

ISSN 1816-9775 (Print)
ISSN 2541-8971 (Online)

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия: Химия. Биология. Экология

2024

Том 24

Выпуск 3



IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY
CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY



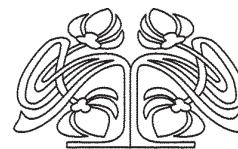
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 3

Продолжение «Известий Императорского Николаевского Университета» 1910–1918, «Ученых записок СГУ» 1923–1962,
«Известий Саратовского университета. Новая серия» 2001–2004



Научный журнал
2024 Том 24

ISSN 1816-9775 (Print)

ISSN 2541-8971 (Online)

Издается с 2005 года

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Никулин А. В., Бурашникова М. М., Василькова Н. О., Кривенько А. П. Электрохимический синтез замещенных 2-амино-4Н-хромен-3-карбонитрилов на основе кросс-сопряженных диеноновых производных циклогексана и малонитрила 240

Мещерякова А. А., Константинова Е. А., Сорокин В. В. Синтез 5-амино-3-арил-1Н-пиразол-4-карбонитрилов на основе гидразинов или бензгидразидов в условиях ультразвуковой активации 249

Тюнина Ю. А., Шалабай С. А., Юрасов Н. А., Штыков С. Н. Влияние цетиламина на спектры поглощения и протолитические свойства люмогаллиона и магнезона ХС 262

Шабунина А. Ю., Русанова Т. Ю. Идентификация цефалоспориновых антибиотиков с использованием ИК-спектроскопии и хемометрических алгоритмов 271

Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Модификация твердофазной полимерной поверхности путём прививки акриловых мономеров 282

Биология

Куянцева Н. Б., Мумбер А. Г., Молчанова Д. А., Веселкин Д. В. Плотность всходов сосны обыкновенной в сосновых лесах под влиянием выбросов Карабашского медеплавильного комбината и лесных пожаров 292

Шевченко С. В., Плугатарь Ю. В. Особенности развития генеративных структур некоторых цветковых растений 302

Епифанов В. С., Пархоменко А. С., Кондратьева А. О., Орлова А. Д., Кашин А. С. Разнообразие форм отгибов листочков околоцветника *Colchicum laetum* L., *C. ancyrense* B. L. Burtт и *C. bulbocodium* var. *versicolor* (Ker Gawl.) K. Perss 315

Хачатуров Э. Г., Коробко В. В., Гребенкина А. А. Адаптивный потенциал твердой пшеницы сортов саратовской селекции в условиях Нижнего Поволжья 321

Экология

Kartavov N. A., Chernyshova O. V., Zaks S. S., Titov S. V. The role of unequilibrium dynamics of the number and genetic structure of populations in interspecific interactions of the russet (*Spermophilus major* Pall.) and the speckled (*Spermophilus suslicus* Güld.) ground squirrels in a wide zone of sympatry [Картавов Н. А., Чернышова О. В., Зак С. С., Титов С. В. Роль неравновесной динамики численности и генетической структуры популяций в межвидовых взаимодействиях большого (*Spermophilus major* Pall.) и крапчатого (*Spermophilus sulicus* Güld.) сусликов в широкой зоне симпатрии] 328

Савенкова М. С., Демьшева А. Д., Плешакова Е. В. Биотестирование меламина с использованием многокомпонентной тест-системы 334

Нющенко Е. А., Соляников В. В. Потенциальный биоклиматический ареал *Ephedra distachya* L. 342

Кондратьев Е. Н., Аникин В. В. Фауна и биотопическое распределение гамазовых клещей (Acari: Mesostigmata), в гнездах береговой ласточки (*Riparia riparia* (Linnaeus, 1758)) на территории Саратовской области 352

Журнал «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия «Химия. Биология. Экология» зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Запись о регистрации СМИ ПИ № ФС77-76649 от 26 августа 2019 г. Учредитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

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 (категория К2, специальности: 1.4.2; 1.4.3; 1.4.4; 1.5.2; 1.5.9; 1.5.12; 1.5.14; 1.5.15).

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

Подписной индекс издания 36013. Подписку на печатные издания можно оформить в интернет-каталоге ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе (ichbe.sgu.ru)

Директор издательства

Бучко Ирина Юрьевна

Редактор

Митенева Елена Анатольевна

Редактор-стилист

Агафонов Андрей Петрович

Верстка

Пермяков Алексей Сергеевич

Технический редактор

Каргин Игорь Анатольевич

Корректор

Трубникова Татьяна Александровна

В оформлении издания использованы работы художника Соколова Дмитрия Валерьевича (13.11.1940–20.11.2023)

Адрес учредителя, издателя

и издательства (редакции):

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Тел.: +7(845-2) 51-29-94, 51-45-49, 52-26-89

E-mail: publ@sgu.ru, izdat@sgu.ru

Подписано в печать 23.09.2024.

Подписано в свет 30.09.2024.

Выход в свет 30.09.2024.

Формат 60 × 84 1/8.

Усл. печ. л. 14,42 (15,5).

Тираж 100 экз. Заказ 104-Т.

Отпечатано в типографии Саратовского университета.

Адрес типографии:

410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2024



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует научные статьи по аналитической химии, органической химии, физической химии, биофизике (биологические науки), ботанике, зоологии, экологии, (по отраслям) (биологические науки), энтомологии.

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

Статья должна быть оформлена строго в соответствии с требованиями журнала и тщательно отредактирована.

Для публикации статьи автору необходимо представить в редакцию следующие материалы и документы:

- текст статьи в электронном виде;
- два экземпляра подписанного Лицензионного договора на право использования научного произведения.

Структура подачи материала:

- на русском языке: индекс УДК, название статьи, имена, отчества и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность, место работы/учебы (структурное подразделение, организация, почтовый адрес), город, страна, e-mail), аннотация, ключевые слова, текст статьи, благодарности и источники финансирования работы (если есть), список литературы;

- на английском языке: название статьи, имена (полностью), отчества и фамилии авторов, сведения об авторах (ORCID, место работы/учебы (организация, почтовый адрес организации), e-mail); аннотация, ключевые слова, благодарности и источники финансирования работы (если есть).

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 150–200 слов;

- 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: <https://www.ichbe.sgu.ru/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 редколлегией, не возвращаются.

