории национального парка «Хвалынский» зарегистрировано 62 вида нидикольных жесткокрылых из 21 семейства. Помимо таксономического анализа собранного материала, виды жесткокрылых-нидицолы были разделены на экологические группы по связям с норами сурков, среди которых наиболее широко представлены факультативные нидиколы (56,7%), что говорит о нарушенности норных сообществ. В фауне жесткокрылых-нидицолы НП «Хвалынский» по трофическим связям при качественном сравнении преобладают факультативные нидиколы – фито- и зоофаги, при количественном – копро- и сапрофаги. Прослежены аспекты деградации нидикольной фауны при уходе сурков из нор. Выявлено четкое разделение весенней и летней фаун норных сообществ. Пространственное распределение нидицолы во внешней и внутренней частях норы не показало существенных различий.

Список литературы

1. Егоров Л. В. Жуки-копробионты и нидиколы сурка-байбака (*Marmota bobac* Mull.) в Чувашии // Сурки Голарктики как фактор биоразнообразия : тез. докл. III междунар. конф. по суркам. М., 1997. С. 39–40.
2. Егоров Л. В., Самхарадзе Н. В. Материалы к фауне жуков-копробионтов и нидицолы сурка-байбака в Нижегородской области // Науч. тр. ГПЗ «Присурский» : в 2 т. Т. 2. Чебоксары ; Аграт, 1999. С. 48–49.
3. Леонтьева М. Н., Самхарадзе Н. М. Структура видового состава жуков-копробионтов и нидицолы байбака (*Marmota bobac* Mull.) как один из показателей происхождения степных участков в Нижегородской области // Биология сурков Палеарктики. М. : МАКС Пресс, 2000. С. 44–59.
4. Хицова Л. Н., Негрбов С. О. Экологические группы нидицолы сурчиных нор в условиях Воронежской области // Вестн. ВГУ. Сер. Химия, биология. 2000. № 2. С. 150–151.
5. Халикова А. М., Беспалов А. Ф., Клёмин Д. А., Шулаев Н. В. Жесткокрылые (Coleoptera) колоний сурка-байбака *Marmota bobak* (Müll., 1776) на севере Самарской области // Тр. Казан. отд-ния Рус. энтомол. о-ва. Вып. 2. 2012. С. 77–79.
6. Ковалев А. В., Коваленко Я. Н., Крюков И. В., Марусов А. А., Потанин Д. В., Сажнев А. С. Интересные и новые для фауны Саратовской области находки жесткокрылых (Coleoptera) // Эверсманния. Энтомологические исследования в России и соседних регионах. Вып. 27–28. Тула, 2011. С. 56–61.
7. Сажнев А. С., Халилов Э. С. *Aphodius isajevi* Kabakov, 1994 (Coleoptera : Scarabaeidae) – новый нидикольный вид для фауны Саратовской области // Эверсманния. Энтомологические исследования в России и соседних регионах. Вып. 38. Тула, 2014. С. 42.
8. Сажнев А. С., Халилов Э. С. Материалы к фауне нидицолы жесткокрылых (Insecta : Coleoptera) Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. Вып. 12. Саратов, 2015. С. 151–153.
9. Фасулати К. К. Полевое изучение наземных беспозвоночных. М. : Высш. шк., 1971. 424 с.

УДК 581.93 (470.44)

АНАЛИЗ ФЛОРИСТИЧЕСКОГО СОСТАВА ФИТОЦЕНОЗОВ С УЧАСТИЕМ *HEDYSARUM GRANDIFLORUM* PALL. В ЮЖНОЙ ЧАСТИ ПРИВОЛЖСКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ

М. В. Лаврентьев, В. А. Болдырев

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: mihailavrentev@yandex.ru

В статье приводятся результаты таксономического, биоморфологического и эколого-ценотического анализов фитоценозов с участием *Hedysarum grandiflorum* Pall. в южной части Приволжской возвышенности. Показаны значительное разнообразие и высокая природоохранная значимость этих растительных сообществ.

Ключевые слова: *Hedysarum grandiflorum*, Приволжская возвышенность, таксономический анализ, жизненные формы, эколого-ценотические группы, охраняемые виды растений, коэффициент природоохранной значимости.



Analysis of Floristic Composition of Phytocenoses with Participation of *Hedysarum grandiflorum* Pall. in Southern of the Volga Uplands

M. V. Lavrentiev, V. A. Boldyrev

Results of the taxonomic, biomorphological and coenotic analyzes phytocenoses with participation *Hedysarum grandiflorum* Pall. in the southern of the Volga Uplands are given. Showing considerable diver-



sity and high conservation importance of these plant communities.

Key words: *Hedysarum grandiflorum*, Volga Uplands, taxonomic analysis, life forms, coenotic group, protected plant species, the coefficient of conservation importance.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-100-107

В настоящее время особое значение приобретает выявление особенностей адаптации растений к существующим эколого-ценотическим условиям. Без знаний об особенностях местообитаний невозможно решение таких важных задач, как прогнозирование состояния, восстановление естественных и создание искусственных фитоценозов, особенно для редких и охраняемых видов [1]. В их число входит копеечник крупноцветковый (*Hedysarum grandiflorum* Pall.) – кальцефильный многолетний стержнекорневой каудексовый поликарпик, занесённый в Красные книги Российской Федерации [2] и Саратовской области [3] с категорией 3 и статусом – редкий вид.

Некоторые аспекты, связанные с флористическими особенностями местообитаний копеечника крупноцветкового в районе исследования, изучались ранее [4–7], однако в лите-

ратуре приводится мало сведений о флористических особенностях фитоценозов с участием *H. grandiflorum* не только в Саратовской области, но и в других регионах. Необходимость изучения определялась, кроме того, разнообразием природной среды территории (сложность рельефа, пестрота почв и почвообразующих пород, засушливость климата с известной степенью континентальности, изменчивость погоды от года к году и др.) [8].

Целью данной работы являлась флористическая характеристика фитоценозов с участием копеечника крупноцветкового в южной части Приволжской возвышенности в административных границах Саратовской области. Для достижения поставленной цели необходимо было провести флористический анализ сообществ с участием копеечника крупноцветкового и выявить редкие и охраняемые виды растений в них, занесённые в Красные книги.

Объектами исследования были фитоценозы с участием копеечника крупноцветкового (*Hedysarum grandiflorum*), находящиеся в районе исследования (рис. 1).



Рис. 1. Карта-схема района исследования



Исследование проводилось в полевые сезоны 2007–2014 гг. С рекогносцировочными исследованиями пройдено более 1200 км. Изучено 23 фитоценоза в местообитаниях с различными экологическими условиями, в которых было заложено более 600 учётных площадок, при этом использовались стандартные методики сбора и обработки материала [9–11]. Для определения видов сосудистых растений использовались определители высших растений «Флора СССР» [12], «Флора Европейской части СССР» («Флора Восточной Европы») [13], «Флора средней полосы Европейской части России» [14]. Список латинских названий и синонимов таксонов приведён по сводке названий сосудистых растений С. К. Черепанова [15]. Анализ жизненных форм (биоморф) проводился по системам, разработанным К. Раункиером [16] и И. Г. Серебряковым [17], а анализ ценогических групп (ценогрупп, ценоморф) – по системе, разработанной А. Л. Бельгардом [18] и дополненной М. А. Альбицкой [19]. Для оценки сходства флористического состава фитоценозов рассчитывался коэффициент П. Жаккара [20]. Для учета присутствия в составе фитоценоза видов, занесенных в «Красную книгу Саратовской области» [3], рассчитывался коэффи-

циент природоохранной значимости R [21] по формуле

$$R = r_1^i + r_2^i + r_3^i + r_4^i + r_5^i,$$

где r_1, r_2, r_3, r_4, r_5 – соответствующие коэффициенты значимости по категориям статуса видов; i – число обнаруженных в сообществе редких видов по категориям статуса (табл. 1).

Таблица 1
Балльные значения категорий и статусов по «Красной книге Саратовской области» [3]

Категория и статус вида	Балл
1 (E) – находящиеся под угрозой исчезновения	2.0
2 (V) – уязвимый вид	1.8
3 (R) – редкий вид	1.6
4 (I) – виды с неопределённым статусом	1.4
5 – внесённые в Приложение 3	1.2

Статистическая обработка результатов исследования проводилась общепринятыми методами с применением интегрированной системы «Statistica» версии 6.0 и Microsoft Office Excel 2003.