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

CONTENTS

Scientific Part

Chemistry

Nikulin A. V., Burashnikova M. M., Vasilkova N. O., Krivenko A. P. Electrochemical synthesis of substituted 2-amino-4H-chromen-3-carbonitriles based on cross-conjugated dienone derivatives of cyclohexane and malononitrile 240

Meshcheryakova A. A., Konstantinova E. A., Sorokin V. V. The synthesis of 5-amino-3-aryl-1H-pyrazole-4-carbonitriles based on hydrazines and benzhydrazides under ultrasonic activation conditions 249

Tyunina Yu. A., Shalabay S. A., Yurasov N. A., Shtykov S. N. The effect of cetylamine on the absorption spectra and protolytic properties of lumogallion and magnezon HS 262

Shabunina A. Yu., Rusanova T. Yu. The identification of cephalosporins antibiotics using IR spectroscopy and chemometric algorithms 271

Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Modification of solid-phase polymeric surface by means of grafting of acrylic monomers 282

Biology

Kuyantseva N. B., Mumber A. G., Molchanova D. A., Veselkin D. V. Density of scots pine seedlings in pine forests under the influence of emissions from the Karabash copper smelter and forest fires 292

Shevchenko S. V., Plugatar Yu. V. Features of development of generative structures of some flowering plants 302

Epifanov V. S., Parkhomenko A. S., Kondratieva A. O., Orlova A. D., Kashin A. S. The variety of shapes perianth leaflet of *Colchicum laetum* L., *C. ancyrense* B. L. Burt and *C. bulbocodium* var. *versicolor* (Ker Gawl.) K. Perss 315

Hachaturov E. G., Korobko V. V., Grebenkina A. A. The adaptive potential of durum wheat varieties of Saratov breeding in the conditions of the Lower Volga region 321

Ecology

Kartavov N. A., Chernyshova O. V., Zaks S. S., Titov S. V. The role of unequilibrium dynamics of the number and genetic structure of populations in interspecific interactions of the russet (*Spermophilus major* Pall.) and the speckled (*Spermophilus suslicus* Güld.) ground squirrels in a wide zone of sympatry 328

Savenkova M. S., Demysheva A. D., Pleshakova E. V. Biotesting of melamine using a multi-component test system 334

Nyushchenko E. A., Solyannikov V. V. Potential bioclimatic range of *Ephedra distachya* L. 342

Kondratev E. N., Anikin V. V. Fauna and biotope distribution of mites (Acari: Mesostigmata) from nest of the sand martin (*Riparia riparia* (Linnaeus, 1758)) in the territory of the Saratov oblast 352



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

Главный редактор

Горячева Ирина Юрьевна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

Коннова Светлана Анатольевна, доктор биологических 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)

Берберова Надежда Титовна, доктор химических наук, профессор (Астрахань, Россия)

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

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАЕН (Самара, Россия)

Горбунов Олег Григорьевич, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Москва, Россия)

Гулий Ольга Ивановна, доктор биологических наук, профессор, ведущий научный сотрудник (Саратов, Россия)

Дубатовол Владимир Викторович, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Новосибирск, Россия)

Дыкман Лев Абрамович, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Саратов, Россия)

Егорова Алевтина Юрьевна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия),

Ерошенко Галина Александровна, доктор биологических наук, старший научный сотрудник (Саратов, Россия)

Захаров Владимир Михайлович, доктор биологических наук, профессор, член-корреспондент РАН (Москва, Россия)

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

Кулагин Алексей Юрьевич, доктор биологических наук, профессор, заслуженный деятель науки Республики Башкортостан, академик РАЕН (Уфа, Россия)

Кулиш Елена Ивановна, доктор химических наук, доцент (Уфа, Россия)

Ларионова Дарья Анатольевна, кандидат химических наук (Гент, Бельгия)

Максимов Георгий Владимирович, доктор биологических наук, профессор (Москва, Россия)

Мисра Прадумна Кумар, PhD (Бхопал, Индия)

Монахова Юлия Борисовна, доктор химических наук (Аахен, Германия)

Мостовский Михаил Борисович, доктор биологических наук (Тель-Авив, Израиль; Питермарицбург, ЮАР)

Опарин Михаил Львович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Позднякова Наталия Николаевна, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Саратов, Россия)

Ревин Виктор Васильевич, доктор биологических наук, профессор (Саранск, Россия)

Шанцер Иван Алексеевич, доктор биологических наук, главный научный сотрудник (Москва, Россия)

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

Шихалиев Хидмет Сафарович, доктор химических наук, профессор (Воронеж, Россия)

Штыков Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАЕН (Саратов, Россия)

Щеголев Сергей Юрьевич, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия),

Юдакова Ольга Ивановна, доктор биологических наук, доцент (Саратов, Россия)

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
"IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY.
CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY"**

Editor-in-Chief – Irina Yu. Goryacheva (Saratov, Russia)

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

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

Members of the Editorial Board:

Vasilii V. Anikin (Saratov, Russia)

Nadezhda T. Berberova (Astrakhan, Russia)

Vladimir A. Bogatyrev (Saratov, Russia)

Ivan K. Garkushin (Samara, Russia)

Oleg G. Gorbunov (Moscow, Russia)

Olga I. Guliy (Saratov, Russia)

Vladimir V. Dubatolov (Novosibirsk, Russia)

Lev A. Dykman (Saratov, Russia)

Alevtina Yu. Egorova (Saratov, Russia)

Galina A. Eroshenko (Saratov, Russia)

Alexandr S. Kashin (Saratov, Russia)

Alexey Yu. Kulagin (Ufa, Russia)

Elena I. Kulish (Ufa, Russia)

Dariya A. Larionova (Ghent, Belgium)

Georgy V. Maksimov (Moscow, Russia)

Pradyumna Kumar Mishra (Bhopal, India)

Yuliya B. Monakhova (Aachen, Germany)

Mikhail B. Mostovski (Tel Aviv, Israel;

Pietermaritzburg, South African Republic)

Michail L. Oparin (Saratov, Russia)

Natalia N. Pozdnyakova (Saratov, Russia)

Viktor V. Revin (Saransk, Russia)

Ivan A. Shanzer (Moscow, Russia)

Anna B. Shipovskaya (Saratov, Russia)

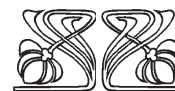
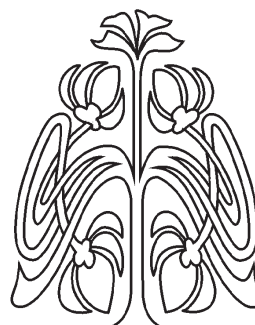
Khidmet S. Shikhaliev (Voronezh, Russia)

Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)

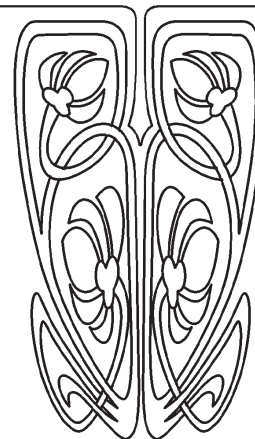
Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)

Olga I. Yudakova (Saratov, Russia)

Vladimir M. Zakharov (Moscow, Russia)

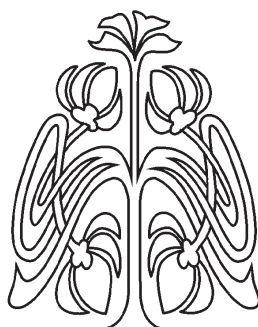


**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**

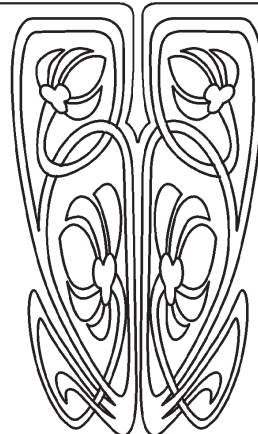




ХИМИЯ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 240–248
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 240–248
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-240-248>

EDN: BBSFUK

Научная статья
УДК 544.653.1:547.816

Электрохимический синтез замещенных 2-амино-4Н-хромен-3-карбонитрилов на основе кросс-сопряженных диеноновых производных циклогексана и малонитрила

А. В. Никулин✉, М. М. Бурашникова, Н. О. Василькова, А. П. Кривенько

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Никулин Александр Владиславович, аспирант Института химии, aleksander.ni2013@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2123-4960>

Бурашникова Марина Михайловна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии, burashnikova_mm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>

Василькова Наталья Олеговна, кандидат химических наук, доцент кафедры органической и биоорганической химии, vasilkovano@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9437-0704>

Кривенько Аделъ Павловна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической и биоорганической химии, krivenko@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3277-4556>

Аннотация. Актуальность исследований в области химии соединений ряда 2-аминохромен(пиран)-3-карбонитрила обусловлена их практической значимостью и многочисленными возможностями трансформации. За последние два десятилетия наблюдается динамическое развитие электрохимического синтеза соединений данного ряда, что определяется возможностью исключения дорогих или токсичных реагентов, проведением реакций при обычных температурах и давлении в электролизерах достаточно простой конструкции и другими достоинствами. Основываясь на эффективности и экологичности этого метода, нами впервые осуществлен синтез 2-аминотетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрилов на основе доступных кросс-сопряженных диеноновых производных циклогексанового ряда и малонитрила в условиях электролиза (платиновый катод, графитовый анод, KBr – электролит, 80% EtOH). Контроль за ходом реакции и электрохимическим поведением всех компонентов проводился с использованием циклической вольтамперометрии. Анализ вольтамперограмм позволил установить прямую активацию метиленовой компоненты на катоде с образованием аниона $\text{CH}(\text{CN})_2$. Сравнение электрохимического синтеза хроменкарбонитрилов с химическим указывает на значительное преимущество электросинтеза за счет исключения токсичного органического катализатора, сокращения времени реакций с хорошими выходами продуктов, а также возможности мониторинга реакций с помощью циклической вольтамперометрии и дисперсности продуктов.

Ключевые слова: электрохимический синтез, циклическая вольтамперометрия, диарил(гетарил)метиленциклогексаноны, малонитрил, 2-аминохромен-3-карбонитрилы, конденсация



Для цитирования: Никулин А. В., Бурашникова М. М., Василькова Н. О., Кривенько А. П. Электрохимический синтез замещенных 2-амино-4Н-хромен-3-карбонитрилов на основе кросс-сопряженных диеноновых производных циклогексана и малононитрила // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 240–248. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-240-248>, EDN: BBSFUK

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Electrochemical synthesis of substituted 2-amino-4H-chromen-3-carbonitriles based on cross-conjugated dienone derivatives of cyclohexane and malononitrile

A. V. Nikulin ✉, M. M. Burashnikova, N. O. Vasilkova, A. P. Krivenko

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Alexandr V. Nikulin, aleksander.ni2013@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2123-4960>

Marina M. Burashnikova, burashnikova_mm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>

Natalya O. Vasilkova, vasilkovano@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9437-0704>

Adel P. Krivenko, krivenko@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3277-4556>

Abstract. The relevance of research in the field of chemistry of compounds of a number of 2-aminochromen(pyrans)-3-carbonitrile is due to their practical significance and numerous transformation possibilities. Over the past two decades, there has been a dynamic development of the electrochemical synthesis of compounds of this series, which is determined by the possibility of eliminating expensive or toxic reagents, conducting reactions at normal temperatures and pressure in electrolyzers of a fairly simple design and other advantages. Based on the efficiency and environmental friendliness of this method, we have for the first time synthesized 2-aminotetrahydro-4H-chromene-3-carbonitriles based on available cross-conjugated dienone derivatives of cyclohexane series and malononitrile under electrolysis conditions (platinum cathode, graphite anode, KBr electrolyte, 80% EtOH). The control over the course of the reaction and the electrochemical behavior of all components has been carried out using cyclic voltammetry. The analysis of the voltammograms made it possible to establish the direct activation of the methylene component at the cathode with the formation of the anion $^-\text{CH}(\text{CN})_2$. A comparison of the electrochemical synthesis of chromencarbonitriles with the chemical one indicates a significant advantage of electrosynthesis due to the exclusion of a toxic organic catalyst, reduction of reaction time with good yields of products, as well as the possibility of monitoring reactions using cyclic voltammetry, dispersion of products.

Keywords: electrochemical synthesis, cyclic voltammetry, diaryl(getaryl)methylidene cyclohexanone, malononitrile, 2-aminochromen-3-carbonitriles, condensation

For citation: Nikulin A. V., Burashnikova M. M., Vasilkova N. O., Krivenko A. P. Electrochemical synthesis of substituted 2-amino-4H-chromen-3-carbonitriles based on cross-conjugated dienone derivatives of cyclohexane and malononitrile. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 240–248 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-240-248>, EDN: BBSFUK

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

За последние два десятилетия накопилось обширное количество публикаций, посвященных исследованию химии 2-амино-4Н-хромен(пиран)-3-карбонитрилов, что обусловлено наличием у соединений этого ряда практически полезных свойств: биологическая активность [1–7], использование в качестве фотоактивных материалов, электрохимических сенсоров [8, 9], молекулярных платформ для построения сложных полициклических гетеросистем [7, 10]. Широкое разнообразие методик синтеза близких по строению 2-аминохромен(пиран)-3-карбонитрилов (полизамещенных, аннелированных с различным типом сочленения колец, спироциклических) основано на использовании двух-, мультикомпонентных реакций с участием малононитрила, карбонильных соединений, гидроксифенолов, аминирующих агентов [11].

Помимо органических (пиперидин, триэтиламин, пиперазин) и неорганических (NaOH, KOH, K_2CO_3) основных катализаторов эффективными оказались гетерогенные катализаторы (наночастицы, магнитные нанокомпозиты, углеродные материалы) [12–17]. В электрохимическом синтезе движущей силой является электрический ток, что позволяет отнести этот способ к методологии «зеленой химии» [18–23].

Ранее нами были получены 4,8-С-замещенные 2-амино-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрилы на основе диарил(гетарил)метиленциклогексанонов симметричного и несимметричного строения и малононитрила в условиях основного катализа (триэтиламин) [24]. Отсутствие литературных сведений об использовании диенонов циклогексанового ряда для получения хроменкарбонитрилов в условиях электролиза предопределило постановку настоящей работы.



Материалы и методы

Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Elementar Vario Micro cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). ИК-спектры сняты на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H (400 МГц) и ^{13}C (100 МГц) регистрировались на спектрометре Varian 400 (Varian, США) внутренний стандарт – ТМС. Контроль за ходом реакций осуществлялся методом ТСХ на пластинках Alugram® Sul G UV254 (Marcherey-Nagel GmbH & Co. KG, Германия), элюент гексан–этилацетат–хлороформ (2:2:1). Вольтамперограммы регистрировались с помощью потенциостата-гальваностата IPC-Pro (Вольта) при использовании трехэлектродной ячейки, рабочий электрод – платиновая пластина ($S = 0.575 \text{ см}^2$), вспомогательный электрод – графит ГМЗ (ТУ 48-20-86-81; $S = 16,15 \text{ см}^2$), электрод сравнения – хлорсеребряный (Ag/AgCl) электрод. СЭМ фотографии получены на микроскопе MIRA\LMU (Чешская республика) при напряжении 30 кВ и проводящем токе 400 pA. Перед проведением микроскопических исследований на образцы напыляли слой золота толщиной 5 нм на установке K450X Carbon Coater.

2,6-Дибензилиденциклогексанон (**1a**) получен по методике [25], 2-бензилиден-6-(пиридин-3-илметилен)циклогексанон (**1b**), 2-бензилиден-6-(3-нитробензилиден)циклогексанон (**1c**), 2-бензилиден-6-(4-метоксибензилиден)циклогексанон (**1d**) – по методике [26].

2-Амино-4-арил(гетарил)-8-арил(гетарил)метилен-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрилы (2a-g)

1.5 ммоль соответствующего халкона растворяли при нагревании в 45 мл этанола, добавляли 0.11 г (1.5 ммоль) малонитрила, 0.5 г (4.2 ммоль) KBr в 10 мл дистиллированной воды. Смесь подвергали электролизу в неразделенной ячейке с магнитной мешалкой, Pt-катодом и графитовым анодом при комнатной температуре и постоянной плотности тока 15.7 mA/cm^2 . По завершению реакции (мониторинг по ТСХ и вольтамперограммам, противоелектрод – Ag/AgCl) выпавшие кристаллы отфильтровывали, сушили на воздухе.

(E)-2-Амино-4-фенил-8-бензилиден-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (2a)

Выход 0,36 г (70 %). Бесцветные кристаллы, т. пл. 228–230°C. Спектральные данные идентичны, приведенным в работе [24].

(E)-2-Амино-8-бензилиден-4-(3-пиридил)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (2b), (E)-2-амино-8-(3-пиридилметилен)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (2c).

Суммарный выход 0,27 г (72 %). Бесцветные кристаллы, т. пл. 232–235 °С. ИК спектр ν , cm^{-1} : 3367, 3292 (NH_2), 3027 (CH sp^2), 2944, 2916, 2869, 2830 ($\text{CH}_2 \text{ sp}^3$), 2189 (CN), 1675, 1650, 1609, 1594, 1580 (C = C сопр. + пиридин. цикл), 1269 (C-O-C). ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 1.49–1.70 (м., H^5), 1.90–2.05 (м. H^7), 2.54–2.77 (м., H^6), 4.01 (с., H^4), 4.60 (с., NH_2), 6.89 (с., =C-H), 7.24–7.64 (м., Ar) – для соединения **2b**; 1.49–1.70 (м., H^5), 1.90–2.05 (м. H^7), 2.54–2.77 (м., H^6), 3.97 (с., H^4), 4.53 (с., NH_2), 6.81 (с., =C-H), 7.24–7.64 (м., Ar) – для соединения **2c**. ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (CDCl_3): 22.14 (C^6), 27.01 (C^7), 27.45 (C^5), 41.32 (C^4), 59.52 (C^3), 113.97 (CN), 118.81 (=C-H), 126.96–159.24 (Ar + Csp^2 хроменового цикла) – для соединения **2b**; 22.14 (C^6), 26.97 (C^7), 27.42 (C^5), 43.62 (C^4), 60.74 (C^3), 116.57 (CN), 123.27 (=C-H), 126.96–159.24 (Ar + Csp^2 хроменового цикла) – для соединения **2c**. Найдено, %: C 76,80; H 5,50; N 12,87. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 77,42; H 5,57; N 12,32.

(E)-2-Амино-8-бензилиден-4-(3-нитрофенил)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (2d), (E)-2-амино-8-(3-нитрофенилметилен)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (2e)

Суммарный выход 0,46 г (79 %). Кристаллы желтого цвета, т. пл. 205–208 °С. Спектральные данные идентичны, приведенным в работе [24].

(E)-2-Амино-8-(4-метоксибензилиден)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (2f), (E)-2-амино-8-бензилиден-4-(4-метоксифенил)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (2g).

Суммарный выход 0,34 г (60 %). Кристаллы желтого цвета, т. пл. 198–199 °С. Спектральные данные идентичны, приведенным в работе [24].