В изученных фитоценозах выявлено 153 вида сосудистых растений, относящихся к 109 родам и 40 семействам. Число видов в фитоценозах колебалось от 11 до 37 и в среднем равнялось 29 (рис. 2).

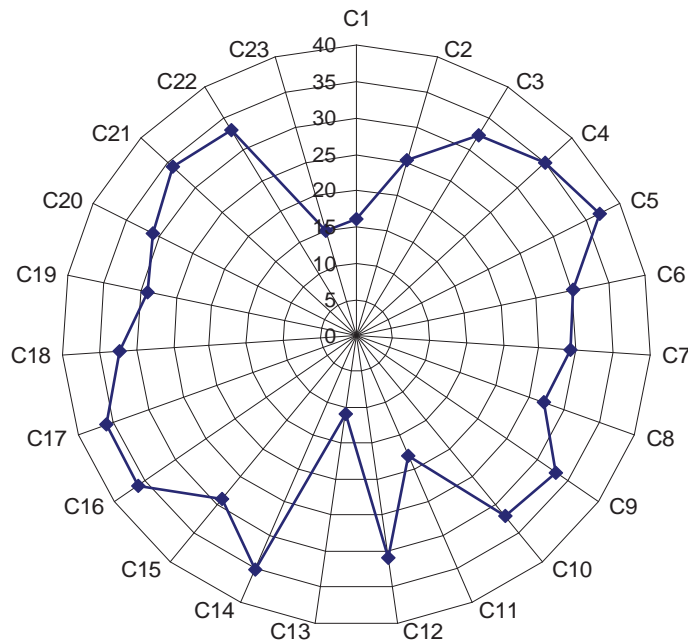


Рис. 2. Соотношение числа видов в фитоценозах

Наибольшая средняя встречаемость в изученных фитоценозах присуща *Hedysarum grandiflorum* (83.1%), *Festuca valesiaca* (65.1), *Euphorbia volgensis* (64.9), *Gypsophila altissima* (58.3), *Pimpinella tragium* (57.7), *Onosma*

volgensis (42.3), *Stipa capillata* (52.2), *Thymus cimicinus* (42.7), *Polygala cretacea* (41.8) и *Stipa pennata* (36.6).

Спектр ведущих семейств в фитоценозах с участием копеечника представлен в табл. 2.



Таблица 2

Спектр ведущих семейств фитоценозов

Семейство	Число родов	Доля от общего числа родов, %	Число видов	Доля от общего числа видов, %
Asteraceae	20	18.35	37	24.17
Poaceae	9	8.26	15	9.80
Fabaceae	7	6.42	13	8.50
Lamiaceae	7	6.42	9	5.88
Rosaceae	6	5.50	7	4.58
Scrophulariaceae	5	4.59	7	4.58
Brassicaceae	5	4.59	6	3.92
Boraginaceae	4	3.67	5	3.27
Caryophyllaceae	3	2.75	5	3.27
Ranunculaceae	5	4.59	5	3.27
Всего	71	65.14	109	71.24
Остальные семейства	38	34.86	44	28.76

Как следует из табл. 2, наиболее богаты видами семейства Asteraceae, Poaceae и Fabaceae. Лидерство этих семейств объясняется влиянием степной и лесной флор на видовой состав сообществ. Кроме того, эти семейства являются одними из лидирующих в составе облигатной кальцефильной флоры Приволжской возвышенности [22].

Типичными представителями семейства Asteraceae в изученных фитоценозах были такие виды, как *Centaurea carbonata*, *Echinops ruthenicus*, *Artemisia salsoloides* и *A. nutans*. Из Poaceae наиболее часто встречались *Festuca valesiaca*, *Stipa capillata*, *Bromus squarrosus*, из Fabaceae, кроме *Hedysarum grandiflorum* – *Astragalus varius* и *A. albicaulis*. Apiaceae и Dipsacaceae насчитывают по четыре вида, Euphorbiaceae – три, Alliaceae, Chenopodiaceae,

Limoniaceae, Orchidaceae, Polygalaceae и Rubiaceae – по два, а остальные семейства (52.5% от общего их числа) по одному. Средняя видовая насыщенность семейств равна 3.86. Лидирующими родами являются *Centaurea*, *Astragalus* и *Artemisia*, в которых 8, 7 и 4 видов соответственно. В 53.59% случаев один род содержит один вид. Средняя видовая насыщенность родов составляет 1.40.

Анализ распределения видов по жизненным формам по системе К. Раункиера [16] показал, что доминирующее положение во всех изученных фитоценозах занимают гемикриптофиты, такие как *Euphorbia volgensis*, *Festuca valesiaca*, *Gypsophila altissima*, *Taraxacum serotinum*, *Polygala cretacea*, *Pimpinella saxifraga*, *Stipa capillata*, что типично для сообществ степной зоны (табл. 3).

Таблица 3

Распределение видов растений по жизненным формам (по системе К. Раункиера)

Жизненная форма	Число видов	Доля от общего числа видов, %
Фанерофиты (Ph)	7	4.57
Хамефиты (Ch)	22	14.38
Гемикриптофиты (Hcr)	102	66.67
Криптофиты (Cr)	11	7.19
Терофиты (Th)	11	7.19
Всего	153	100.00

Второе место в фитоценозах занимают хамефиты, кроме *Hedysarum grandiflorum*, к ним относятся: *Astragalus albicaulis* и *testiculatus*,

Pimpinella tragium, *Helianthemum cretaceum*, *Linum uralense* и др. Одинаковую позицию занимают криптофиты (*Iris pumila*, *Allium strictum*



и *globosum*, *Convolvulus arvensis*) и терофиты (*Euphrasia pectinata*, *Melampyrum argyrocomum* и *cristatum*, *Orphanthella lutea*, *Buglossoides arvensis*). Фанерофиты представлены семью видами (*Acer platanoides*, *Betula pendula*, *Cerasus*

fruticosa, *Chamaecytisus ruthenicus*, *Crataegus* sp., *Pinus sylvestris* и *Rosa* sp.).

Распределение видов растений по жизненным формам (по системе И. Г. Серебрякова [17]) представлено в табл. 4.

Таблица 4

Распределение видов растений по жизненным формам (по системе И. Г. Серебрякова)

Жизненная форма	Число видов	Доля от общего числа видов, %
Дерево	3	1.97
Кустарник	4	2.61
Кустарничек	1	0.65
Полукустарничек	20	13.07
Стержнекорневой травянистый многолетник	45	29.41
Стержнекистекорневой травянистый многолетник	1	0.65
Кистекорневой травянистый многолетник	1	0.65
Короткокорневищный травянистый многолетник	34	22.22
Короткокорневищный надземностолонный травянистый многолетник	1	0.65
Длиннокорневищный травянистый многолетник	10	6.54
Дерновинный травянистый многолетник	1	0.65
Плотнодерновинный травянистый многолетник	6	3.92
Рыхлодерновинный травянистый многолетник	1	0.65
Корнеотпрысковый травянистый многолетник	2	1.32
Луковичный травянистый многолетник	3	1.97
Двулетник	6	3.92
Одно-двулетник	1	0.65
Однолетник	13	8.50
Всего	153	100.00

Из табл. 4 видно, что наибольшее число видов в изученных фитоценозах – травянистые многолетники (68.63%), что типично для степных сообществ района исследования [8]. Большинство из многолетних трав стержнекорневые (*Taraxacum serotinum*, *Polygala cretacea*, *Gypsophila altissima*, *Euphorbia volgensis* и др.), что связано с особенностями грунта и необходимостью прочно в нём закрепляться. На втором месте находятся короткокорневищные травянистые многолетники (*Vincetoxicum albobianum*, *Pulsatilla patens*, *Aster bessarabicus*, *Vupleurum falcatum* и др.). Указанные жизненные формы относятся в основном к Asteraceae. На третьем месте располагаются полукустарнички (*Thymus cimicinus*, *Pimpinella tragium*, *Linum uralense*, *Astragalus testiculatus* и *Asperula exasperata* и др.), а на четвертом – длиннокорневищные травянистые многолетники (*Securigera varia*, *Artemisia nutans*, *Carex supina* и др.). Высокие доли участия однолетников, двулетников и плотнодерновинных многолетников в фитоценозах, вероятно, связаны с высокой степенью нарушенности этих

растительных сообществ. Значительная часть однолетников и двулетников относится к таким семействам, как Asteraceae, Scrophulariaceae, Poaceae и Boraginaceae, а все плотнодерновинные многолетники – к Poaceae.