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе представлены новые данные по электрохимическому синтезу 2-аминохромен-3-карбонитрилов. В качестве субстратов использованы 2,6-дибензилиденциклогексанон (**1a**) и несимметричные халконы **1b-d**, содержащие бензилиденовый фрагмент при варьировании второго терминального заместителя (3-нитробензилиден, 3-пиридилметилен, 4-метоксибензилиден) (рис. 1). Синтез прово-



дился гальваностатическим способом в ячейке с неразделенным катодным и анодным пространством при перемешивании (магнитная мешалка) и температуре раствора 45°C. Катодом служила платиновая спираль, анодом – графитовая пластина, в качестве растворителя использовался водно-спиртовой раствор (80 об.% этилового спирта), в который добавлялся KBr для повы-

шения электропроводности. При этом получены аминокроменкарбонитрилы **2a** и региоизомеры **2b-2g** в практически равных соотношениях с суммарными выходами 60–80%, физические константы и спектральные характеристики которых (ЯМР ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC) полностью совпали с ранее описанными [24]. Соединения **2b**, **2c** получены впервые.

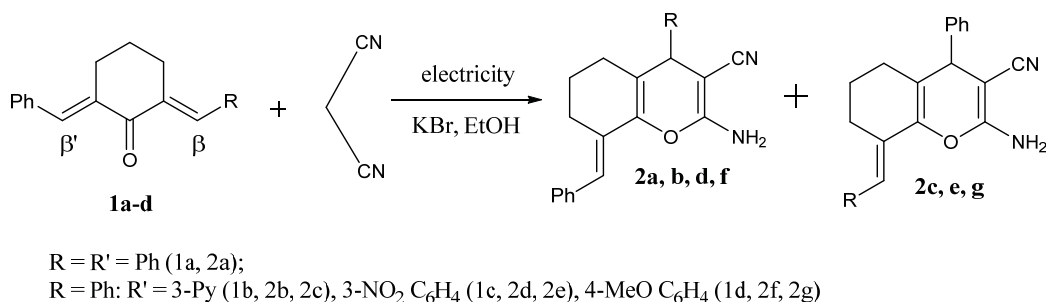


Рис. 1. Схема образования 2-аминохромен-3-карбонитрилов 2a-g
Fig. 1. Scheme of formation of 2-amino chromene-3-carbonitriles 2a-g

Контроль за ходом реакций и электрохимическим поведением всех компонентов проводился с использованием циклической хроновольтамперометрии. На примере хромена **2a** при варь-

ровании условий (плотность тока, времени реакции и температуры) установлено, что наиболее высокий выход (70%) наблюдался при плотности тока 15.7 мА/см² и температуре 45°C (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Влияние условий электролиза на выходы 2-амино-8-бензилиден-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрила (2a)
Effect of electrolysis conditions on the yield of 2-amino-8-benzylidene-4-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile (2a)

| i , мА/см ² / i , mA/cm ² | Время, мин / Time, min | T, °C | Выход, % / Yield, % |
|---|------------------------|-----------|---------------------|
| 7 | 17 | 45 | 40 |
| 9 | 17 | 45 | 42 |
| 11 | 23 | 45 | 54 |
| 13 | 12 | 45 | 60 |
| 16 | 16 | 45 | 70 |
| 16 | 60 | 45 | – |
| 16 | 38 | 60 | – |
| 24 | 255 | 45 | – |

Электрохимическое поведение реагентов и продуктов электролиза изучено с использованием циклической вольтамперометрии (потенциостат-гальваностат ИРС-Pro). В водно-спиртовом растворе KBr и малонитрила на обратном ходе циклической вольтамперометрической кривой наблюдался пик восстановления (пик 1) в области потенциала 0.09 В (рис. 2), свидетельствующий о прямой активации на

катоде метиленовой компоненты с образованием аниона малонитрила, что исключает образование последнего через возможного предшественника – этилат-аниона, что обсуждалось в литературе [19, 22].

Отсутствие скачков тока на кривых вольтамперограмм халкона **1a** и продукта **2a** свидетельствует об отсутствии передачи электронов с их участием.

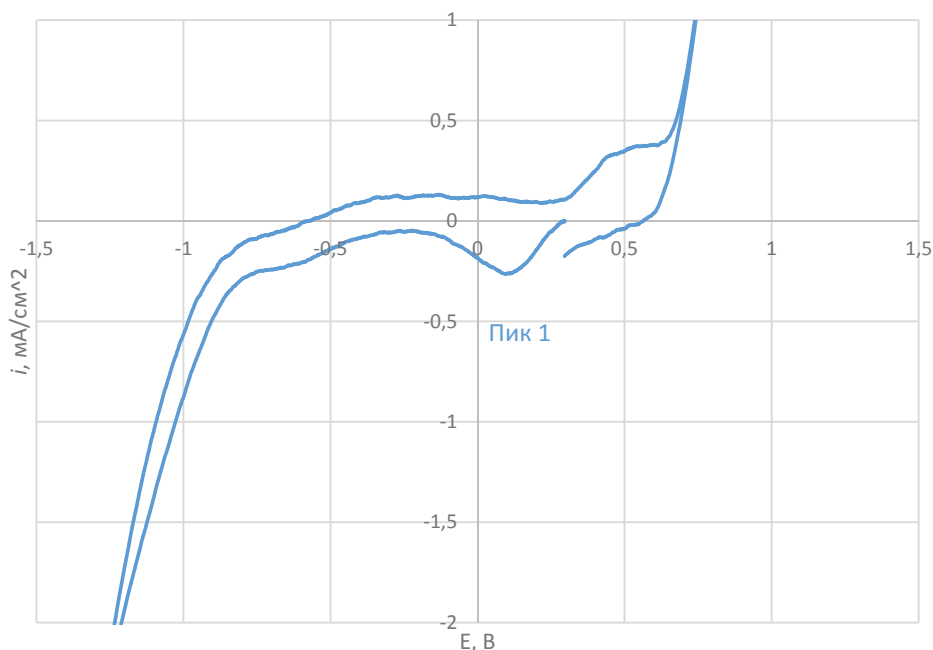


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма водно-спиртового раствора KBr и малонитрила. Скорость сканирования потенциала 10 мВ/с

Fig. 2. Cyclic voltammogram of an aqueous alcohol solution of KBr and malonitrile. The scanning speed of the potential is 10 mV/s

Завершение реакции определялось по исчезновению на кривой вольтамперограммы скачка тока, характеризующего анион малонитрила. Таким образом, метод циклической вольтамперометрии позволяет, наряду с традиционным ТСХ-мониторингом, контролировать ход реакции.