Во всех изученных фитоценозах доминирующей ценотической группой являются степанты, например, *Euphorbia volgensis*, *Festuca valesiaca*, *Gypsophila altissima*, *Hedysarum grandiflorum*, *Onosma volgensis*, *Polygala cretacea*, *Thymus cimicinus*, *Pimpinella tragium*, *Stipa capillata* (табл. 5).

Высокая доля степантов в исследованных сообществах закономерна, так как, во-первых, район исследования расположен в степной и лесостепной зонах, а во-вторых, именно степанты обладают большим диапазоном экологической толерантности, что позволяет им обитать на карбонатных породах и почвах. На втором месте находятся сиванты, такие как *Pinus sylvestris*, *Polygonatum odoratum*, *Pulsatilla patens*, *Hypopitys monotropa*, *Betula pendula*, *Cephalanthera rubra*, что связано с влиянием соседних лесных со-



Таблица 5

Распределение видов по ценогическим группам (по А. Л. Бельгарду)

Ценогруппа	Число видов	Доля от общего числа видов, %
Степанты (St)	98	64.05
Сильванты (Sil)	14	9.15
Прагнаты (Pr)	12	7.84
Степанты-рудеранты (StRu)	10	6.54
Сильванты-рудеранты (SilRu)	4	2.61
Прагнаты-рудеранты (PrRu)	5	3.27
Рудеранты (Ru)	10	6.54
Всего	153	100.00

обществ. На третьем месте располагаются пратанты (*Thalictrum flavum*, *Sanguisorba officinalis*, *Securigera varia* и др.). Доля рудерантов (*Melilotus albus*, *Tripleurospermum perforatum*, *Erigeron acris* и др.), степантов-рудерантов (*Aster bessarabicus*, *Carlina biebersteinii*, *Nonea pulla* и др.), сильвантов-рудерантов (*Bromus japonicus*, *Clinopodium vulgare*, *Hieracium umbellatum* и др.) и пратантов-рудерантов (*Cichorium intybus*, *Eryngium planum*, *Knautia arvensis* и др.) достаточно высока (18.95%), что свидетельствует о нарушенности многих изученных сообществ.

Значения коэффициента П. Жаккара [20] находятся в диапазоне от 0.02 до 0.59, что указывает на небольшое сходство флористического состава фитоценозов. С удалением сообществ друг от друга общность их видового состава уменьшается.

Кроме копеечника крупноцветкового в фитоценозах найдены и другие редкие и охраняемые виды растений, занесённые в Красные книги Российской Федерации [2] и Саратовской области [3]. Всего было выявлено 26 охраняемых видов, которые встретились во всех изученных сообществах. Наибольшее число охраняемых видов встретилось в шестом фитоценозе, где кроме *Hedysarum grandiflorum*, было обнаружено ещё одиннадцать видов – это *Alyssum lenense*, *Artemisia salsoloides*, *Asperula exasperata*, *Centaurea carbonata*, *Crambe litwinowii*, *Ephedra distachya*, *Helianthemum cretaceum*, *Matthiola fragrans*, *Polygala sibirica*, *Stipa pennata* и *Thymus cimicinus*, а меньше всего охраняемых видов растений отмечено в сообществах 16 и 23 – только копеечник крупноцветковый.

Ниже приводится список выявленных редких видов растений с указанием встречаемости в изученных фитоценозах.

1. *Adonis vernalis*. Категория и статус: 2 (V) – уязвимый вид. Встречаемость 16%.

2. *Alyssum lenense*. Категория и статус: 2 (V). Встречаемость от 4 до 12%.

3. *A. tortuosum*. Категория и статус: 2 (V). Встречаемость от 4 до 8%.

4. *Anemone sylvestris*. Категория и статус: 2 (V). Встречаемость от 8 до 52%.

5. *Artemisia salsoloides*. Категория и статус: 2 (V). Внесён в Красную книгу Российской Федерации [2] с категорией и статусом 3 б – редкий вид. Встречаемость от 36 до 100%.

6. *Asperula exasperata*. Категория и статус: 3 (R) – редкий вид. Встречаемость от 4 до 48%.

7. *Astragalus zingeri*. Категория и статус: 2 (V). Внесён в Красную книгу Российской Федерации [2] с категорией и статусом 2 а – вид, сокращающийся в численности. Встречаемость около 4%.

8. *Centaurea carbonata*. Категория и статус: 3 (R). Встречаемость от 8 до 100%.

9. *Cephalanthera rubra*. Категория и статус: 2 (V). Внесён в Красную книгу Российской Федерации [2] с категорией и статусом 3 б. Встречаемость от 16 до 76%.

10. *Crambe litwinowii*. Категория и статус: 3 (R). Встречаемость 16%.

11. *Dianthus rigidus*. Категория и статус: 3 (R). Встречаемость 16%.

12. *Ephedra distachya*. Категория и статус: 2 (V). Встречаемость от 8 до 20%.

13. *Epipactis atrorubens*. Категория и статус: 3 (R). Встречаемость 4%.

14. *Globularia punctata*. Категория и статус: 2 (V). Внесён в Красную книгу Российской Федерации [2] с категорией и статусом 3 б, в. Встречаемость от 4 до 28%.

15. *Gypsophila volgensis*. Категория и статус: 3 (R). Встречаемость 16%.

16. *Helianthemum cretaceum*. Категория и статус: 3 (R). Встречаемость от 8 до 56%.

17. *Iris pumila*. Категория и статус 2 (V). Внесён в Красную книгу Российской Федерации [2] с категорией и статусом 3 б. Встречаемость от 20 до 68%.

18. *Koeleria sclerophylla*. Категория и статус: 2 (V). Встречаемость от 4 до 24%.



19. *Linum uralense*. Категория и статус: 3 (R). Встречаемость от 8 до 76%.

20. *Matthiola fragrans*. Категория и статус: 2 (V). Внесён в Красную книгу Российской Федерации [2] с категорией и статусом 3 д – редкий вид. Встречаемость от 16 до 88%.

21. *Polygala sibirica*. Категория и статус: 3 (R). Встречаемость от 4 до 16%.

22. *Potentilla vulgarica*. Категория и статус: 1 (E) – вид, находящийся под угрозой исчезновения. Внесён в Красную книгу Российской Федерации [2] с категорией и статусом 1 – вид, находящийся под угрозой исчезновения. Встречаемость 84%.

23. *Pulsatilla patens*. Категория и статус: 2 (V). Встречаемость от 4 до 8%.

24. *Silene hellmannii*. Категория и статус: 2 (V). Внесён в Красную книгу Российской Федерации [2] с категорией и статусом 3 д. Встречаемость от 4 до 16%.

25. *Stipa pennata*. Категория и статус: 2 (V). Внесён в Красную книгу Российской Федерации [2] с категорией и статусом 3 г – редкий вид. Встречаемость от 4 до 100%.

26. *Thymus cimicinus*. Категория и статус: 2 (V). Внесён в Красную книгу Российской Федерации [2] с категорией и статусом 3 а – редкий вид. Встречаемость от 8 до 96%.

Кроме того, в изученных фитоценозах были отмечены девять видов растений из Приложения 3 «Аннотированный перечень таксонов и популяций растений, нуждающихся в особом внимании к их состоянию в природной среде» Красной книги Саратовской области [3]. Ниже приводится список встреченных редких видов растений, внесённых в Приложение 3, с показателями встречаемости.

1. *Ajuga glabra*. Встречаемость около 12%.

2. *Cephalaria uralensis*. Встречаемость от 4 до 24%.

3. *Goniolimon elatum*. Встречаемость 12%.

4. *Hypopitys monotropa*. Встречаемость от 4 до 8%.

5. *Limonium gmelinii*. Встречаемость 8%.

6. *Onosma volgensis*. Встречаемость от 12 до 88%.

7. *Salvia nutans*. Встречаемость от 4 до 28%.

8. *Scabiosa isetensis*. Встречаемость от 8 до 84%.

9. *Senecio schvetzovii*. Встречаемость 4%.

Наибольшими значениями коэффициента природоохранной значимости характеризуются фитоценозы, находящиеся на северо-востоке и юго-западе района исследования, что, скорее всего, связано с присутствием там карбонатных почв и почвообразующих пород (табл. 6).

Таблица 6

Коэффициенты природоохранной значимости изученных сообществ

Сообщество	Коэффициент природоохранной значимости, R	Сообщество	Коэффициент природоохранной значимости, R
C6	54.0	C14	11.8
C7	41.6	C5	11.6
C11	39.6	C1	11.4
C20	32.6	C17	9.9
C2	28.6	C13	8.8
C12	26.2	C22	7.4
C10	24.1	C15	6.7
C9	19.8	C18	6.4
C3	18.0	C21	6.3
C19	17.6	C16	5.6
C4	13.4	C23	5.6
C8	12.1	Среднее	18.2

Наименьшее значение коэффициента природоохранной значимости характерно для фитоценозов 16 и 23, где был выявлен только один вид, занесённый в Красную книгу Саратовской области [3]. В среднем значение коэффициента изученных фитоценозов соответствует высокому уровню природоохранной значимости.

Полученные результаты исследования могут быть полезны при интродукции и охране *H. grandiflorum*.

Список литературы

1. Биоразнообразие и охрана природы в Саратовской области : в 4 кн. Кн. 3. Растительность / В. А. Бол-



- дырев, С. А. Невский, О. Н. Давиденко [и др.]. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. 240 с.
2. Красная книга Российской Федерации (растения и грибы). М.: Т-во науч. изд. КМК, 2008. 855 с.
 3. Красная книга Саратовской области : Грибы. Лишайники. Растения. Животные. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.
 4. Лаврентьев М. В., Степанов М. В. Некоторые особенности биологии и экологии сообщества с участием *Hedysarum grandiflorum* Pall. в НП «Хвалынский» // Научные труды Национального парка «Хвалынский». Вып. 1. Саратов ; Хвалынский : ИЦ «Научная книга», 2009. С. 52–58.
 5. Лаврентьев М. В. Флористическая и экологическая характеристики сообществ с участием *Hedysarum grandiflorum* Pall. в Национальном парке «Хвалынский» // Исследования молодых учёных в биологии и экологии : сб. науч. тр. Вып. 8. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2010. С. 75–79.
 6. Лаврентьев М. В. Степанов М. В. Распространение и флористический состав сообществ с участием *Hedysarum grandiflorum* Pall. в Красноармейском районе Саратовской области // Первые Международные Беккеровские чтения : сб. науч. тр. по материалам конф. : в 2 ч. Волгоград, 2010. Ч. 1. С. 127–129.
 7. Лаврентьев М. В. Флористическая характеристика фитоценозов с участием *Hedysarum grandiflorum* Pall. на территории Национального парка «Хвалынский» // Науч. тр. Нац. парка «Хвалынский». Вып. 6, ч. 1. Саратов ; Хвалынский : ООО «Буква», 2014. С. 19–25.
 8. Учебно-краеведческий атлас Саратовской области / В. В. Аникин, Е. В. Акифьева, А. Н. Афанасьева [и др.]. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2013. 144 с.
 9. Полевая практика по экологической ботанике : учеб. пособие. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1981. 90 с.
 10. Миркин Б. М., Наумова Л. Г. Наука о растительности (история и современное состояние основных концепций). Уфа : Гилем, 1998. 413 с.
 11. Матвеев Н. М. Биоэкологический анализ флоры и растительности (на примере лесостепной и степной зоны) : учеб. пособие. Самара : Изд-во «Самарский университет», 2006. 311 с.
 12. Флора СССР : в 30 т. Т. 1–30. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1934–1964.
 13. Флора европейской части СССР (Флора Восточной Европы) : в 6 т. Т. 1–6. Л. ; М. ; СПб. : Наука, мир и семья, 1974–2004.
 14. Маевский П. Ф. Флора средней полосы европейской части России. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2006. 600 с.
 15. Черепанов С. К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). СПб. : Мир и семья, 1995. 992 с.
 16. Raunkiaer Ch. The life forms of plants and statistical plant geography, being the collected papers of C. Raunkiaer. Oxford : Clarendon Press, 1934. 632 p.
 17. Серебряков И. Г. Экологическая морфология растений : Жизненные формы покрытосеменных и хвойных. М. : Высш. шк., 1962. 378 с.
 18. Бельгард А. Л. Лесная растительность юго-востока УССР. Киев : Изд-во Киев. ун-та, 1950. 264 с.
 19. Альбицкая М. А. Основные закономерности формирования травянистого покрова в искусственных лесах степной зоны УССР // Искусственные леса степной зоны Украины. Харьков : Изд-во Харьков. ун-та, 1960. С. 155–208.
 20. Jaccard P. Étude comparative de la distribution florale dans une portion des Alpes et des Jura // Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 1901. Vol. 37. P. 547–579.
 21. Беднова О. В. Мониторинг биоразнообразия лесных и урбо-экосистем // Мониторинг состояния лесных и городских экосистем. М. : МГУЛ, 2004. С. 39–51.
 22. Радыгина В. И. Кальцефильная флора Среднерусской и Приволжской возвышенностей и некоторые вопросы ее истории : автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 2002. 48 с.

УДК 581.9 574.5 (470.44)

К ВОПРОСУ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ВИДОВ СЕМЕЙСТВА LEMNACEAE И СООБЩЕСТВ С ИХ УЧАСТИЕМ В САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Е. А. Архипова, О. В. Седова, В. А. Болдырев, Е. А. Козырева

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: arhipovaea@mail.ru

В статье приводятся сведения о распространении пяти видов семейства Lemnaceae в Саратовской области на основе материалов гербария СГУ (SARAT) и данных полевых исследований авторов.

Ключевые слова: Lemnaceae, гербарий СГУ (SARAT), Саратовская область, синтаксономическое разнообразие.



To the Question of Distribution of the Lemnaceae's Species and Communities with Their Participation in the Saratov Region

E. A. Arkhipova, O. V. Sedova, V. A. Boldyrev, E. A. Kozyreva

The article presents the materials of the distribution of five species of the Lemnaceae in the Saratov region on the basis of mate-



rials of herbarium SSU (SARAT) and authors' field notes.

Key words: Lemnaceae, Herbarium of SSU (SARAT), Saratov region, syntaxonomic diversity.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-107-110

Рясковые (Lemnaceae) – многолетние водные растения, плавающие на поверхности или в верхних слоях воды. Отрывочные данные о распространении видов семейства Lemnaceae и их сообществ в Саратовской области можно найти в современных публикациях [1–10]. В настоящей работе приводятся сведения, основанные на данных гербария СГУ (SARAT) и собственных полевых исследованиях Волгоградского водохранилища, малых искусственных водоемов (МИВ), озер-старичи р. Медведицы в пределах Саратовской области, проведенных в 2003–2014 гг.

По данным гербария СГУ (SARAT) *Lemna gibba* L. встречалась в 1920-х гг. в пруду в овраге Дудаков в окрестностях Саратова. В последние годы этот вид отмечен только в двух МИВ в составе ассоциаций Lemnetum gibbae-minoris (Петровский район) и Lemno-Potamo rectinatis-Ceratophyllum demersum (Петровский район, там же; Саратов, пос. Елшанка, около памятника на месте первой скважины саратовского газа), где является содоминантом. МИВ характеризуются высокой степенью эвтрофикации и антропогенного загрязнения, илистыми грунтами при глубине воды 10–50 см. Кроме того, *Lemna gibba* изредка встречается в составе фитоценозов озер Анисовской поймы Волгоградского водохранилища (Энгельский район) как сопутствующий вид.

По материалам гербария СГУ (SARAT) для *Lemna minor* L. указываются следующие местонахождения: окр. Саратова; Алгайский р-н: лиман Урусов у с. Варфоломеевка; Аткарский р-н: зарастающая старица у с. Нестеровка; «Танькино озеро» в окр. с/з Красноармеец; озеро у с. Муммовка; старица в окр. с. Новая Осиповка; Базарно-Карабулакский р-н: лужа у родника в Неловском лесничестве; Балашовский р-н: озеро «Рассказань»; Калининский р-н: р. Баланда в окр. г. Калининск; Красноармейский р-н: в речке у с. Мордово; Лысогорский р-н: р. Медведица у р.п. Лысье Горы; Новобурасский р-н: пруд у с. Тепловка; Перелюбский р-н: речка у поселка Богдановка; Петровский р-н: р. Медведица в окр. г. Петровск; старица Медведицы у с. Синенькие; Ртищевский р-н: пруд у с. Макарово; Саратовский р-н: р. Волга у пристани с. Синенькие; в водоемах поймы Хмелевского оврага в окр. с. Колотов Буерак; Татищевский р-н: пруд в окр. с. Ягодная Поляна; Энгельский р-н: болото на Шумейских островах.