Следует отметить различную морфологию продуктов, полученных различными методами. Так, аминокроменкарбонитрил **2a**, синтезированный в классическом варианте, после перекристаллизации представляет собой визуально наблюдаемые переплетающиеся игольчатые кристаллы, а в условиях электролиза имеет вид мелкодисперсного порошка. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) последнего констатирует образование цилиндрических наночастиц в размерном диапазоне 29–59 нм (рис. 3), чему способствует электрическое диспергирование и может иметь значение в прикладном аспекте [23].

На основе полученных экспериментальных данных и литературных аналогий [27] вероятную схему образования хроменкарбонитрилов можно представить через первоначальную электрогенерацию на катоде аниона малонитрила, конденсацию Михаэля, внутримолекулярную О-циклизацию и имин-енаминную таутомерию (рис. 4).

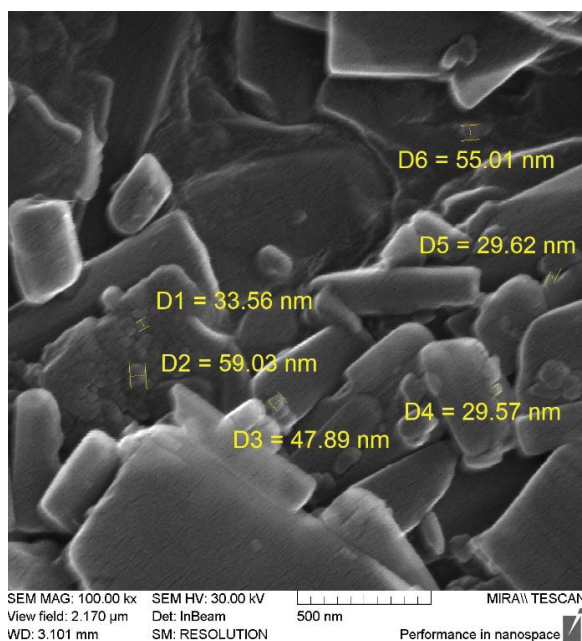


Рис. 3. СЭМ-снимок 2-амино-8-бензилиден-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрила (**2a**)

Fig. 3. SEM image of 2-amino-8-benzylidene-4-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile (**2a**)

В табл. 2 приведены время реакций, выходы, соотношение региоизомеров 2-аминохроменкарбонитрилов **2a-2g** при электрохимическом и химическом синтезе.

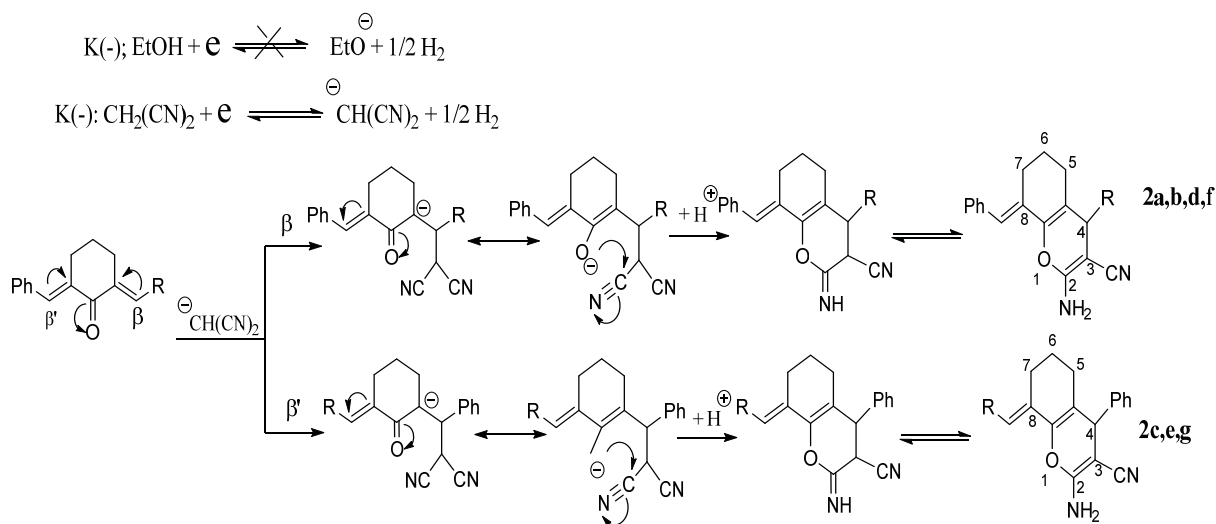


Рис. 4. Схема образования аминокроменкарбонитрилов 2а-г
 Fig. 4. Scheme of formation of aminochromencarbonitriles 2a-g

Таблица 2 / Table 2

Выходы 2-аминохромен-3-карбонитрилов 2а-2г в условиях электрохимического и химического синтеза
Yields of 2-aminochromene-3-carbonitriles 2a-2g under conditions of electrochemical and chemical synthesis

| № соединений / No. compound | Химический синтез / Chemical synthesis | | | Электролиз / Electrolysis | | |
|--------------------------------|--|------------------------|---|------------------------------|------------------------|---|
| | Время, мин / Time, min | Выход, % / Yield, % | Соотношение региоизомеров / Ratio of regioisomers | Время, мин / Time, min | Выход, % / Yield, % | Соотношение региоизомеров / Ratio of regioisomers |
| 2a | 170 | 76 | – | 16 | 70 | – |
| 2b, 2c | 50 | 83 | 1,1 : 1 | 21 | 72 | 1,1 : 1 |
| 2d, 2e | 120 | 86 | 1,1 : 1 | 16 | 79 | 1,1 : 1 |
| 2f, 2g | 180 | 71 | 1 : 1.5 | 38 | 60 | 1 : 1.4 |

Электрохимический синтез по сравнению с химическим оказался более эффективным и перспективным из-за значительного сокращения времени реакций с соизмеримыми выходами продуктов, исключения токсичного катализатора, возможности мониторинга в реальном времени с помощью циклической вольтамперометрии и высокой дисперсности продукта.