Lemna minor отмечена в 40% изученных МИВ. Фитоценозы развиваются в неглубоких, богатых органикой, хорошо прогреваемых прудах с сильно заиленными грунтами при глубине воды 10–80 см. Вид является доминантом и содоминантом ассоциаций: Lemnetum minoris (отмечены в прудах Хвалынского (окр. с. Сосновая Маза), Саратовского (окр. с. Верхний Курдюм), Аткарского (окр. с. Елизаветино) районов и Саратова («Андреевский» 9-я Дачная, пос. Тепличный «Большой пруд», ГПКИО им. М. Горького)), Spirodela-Lemnetum minoris (в прудах Хвалынского (окр. с. Подлесное), Федоровского (окр. с. Плес) и Духовницкого (окр. с. Липовка) районов) и Lemno trisulcae-Spirodela-Lemnetum minoris (в пруду «Андреевский» 9-я Дачная (Саратов)).

Сообщества ассоциации Spirodela – Lemnetum minoris также описаны на озерах-старичах р. Медведицы Лысогорского (окр. р.п. Лысье горы, сел Николаевка, Бутырки, Атаевка) и Новобурасского (окр. с. Жердинка) районов при глубинах от 0,65 до 1,2 м и прозрачности воды 60–70 см на илистых грунтах. Фитоценозы либо почти полностью покрывают поверхность водоема, либо образуют сплошной или разорванный пояс вдоль берегов ближе к зоне надводной растительности. Сообщества ассоциации Lemno trisulcae-Spirodela-Lemnetum minoris отмечены на старичах Лысогорского (окр. с. Бутырки) и Петровского (окр. с. Малые Озерки) районов при глубине 1,5–2,5 м и прозрачности воды до 35 см. Сообщества полидоминантные, двухъярусные. Первый ярус образован *Lemna minor* и *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleid., проективное покрытие (ПП) которых достигает 100%. Второй ярус сформирован *Lemna trisulca* L. Сообщества ассоциации Salvinio natantis-Spirodela polyrhiza-Lemnetum minoris обнаружены в Лысогорском районе в окр. с. Атаевка в озере при глубине 50 см. Фитоценозы имеют вид пятен.

На Волгоградском водохранилище сообщества ассоциации Spirodela-Lemnetum minoris развиваются в неглубоких богатых органикой хорошо прогреваемых старицах или закрытых заливах водохранилища с сильно заиленными грунтами при глубине воды 10–80 (иногда 100) см. Рясковые образуют плотный покров на поверхности воды, в котором могут доминировать как *Lemna minor*, так и *Spirodela polyrhiza*, чаще преобладает последняя. Общее ПП колеблется в пределах 80–100%.

Помимо указанных точек *Lemna minor* совместно со *Spirodela polyrhiza* встречается в составе фитоценозов гелофитной и гидрофитной растительности на озерах в Лысогорском (окр.



с. Шереметьевка, р.п. Лысье горы, с. Небезжино) и Петровском (окр. с. Ивановка) районах.

По материалам гербария СГУ (SARAT) *Lemna trisulca* отмечена в следующих точках: Саратов и его окр.: на Зеленом острове в Бритвенном озере и озере Красново в асс. *Potamogeton perfoliatus*; Алгайский р-н: лиман «Крутой» у с. Варфоломеевка; Аткарский р-н: зарастающая старица у с. Нестеровка; «Танькино озеро» в окр. с/з Красноармеец; пойменное озеро в с/х Нестеровский; старица у с. Новая Осиповка; Балаковский р-н: в реке Сазанлей в окр. г. Балаково; Духовницкий р-н: в мелководье у с. Макарьево; Балашовский р-н: озеро «Рассказань»; старица р. Хопер у с. Свинуха (Лесное); Лысогорский р-н: в р. Карамыш у с. Б. Дмитриевка; водоем в 4 км на восток от с. Старая Бахметьевка; на Белом озере; болотце у дороги к пасеке от с. Калачная Поляна; водоем к северо-востоку от с. Небезжино; Петровский р-н: р. Медведица у г. Петровск; Ртищевский р-н: пойма Хопра – левый берег, лес около Комс. сов. у с. Макарово; пруд у с. Макарово; Татищевский р-н: ручей у ст. Курдюм; Энгельский р-н: болотце в пойме Волги против Саратова; болотце в пойме Волги против Саратова у д/о «Ударник»; озеро в пойме у г. Энгельс.

В МИВ описаны фитоценозы четырех ассоциаций. Сообщества *Lemnetum trisulcae* характерны для неглубоких водоемов с илистыми грунтами, расположенных в Лысогорском районе (поворот на с. Новая Красавка) и Саратове (пруд «Андреевский» на 9-й Дачной). Фитоценозы данной ассоциации также описаны на озерах Лысогорского района (окр. сел Бутырки и Шереметьевка) при глубинах 0,7–1,5 м и прозрачности воды 20–30 см. Ценозы располагаются вдоль берегов водоемов. Фитоценозы *Spirodela-Lemnetum trisulcae* отмечены в Саратове (пруд «Андреевский») при глубине до 70 см. Сообщества *Ceratophyllo demersi-Lemnetum trisulcae* в МИВ Озинского (с. Балаши) и Новоузенского районов занимают как всю площадь водного зеркала, так и образуют пояса вдоль берега водоема. Фитоценозы ассоциации *Potamogeton rectinatus-Lemnetum trisulcae* отмечены в МИВ Озинского района (на р. Бол. Камышлак) на илистых грунтах при глубине 50–130 см.

Сообщества ассоциации *Utriculario vulgaris-Lemnetum trisulcae* отмечены только на озере в Лысогорском районе при глубине 2,0 м на илистых грунтах. Фитоценозы двухъярусные: первый ярус разрежен и образован *Lemna minor* с примесью *Spirodela polyrhiza*, второй сложен доминантами *Lemna trisulca* и *Utricularia vulgaris* L.

На Волгоградском водохранилище сообщества ассоциации *Lemnetum trisulcae* характерны для неглубоких пойменных озер, глухих заливов и проток, богатых органикой с грубодетритными или илистыми грунтами, Чардымской, Красноярской, Анисовской и Квасниковской пойм. Ценозы занимают иногда большие площади при глубинах от нескольких см до 1,0 м. В пойменных озерах *Lemna trisulca* заполняет практически всю или значительную часть толщи воды. На поверхности воды формируется покров из *Lemna minor*, *L. gibba*, *Spirodela polyrhiza*, иногда из *Hydrocharis morsus-ranae* L., *Salvinia natans* (L.) All.

Помимо указанных точек *Lemna trisulca* была отмечена в составе фитоценозов других ассоциаций на озерах в Лысогорском (окр. с. Небезжино), Новобураском (окр. с. Жердинка) и Петровском (окр. сел Ивановка и Малые Озерки) районах.

Сборы *Lemna minuta* Humb., Bonpl. & Kunth (*L. minuscula* Herter, nom. Illegit.) в гербарии СГУ (SARAT) отсутствуют. Фитоценозы ассоциации *Lemnetum minutae* обнаружены в озере-старнице реки Медведицы в окрестностях с. Бутырки к юго-востоку от р.п. Лысье горы. Сообщества монодоминантные.

По данным гербария СГУ (SARAT) *Spirodela polyrhiza* отмечена в точках: Саратов и его окр.: в оз. Красново на Зеленом острове в асс. *Potamogeton perfoliatus*; Аткарский р-н: пойменное озеро у с/х Нестеровский; зарастающий водоем притеррасной поймы р. Медведица в окр. с. Нестеровка; озеро в окр. с. Муммовка; «Танькино озеро» в окр. с/з Красноармеец; Балашовский р-н: озеро «Рассказань»; старица в окр. с. Новая Осиповка; Красноармейский р-н: в речке у с. Мордово; Лысогорский р-н: озеро вблизи ветпункта в окр. р.п. Лысье Горы; водоем у с. Небезжино; Новобураский р-н: рыбообразный пруд у с. Тепловка; Петровский р-н: р. Медведица в окр. г. Петровск; старица Медведицы у с. Синенькие; Ртищевский р-н: пойма Хопра – левый берег, лес около Комс. сов. у с. Макарово; Живое озеро, старица р. Хопер на подсыхающих местах у ст. Подгоренки.