Список литературы

1. *Khafagy M. M., Ashraf H. F. Abd E.-W., Eid F. A., El-Agrody A. M.* Synthesis of halogen derivatives of benzo[h]chromene and benzo[a]anthracene with promising antimicrobial activities // *Farmako*. 2002. Vol. 57, № 9. P. 715–722. [https://doi.org/10.1016/S0014-827X\(02\)01263-6](https://doi.org/10.1016/S0014-827X(02)01263-6)
2. *Hawas U. W., Al-Omar M. A., Amr A.E.-G.E., Hamtam A.E.-F.G.* Anticancer activity of some new synthesized tetrahydroquinoline and tetrahydrochromene carbonitrile derivatives // *Am. J. Appl. Sci.* 2011. Vol. 8, № 10. P. 945–952. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2011.945.952>
3. *Bayomi S. M., El-Kashef H. A., El-Ashmawy M. B.* Synthesis and biological evaluation of new curcumin analogues as antioxidant and antitumor agents: Molecular modeling study // *Med. Chem. Res.* 2013. Vol. 22, № 3. P. 1147–1162. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.07.014>
4. *Доценко В. В., Халатян К. В., Русских А. А., Варзиева Е. А., Крамарева Д. А., Василин В. К., Аксенов Н. А., Аксенова И. В.* Синтез и свойства 2-амино-4-арил-6-гексил-7-гидрокси-4h-хромен-3-карбонитрилов // *Журн. общ. химии*. 2023. Т. 93, № 1. С. 31–42. <https://doi.org/10.31857/S0044460X23010043>
5. *Abdelrazek F. M., Metz P., Kataeva O., Jäger A., El-Mahrouky S. F.* Synthesis of halogen derivatives of benzo[h]chromene and benzo[a]anthracene with promising antimicrobial activities // *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 2007. Vol. 340, № 10. P. 543–548. [https://doi.org/10.1016/s0014-827x\(02\)01263-6](https://doi.org/10.1016/s0014-827x(02)01263-6)



6. *El-Subbagh H. I., Abu-Zaid S. M., Mahran M. A., Badria F. A., Al-Obaid A. M.* Synthesis and biological evaluation of certain alpha,beta-unsaturated ketones and their corresponding fused pyridines as antiviral and cytotoxic agents // *J. Med. Chem.* 2000. Vol. 43, № 15. P. 2915–2921. <https://doi.org/10.1021/jm000038m>
7. *Youssef M. S. K., Abeed A. A. O., El-Emary T. I.* Synthesis and evaluation of chromene-based compounds containing pyrazole moiety as antimicrobial agents // *Heterocycl. Commun. Walter de Gruyter GmbH.* 2017. Vol. 23, № 1. P. 55–64. <https://doi.org/10.1515/hc-2016-0136>
8. *Irfan A., Pannipara M., Al-Sehemi A. G., Mumtaz M. W., Assiri M. A., Chaudhry A. R., Muhammad S.* Exploring the effect of electron withdrawing groups on optoelectronic properties of pyrazole derivatives as efficient donor and acceptor materials for photovoltaic devices // *Z. Phys. Chem.* 2019. Vol. 233, № 11. P. 1–20. <https://doi.org/10.1515/zpch-2018-1166>
9. *Taei M., Salavati H., Banitaba S. H., Shahidi L.* A novel hydrazine electrochemical sensor based on gold nanoparticles decorated redox-active 2-amino-4H-chromene-3-carbonitrile // *Sens. J.* 2017. Vol. 17, № 22. P. 7325–7331. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2017.2754281>
10. *Litvinov Y. M., Shestopalov A. M.* Convenient selective synthesis of pyrano[2,3-d]pyrimidines // *Russ. Chem. Bull.* 2008. Vol. 57, № 10. P. 2223–2226. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0308-0>
11. *Кривенько А. П., Василькова Н. О., Никулин А. В., Сорокин В. В.* Методология «зеленой» химии в синтезе замещенных 2-аминопиран(пиридин)-3-карбонитрилов // *Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология.* 2022. Т. 65, № 9. С. 13–19. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226509.6526>
12. *Maleki B., Baghayeri M., Abadi S. A. J., Tayebee R., Khojastehnezhad A.* Ultrasound promoted facile one pot synthesis of highly substituted pyran derivatives catalyzed by silica-coated magnetic NiFe₂O₄ nanoparticle-supported H₁₄[NaP₅W₃₀O₁₁₀] under mild conditions // *RSC Advances.* 2016. Vol. 6, № 99. P. 96644–96661. <https://doi.org/10.1039/C6RA20895A>
13. *Moghaddas M., Davoodnia A.* Atom-economy click synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyrans using carbon-based solid acid as a novel, highly efficient and reusable heterogeneous catalyst // *Res. Chem. Intermed.* 2015. Vol. 41. P. 4373–4386. <https://doi.org/10.1007/s11164-014-1536-6>
14. *Maleki B., Ashrafi S. S.* Nano α-Al₂O₃ supported ammonium dihydrogen phosphate (NH₄H₂PO₄/Al₂O₃): Preparation, characterization and its application as a novel and heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran and pyrano[2,3-c]pyrazole derivatives // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 42873–42891. <https://doi.org/10.1039/C4RA07813F>
15. *Maleki B., Eshghi H., Barghamadi M., Nasiri N., Khojastehnezhad A., Ashrafi S. S., Pourshiani O.* Silica-coated magnetic NiFe₂O₄ nanoparticles-supported H₃PW₁₂O₄₀; synthesis, preparation, and application as an efficient, magnetic, green catalyst for one-pot synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran and pyrano[2,3-c]pyrazole derivatives // *Res. Chem. Intermed.* 2016. Vol. 42. P. 3071–3093. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2198-8>
16. *Maleki B., Nasiri N., Tayebee R., Khojastehnezhad A., Akhlaghi H. A.* Green synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyrans, pyrano[2,3-c]pyrazoles and spiro[indoline-3,4'-pyrano[2,3-c]pyrazoles catalyzed by nano-structured diphosphate in water // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 79128–79134. <https://doi.org/10.1039/C6RA15800E>
17. *Zhou J.-F.* One-step synthesis of pyridine and 4H-pyran derivatives from bisarylidene cyclohexanone and malononitrile under microwave irradiation // *Synth. Com.* 2003. Vol. 33, № 1. P. 99–103. <https://doi.org/10.1081/SCC-120015564>
18. *Makarem S., Mohammadi A. A., Fakhari A. R.* A multi-component electro-organic synthesis of 2-amino-4H-chromenes // *Tetrah. Let.* 2008. Vol. 49. P. 7194–7196. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.10.006>
19. *Upadhyay A., Singh V. K., Dubey R., Kumar N., Sharma L. K.* Electrocatalytic one pot synthesis of medically relevant 4H-benzo[g]chromene and pyrano[2,3-g]chromene scaffold via multicomponent-domino approach // *Tetrah. Let.* 2017. Vol. 58. P. 4323–4327. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.09.048>
20. *Makarem S.* Three-component electrosynthesis of spirooxindole-pyran derivatives through a simple and efficient method // *J. Het. Chem.* 2020. Vol. 57, № 4. P. 1599–1604. <https://doi.org/10.1002/jhet.3885>
21. *Fotouhi L., Heravi M. M., Fatehi A., Bakhtiari K.* Electrogenated base-promoted synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives // *Tetrah. Let.* 2007. Vol. 48. P. 5379–5381. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.06.035>
22. *Kefayati H., Valizadeh M., Islamnezhad A.* Green electrosynthesis of pyrano [2,3-d] pyrimidinones at room temperature // *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2014. Vol. 6, № 1. P. 80–90. eLIBRARY ID: 22044887
23. *Taheri M., Mirza B., Zeeb M.* Electrosynthesis of nano-sized pyran and chromene derivatives by one-pot reaction between cyclic-1,3-diketons, malononitrile/ethyl cyanoacetate, and isatins // *J. Nanostr. Chem.* 2018. Vol. 8. P. 421–429. <https://doi.org/10.1007/s40097-018-0282-5>
24. *Никулин А. В., Мещерякова А. А., Скляр А. Е., Василькова Н. О., Сорокин В. В., Кривенько А. П.* Анирование пиримидинового, пиридинового цикла к замещенным 4H-хроменкам // *Журн орг. химии.* 2021. Т. 57, № 10. С. 1466–1473. <https://doi.org/10.31857/S051474922110013X>
25. *Ajani O. O., Ituen R. I., Falomo A.* Facile Synthesis and characterization of substituted pyrimidin-2(1H)-ones and their chalcone precursors // *Pak. J. Sci. Ind. Res.* 2011. Vol. 54, № 2. P. 59–67. <http://dx.doi.org/10.52763/PJSIR.PHYS.SCI.54.2011.59.67>
26. *Das U., Doroudi A., Das S., Bandy B., Balzarini J., Clercq E. D., Dimmock J. R. E.* E-2-Benzylidene-6-(nitrobenzylidene)cyclohexanones: Syntheses, cytotoxicity and an examination of some of their electronic, steric, and hydrophobic properties // *Bioorg. Med. Chem.* 2008. Vol. 16, № 11. P. 6261–6268. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2008.04.029>