Lemna minor и *Spirodela polyrhiza* чаще всего обитают совместно, что позволяет выделить их единые формации и ассоциации.

Разнообразие синтаксонов, образованных выявленными видами рясковых в Саратовской области, может быть представлено следующим образом:

Формация ряски трехдольной – *Lemneta trisulcae*.



Акц.: 1) Lemnetum trisulcae; 2) Utriculario vulgaris–Lemnetum trisulcae; 3) Spirodelo–Lemnetum trisulcae; 4) Ceratophyllo demersi–Lemnetum trisulcae; 5) Potameto pectinati–Lemnetum trisulcae.

Формация ряски маленькой и многокоренника обыкновенного – Spirodelo polyrhizae – Lemneta minoris.

Акц.: 1) Lemnetum minoris; 2) Spirodelo–Lemnetum minoris; 3) Lemno trisulcae–Spirodelo–Lemnetum minoris; 4) Lemnetum trisulcae–minoris; 5) Salvinio natantis–Spirodelo–Lemnetum minoris; 6) Lemnetum gibbae–minoris.

Формация ряски мелкой – Lemneta minutae. Акц. Lemnetum minutae.

Список литературы

1. Биоразнообразие и охрана природы в Саратовской области : в 4 кн. Кн. 3. Растительность / В. А. Болдырев, С. А. Невский, О. Н. Давиденко [и др.]. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. 240 с.
2. Давиденко О. Н., Давиденко Т. Н., Невский С. А. Дополнение к растительности малых техногенных водоемов города Саратова // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 51–55.
3. Давиденко О. Н., Невский С. А. Редкие сообщества водной макрофитной растительности Саратовского Заволжья и вопросы их охраны // Фиторазнообразие Восточной Европы. 2013. Т. VII, № 2. С. 86–94.
4. Еленевский А. Г., Буланый Ю. И., Радыгина В. И. Конспект флоры Саратовской области. Саратов : ИЦ «Наука», 2008. 232 с.
5. Закурдаева М. В., Бекренева Е. С., Седова О. В., Болдырев В. А. Гидрофильная флора и растительность малых техногенных водоемов города Саратова // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 3. С. 64–71.
6. Закурдаева М. В., Седова О. В., Шишкина Е. С. Флора и растительность малых искусственных водоемов города Саратова // Вестн. КрасГАУ. 2013. Вып. 4 (79). С. 63–69.
7. Седова О. В., Закурдаева М. В., Бекренева Е. С., Волкова В. Д., Архипова Е. А., Лаврентьев М. В. Новые и редкие виды гидрофильной флоры Саратовской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 1. С. 53–56.
8. Седова О. В., Болдырев В. А. Характеристика и синтаксономический состав растительности мелководий Волгоградского водохранилища в пределах Саратовской области // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2007. Т. 9, № 1. С. 217–221.
9. Миронова Л. В., Давиденко О. Н., Невский С. А. Водная растительность острова Чардымский в пределах СОЛ СГУ «Чардым» // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 3. С. 84–87.
10. Шелест В. Д., Болдырев В. А. Флора и растительность реки Медведицы и ее озер стариц // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 3. С. 71–76.

PERSONALIA

УДК 581.5/631.4+929 Коннова

К ЮБИЛЕЮ ДОКТОРА БИОЛОГИЧЕСКИХ НАУК, ПРОФЕССОРА СВЕТЛАНЫ АНАТОЛЬЕВНЫ КОННОВОЙ

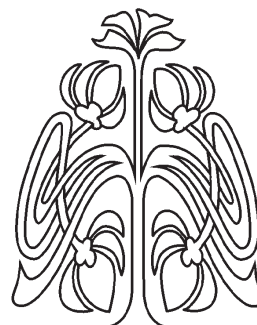


Светлана Анатольевна Коннова (Протасова) родилась 22 февраля 1956 г. в районном центре Перелюб Перелюбского района Саратовской области, где родители – Анатолий Петрович и Нина Ивановна Протасовы – работали после окончания Саратовского зоотехническо-ветеринарного института соответственно главным ветеринарным врачом Перелюбского района и заведующей бактериологической лабораторией.

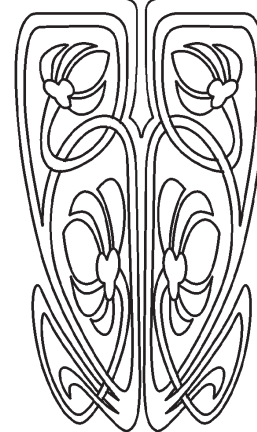
В 1961 г. семья Светланы Анатольевны вернулась в Саратов. Уже в ходе

обучения в средней школе № 21 и далее в химическом классе физико-математической школы № 13 она проявляла большой интерес к химии живого, т.е. к науке на стыке интересов химии и биологии. Светлана Анатольевна по сей день с большой теплотой и благодарностью вспоминает школьных учителей-биологов – Александру Павловну Субботину (СШ № 21) и Фёдора Сергеевича Рамзаева (СШ № 13), прививших любовь к предмету и определивших профессиональный выбор своей ученицы.

В 1973 г. Светлана Анатольевна поступила на биологический факультет Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. Биологический факультет как раньше, так и сейчас отличается дружным коллективом, давними сложившимися традициями привлечения студентов к научной работе на кафедрах, в экспедициях. С. А. Коннова проходила специализацию на кафедре биохимии и биофизики, где под руководством доцента Геннадия Васильевича Мельникова (1937–2011) выполняла дипломную работу, по результатам которой и были подготовлены её первые научные публикации в соавторстве с аспирантом



ПРИЛОЖЕНИЯ





(ныне профессором СГАУ им. Н. И. Вавилова) Л. В. Карпуниной. Своим пониманием сути, сложностей и радостей, которые даёт научная работа, по словам Светланы Анатольевны, она обязана замечательному коллективу кафедры, возглавляемой тогда профессором В. В. Игнатовым. Обстановка на кафедре была очень творческой. Все сотрудники, аспиранты, студенты были увлечены единой темой – исследованиями биохимии золотистого стафилококка – возбудителя тяжёлых заболеваний. Примером для всей научной жизни Светланы Анатольевны стали требовательность к себе, критическое отношение к полученным результатам, отношение к делу и коллегам, ученикам, которые она приобрела в работе со своими учителями – преподавателями кафедры В. В. Игнатовым, Г. В. Мельниковым, С. К. Ступниковой, С. Ю. Балакиревой, В. И. Панасенко и другими сотрудниками кафедры.

В студенческие годы С. А. Коннова активно занималась лыжным спортом, была членом сборной университета по лыжным гонкам. Она считает, что и умение терпеть, и целеустремлённость привили ей замечательные тренеры, братья Константин и Александр Смятские.

По окончании обучения Светлана Анатольевна получила диплом с отличием и по распределению работала младшим научным сотрудником отдела биологически активных веществ Ростовского государственного университета в г. Краснодаре. В начале 80-х С. А. Коннова вернулась в Саратов на родную кафедру и в 1982 г. по конкурсу была избрана на должность ассистента кафедры, где и работала до ноября 1986 г.

Нужно сказать, что начало девяностых – это годы создания в Саратове Научного центра Академии наук СССР. Биологический институт – Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (ИБФРМ) возглавил профессор В. В. Игнатов, а основу кадрового наполнения института составили тогдашние сотрудники, выпускники и аспиранты кафедры биохимии и биофизики, биологического факультета и других факультетов университета.

С. А. Коннова для выполнения научной работы в конце 1986 г. перешла в лабораторию биохимии этого института, где прошла путь от младшего до ведущего научного сотрудника, руководителя группы. В 1993 г. в диссертационном совете РосНИПчи «Микроб» (г. Саратов) С. А. Коннова защитила кандидатскую диссертацию. В 1999 г. С. А. Коннова поступила в докторантуру Саратовского университета, а в

2002 г. вернулась на кафедру биохимии на должность профессора. Светлана Анатольевна в 2003 г. в диссертационном совете Института биохимии имени А. Н. Баха РАН (г. Москва) защитила докторскую диссертацию по специальности 03.00.04 – Биохимия – «Полисахаридсодержащие биополимеры бактерий рода *Azospirillum*: разнообразие химического строения и функций», в 2006 г. решением ВАК РФ ей было присвоено звание профессора по кафедре биохимии и биофизики Саратовского университета.

С 2005 г. С. А. Коннова является заведующей кафедрой биохимии и биофизики Саратовского университета, с 2011 г. исполняет обязанности ответственного за научную работу на биологическом факультете.

Светлана Анатольевна читает лекционные курсы: «Биохимия с основами молекулярной биологии», «Основы гликологии», «Физико-химические методы исследования в приложении к биомолекулам», «Химия биологических систем», «Медицинская биохимия» и др.

Научные интересы С. А. Конновой связаны с изучением полисахаридсодержащих полимеров бактериального и растительного происхождения, молекулярных механизмов растительно-микробных взаимодействий, взаимного влияния метаболитов растений и микроорганизмов, роли гликанов в коммуникации организмов. Исследования выполнялись в тесном сотрудничестве с учёными из ИБФРМ РАН и московскими коллегами из Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН. Научные исследования С. А. Конновой с коллегами выполнялись при поддержке грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 02-04-48224 (2002–2004 гг.), 05-04-48123 (2005–2007 гг.), 08-04-00669 (2008–2010 гг.), 11-04-00533 (2011–2013 гг.), также грантами Президента Российской Федерации «Молодые кандидаты и их научные руководители», грантов Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ на выполнение научных исследований (грант № НШ-1529.2003.4, НШ-6177.2006.4, НШ-3171.2008.4).

Светлана Анатольевна является автором более 200 научных публикаций, соавтором монографии, учебных, учебно-методических и методических пособий.

В 2007 г. С. А. Коннова награждена грамотой Президента Российской академии наук за многолетний труд на благо отечественной науки.

С. А. Коннова уделяет много внимания подготовке специалистов высшей квалификации.



Под ее руководством подготовлены и защищены 8 кандидатских диссертаций. Светлана Анатольевна гордится своими замечательными учениками.

Светлана Анатольевна является членом ученого совета биологического факультета Саратовского университета, членом двух докторских диссертационных советов: Д212.243.05 (при физическом факультете), а также диссертационного совета Д002.146.01 (при ИБФРМ РАН).

С. А. Коннова входит в редакционную коллегию журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия», рецензирует научные статьи в различных российских и зарубежных изданиях, в том числе журналах «Микробиология», «Квантовая электроника», «Plant and Soil», «Journal of the Science of Food and Agriculture» и др.

Неоднократно по приказу Министерства образования и науки РФ она выполняла обязанности председателя государственной аттестационной комиссии в Мордовском государственном университете.

Для С. А. Конновой характерны требовательность к себе и своим ученикам, доброжелательность и скромность. Она пользуется авторитетом и уважением у коллег.

С юбилеем, глубокоуважаемая Светлана Анатольевна! Доброго Вам здоровья и новых творческих успехов!

*Сотрудники деканата биологического факультета
Саратовского национального исследовательского
государственного университета
имени Н. Г. Чернышевского,
коллектив кафедры биохимии и биофизики*



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Алабовский Владимир Владимирович – заведующий кафедрой биохимии Воронежской государственной медицинской академии имени Н. Н. Бурденко, профессор, д-р мед. наук. E-mail: elenav567@gmail.com

Андреев Кирилл Александрович – соискатель кафедры органической и биорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: andreevkachem@yandex.ru

Аникин Василий Викторович – профессор кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Аниськов Александр Андреевич – доцент кафедры органической и биорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: aniskovalvis@gmail.com

Арhipова Екатерина Александровна – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: arhipovaeva@mail.ru

Богачева Елена Васильевна – младший научный сотрудник научно-организационного отдела НИИ медицины труда (г. Москва). E-mail: elenav567@gmail.com

Болдырев Владимир Александрович – заведующий кафедрой ботаники и экологии биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: boldyrevva@info.sgu.ru

Борисова Маргарита Юрьевна – студент Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: vasilkovano@mail.ru

Бурмистрова Наталья Анатольевна – доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: naburmistrova@mail.ru

Василькова Наталья Олеговна – аспирант Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: vasilkovano@mail.ru

Васюков Владимир Михайлович – научный сотрудник лаборатории проблем фиторазнообразия Института экологии Волжского бассейна РАН (г. Тольятти), канд. биол. наук. E-mail: vvasjukov@yandex.ru

Герман Сергей Викторович – младший научный сотрудник лаборатории дистанционно управляемых систем для тераностики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: gsv0709@mail.ru

Горбушина Татьяна Викторовна – старший научный сотрудник Государственного природного заповедника «Приволжская лесостепь», канд. сел.-хоз. наук. E-mail: astrawa@yandex.ru

Егунова Ольга Романовна – аспирант Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: egunova.or@gmail.com

Желобницкая Елена Александровна – аспирант Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: smirnovatd@mail.ru

Захаревич Андрей Михайлович – заведующий лабораторией диагностики наноматериалов и структур Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. физ.-мат. наук. E-mail: lab-15@mail.ru

Захарова Тамара Витальевна – доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: zacharova_tv@mail.ru

Казмирова Ксения Олеговна – студент Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kazimirova-ks@mail.ru

Каренко Валерия Александровна – студент Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kulapinaeg@mail.ru

Касаткин Михаил Юрьевич – доцент кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Кашин Александр Степанович – профессор кафедры генетики биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: kashinas@sgu.ru

Клочкова Ираида Николаева – профессор кафедры органической и биорганической химии Института химии Сара-



товского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: v-klochkov1@yandex.ru

Козырева Елена Алексеевна – аспирант биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kozyreva_e@bk.ru

Косолапова Маргарита Юрьевна – магистр Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: ritakosolapova@yandex.ru

Кривенько Адели Павловна – профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Крицкая Татьяна Алексеевна – аспирант биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kriczkaya.tatyana@mail.ru

Кулапина Елена Григорьевна – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: kulapinaeg@mail.ru

Кулапина Ольга Ивановна – доцент кафедры детских болезней лечебного факультета Саратовского государственного медицинского университета имени В. И. Разумовского, канд. мед. наук. E-mail: olgakulapina@mail.ru

Лаврентьев Михаил Васильевич – инженер кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: mihaillavrentev@yandex.ru

Макушова Галина Николаевна – доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: gmakushova@mail.ru

Маркин Алексей Викторович – инженер отдела наномеханики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: av_markin@mail.ru

Маркина Наталья Евгеньевна – магистр Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: n.e.markina@mail.ru

Муштакова Светлана Петровна – заведующий кафедрой общей и неорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук, профессор. E-mail: mushtakovasp@info.sgu.ru

Новикова Любовь Александровна – профессор кафедры общей биологии и биохимии Пензенского государственного университета, д-р биол. наук. E-mail: la_novikova@mail.ru

Перов Сергей Юрьевич – ведущий научный сотрудник научно-организационного отдела НИИ медицины труда (г. Москва), канд. биол. наук. E-mail: perov1980@mail.ru

Петрова Надежда Андреевна – аспирант биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: nasch-1@yandex.ru

Пожаров Михаил Владимирович – младший научный сотрудник лаборатории общей и неорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: pozharovmv@info

Попов Николай Владимирович – заведующий лабораторией эпизоотологического мониторинга ФКУЗ РосНИПЧИ «Микроб», д-р биол. наук, профессор. E-mail: popov47@mail.ru

Попова Анна Олеговна – биолог УНЦ «Ботанический сад» Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kashinas@sgu.ru

Решетникова Ирина Сергеевна – аспирант Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: irkasar@ya.ru

Сажнев Алексей Сергеевич – старший научный сотрудник лаборатории экологии водных беспозвоночных Института биологии внутренних вод имени И. Д. Папанина РАН (Ярославская область, поселок Борок), канд. биол. наук. E-mail: sazhl@list.ru

Салькова Дарья Владимировна – студент Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: salkova.darya@bk.ru

Санджиев Валерий Бадма-Халгаевич – заведующий зоо-паразитологической лабораторией ФКУЗ «Элистинская противочумная станция», канд. биол. наук. E-mail: pestiskalmykia@yandex.ru

Седова Оксана Владимировна – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: sedova_ov@mail.ru

Селифонова Екатерина Игоревна – старший научный сотрудник отдела наноаналитики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: self-ei@yandex.ru



Смотров Максим Павлович – доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Степанов Сергей Александрович – заведующий кафедрой микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Страпко Андрей Михайлович – магистр биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Тумский Роман Сергеевич – аспирант Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: roma_ronaldinho@rambler.ru

Хабибуллин Владислав Рафаэльевич – студент Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: vladhab1995@gmail.ru

Халилов Эрик Серкалиевич – магистр биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: erik.xalilov@mail.ru

Чернова Римма Кузьминична – начальник отдела наноаналитики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского

государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: chernov-ia@yandex.ru

Чернозубова Екатерина Викторовна – доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: kkapustina@mail.ru

Шилова Ирина Васильевна – ведущий биолог УНЦ «Ботанический сад» Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kashinas@sgu.ru

Штыков Сергей Николаевич – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: shtykovsn@mail.ru

Щекина Мария Павловна – инженер кафедры органической и биоорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: sch.mary@mail.ru

Юрасов Николай Александрович – старший научный сотрудник лаборатории неорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: nik-yurasov@yandex.ru

Яковлев Сергей Альбертович – научный сотрудник лаборатории эпизоотологического мониторинга ФКУЗ «РосНИПЧИ «Микроб», канд. биол. наук. E-mail: rusrapi@microbe.ru



INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alabovskiy Vladimir Vladimirovich – Head of Chair of Biochemistry, Voronezh State Medical Academy, Professor, Doctor of Medical Science. E-mail: elenav567@gmail.com

Andreev Kirill Alexandrovich – Applicant, Chair of Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: andreevkachem@yandex.ru

Anikin Vasilii Viktorovich – Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Aniskov Alexandr Andreevich – Associate Professor, Chair of Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: aniskoalvis@gmail.com

Arhipova Ekaterina Alexandrovna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: arhipovaea@mail.ru

Bogacheva Elena Vasilievna – Junior Researcher, Scientific-Organizational Department, Research Institute of Occupational Health (Moscow). E-mail: elenav567@gmail.com

Boldyrev Vladimir Alexandrovich – Head of Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: boldyrevva@info.sgu.ru

Borisova Margarita Yurievna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: vasilkovano@mail.ru

Burmistrova Natalia Anatolievna – Associate Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: naburmistrova@mail.ru

Chernova Rimma Kuzminichna – Head of Division of Nanoanalytics, Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: chernov-ia@yandex.ru

Chernozubova Ekaterina Viktorovna – Associate Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: kkapustina@mail.ru

Egunova Olga Romanovna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: egunova.or@gmail.com

German Sergey Viktorovich – Junior Researcher, Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University. E-mail: gsv0709@mail.ru

Gorbushina Tatiana Viktorovna – Senior Researcher, State Natural Reserve «Volga steppe», Ph. D. E-mail: astrawa@yandex.ru

Jurasov Nikolay Alexandrovich – Senior Researcher, Laboratory of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: nik-yurasov@yandex.ru

Kasatkin Michail Yurievich – Associate Professor, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Kashin Alexandr Stepanovich – Professor, Chair of Genetics, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: kashinas@sgu.ru

Karenko Valeria Alexandrovna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: kulapinaeg@mail.ru

Kazimirova Ksenia Olegovna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: kazimirova-ks@mail.ru

Khabibullin Vladislav Rafaelevich – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: vladhab1995@gmail.ru

Khalilov Erik Serkalievich – Magister Biological Department, Saratov State University. E-mail: erik.xalilov@mail.ru

Klochkova Iraida Nikolaevna – Professor, Chair of Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: v-klochkov1@yandex.ru

Kosolapova Margarita Yurievna – Magister, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: ritakosolapova@yandex.ru

Kozyreva Elena Alexeevna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: kozyreva_e@bk.ru

Kritskaya Tatiana Alexeevna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: kriczkaya.tatiana@mail.ru

Krivenko Adel Pavlovna – Professor, Chair of Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Kulapina Elena Grigorievna – Professor, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: kulapinaeg@mail.ru

Kulapina Olga Ivanovna – Associate Professor, Chair of Childhood Diseases, Saratov State Medical University, Ph. D. E-mail: olgakulapina@mail.ru

Lavrentiev Michail Vasilievich – Engineer, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University. E-mail: mihaillavrentev@yandex.ru

Markin Aleksey Viktorovich – Engineer, Division of Nanomechanics, Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University, Ph. D. E-mail: av_markin@mail.ru

Markina Natalia Evgenievna – Magister, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: n.e.markina@mail.ru



Makushova Galina Nikolaevna – Associate Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: gmakushova@mail.ru

Mushtakova Svetlana Petrovna – Head of Chair of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: mushtakovasp@info.sgu.ru

Novikova Lyubov Alexandrovna – Professor, Chair of General Biology and Biochemistry, Penza State University, Doctor of Biological Science. E-mail: la_novikova@mail.ru

Perov Sergey Yurievich – Leading Researcher, Scientific-Organizational Department, Research Institute of Occupational Health (Moscow). Ph. D. E-mail: perov1980@mail.ru

Petrova Nadezhda Andreevna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: nasch-1@yandex.ru

Popov Nikolay Vladimirovich – Head of Laboratory of Monitoring Epizootic, Russian Research Antibubon Institute «Microb» (Saratov), Doctor of Biological Science. E-mail: popov47@mail.ru

Popova Anna Olegovna – Biologist, Botanical Garden, Saratov State University. E-mail: kashinas@sgu.ru

Pozharov Michail Vladimirovich – Junior Researcher, Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: pozharovmv@info.sgu.ru

Reshetnikova Irina Sergeevna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: irkasar@ya.ru

Salkova Darya Vladimirovna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: salkova.darya@bk.ru

Sandzhiev Valery Badma-Khalgaevich – Head of Laboratory of Zoo-Parasitology, Antibubon Station (Elista), Ph. D. E-mail: pestis-kalmykia@yandex.ru

Sazhnev Alexey Sergeevich – Senior Researcher, Laboratory of Water Invertebrates Ecology, Institute of Biology of Inland Waters (Yaroslavl Oblast, Borok), Ph. D. E-mail: sazh@list.ru

Schekina Marya Pavlovna – Engineer, Chair of Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: sch.marya@mail.ru

Sedova Oksana Vladimirovna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: sedova_ov@mail.ru

Selifonova Ekaterina Igorevna – Senior Researcher, Division of Nanoanalytics, Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University, Ph. D. E-mail: selif-ei@yandex.ru

Shilova Irina Vasilievna – Leading Biologist, Botanical Garden, Saratov State University. E-mail: kashinas@sgu.ru

Shtykov Sergey Nikolaevich – Professor, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: shtykovsn@mail.ru

Smotrov Maksim Pavlovich – Associate Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Stepanov Sergey Aleksandrovich – Head of Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Strapko Andrey Michailovich – Magister, Biological Department, Saratov State University. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Tumskiy Roman Sergeevich – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: roma_ronaldinho@rambler.ru

Vasilkova Natalia Olegovna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: vasilkovano@mail.ru

Vasjukov Vladimir Michailovich – Researcher, Institute of Ecology of Volga Basin (Toliatty), Ph. D. E-mail: vvasjukov@yandex.ru

Yakovlev Sergey Albertovich – Researcher, Laboratory of Monitoring Epizootic, Russian Research Antibubon Institute «Microb» (Saratov), Ph. D. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Zakharevich Andrey Machailovich – Head of Nanomaterials and Structures Diagnostic Laboratory, Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University, Ph. D. E-mail: lab-15@mail.ru

Zakharova Tamara Vitalievna – Associate Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: zacharova_tv@mail.ru

Zhelobitskaya Elena Alexandrovna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: smirnovatd@mail.ru



Подписка на II полугодие 2016 года

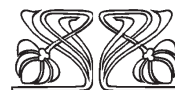
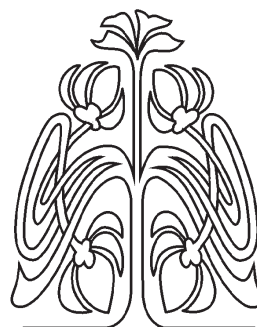
Индекс издания по объединенному каталогу «Пресса России» 36013.

Журнал выходит 4 раза в год.

Цена свободная.

Оформить подписку онлайн можно
в интернет-каталоге «Пресса по подписке» (www.akc.ru).

По всем вопросам обращаться в редакцию журнала:
410012, Саратов, Астраханская, 83;
тел. (845-2) 51-45-49, 52-26-89; факс (845-2) 27-85-29;
e-mail: izvestiya@sgu.ru



ПОДПИСКА