27. Karimi-Jaberi Z., Pooladian B. A facile synthesis of new 2-amino-4H-pyran-3-carbonitriles by a one-pot reaction of α, α' -bis(arylidene) cycloalkanones and malononitrile in the presence of K_2CO_3 // *Scien. W. J.* 2011. P. 1–5. <https://doi.org/10.1100/2012/208796>

References

1. Khafagy M. M., Ashraf H. F. Abd E.-W., Eid F. A., El-Agrody A. M. Synthesis of halogen derivatives of benzo[h]chromene and benzo[a]anthracene with promising antimicrobial activities. *Farmako*, 2002, vol. 57, no. 9, pp. 715–722. [https://doi.org/10.1016/S0014-827X\(02\)01263-6](https://doi.org/10.1016/S0014-827X(02)01263-6)
2. Hawas U. W., Al-Omar M. A., Amr A. E.-G. E., Hammam A. E.-F. G. Anticancer activity of some new synthesized tetrahydroquinoline and tetrahydrochromene carbonitrile derivatives. *Am. J. Appl. Sci.*, 2011, vol. 8, no. 10, pp. 945–952. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2011.945.952>
3. Bayomi S. M., El-Kashef H. A., El-Ashmawy M. B. Synthesis and biological evaluation of new curcumin analogues as antioxidant and antitumor agents: Molecular modeling study. *Med. Chem. Res.*, 2013, vol. 22, no. 3, pp. 1147–1162. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.07.014>
4. Dotsenko V. V., Khalatyan K. V., Russkikh A. A., Varzieva E. A., Kramareva D. A., Vasilin V. K., Ak-senov N. A., Ak-senova I. V. Synthesis and some properties of 2-amino-4-aryl-6-hexyl-7-hydroxy-4H-chromene-3-carbonitriles. *Russian Journal of General Chemistry*, 2023, vol. 93, no. 1, pp. 31–42. <https://doi.org/10.31857/S0044460X23010043>
5. Abdelrazek F. M., Metz P., Kataeva O., Jäger A., El-Mahrouky S. F. Synthesis of halogen derivatives of benzo[h]chromene and benzo[a]anthracene with promising antimicrobial activities. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 2007, vol. 340, no. 10, pp. 543–548. [https://doi.org/10.1016/s0014-827x\(02\)01263-6](https://doi.org/10.1016/s0014-827x(02)01263-6)
6. El-Subbagh H. I., Abu-Zaid S. M., Mahran M. A., Badria F. A., Al-Obaid A. M. Synthesis and biological evaluation of certain alpha,beta-unsaturated ketones and their corresponding fused pyridines as antiviral and cytotoxic agents. *J. Med. Chem.*, 2000, vol. 43, no. 15, pp. 2915–2921. <https://doi.org/10.1021/jm000038m>
7. Youssef M. S. K., Abeed A. A. O., El-Emary T. I. Synthesis and evaluation of chromene-based compounds containing pyrazole moiety as antimicrobial agents. *Heterocycl. Commun. Walter de Gruyter GmbH*, 2017, vol. 23, no. 1, pp. 55–64. <https://doi.org/10.1515/hc-2016-0136>
8. Irfan A., Pannipara M., Al-Sehemi A. G., Mumtaz M. W., Assiri M. A., Chaudhry A. R., Muhammad S. Exploring the effect of electron withdrawing groups on optoelectronic properties of pyrazole derivatives as efficient donor and acceptor materials for photovoltaic devices. *Z. Phys. Chem.*, 2019, vol. 233, no. 11, pp. 1–20. <https://doi.org/10.1515/zpch-2018-1166>
9. Taei M., Salavati H., Banitaba S.H., Shahidi L. A novel hydrazine electrochemical sensor based on gold nanoparticles decorated redox-active 2-amino-4H-chromene-3-carbonitrile. *Sens. J.*, 2017, vol. 17, no. 22, pp. 7325–7331. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2017.2754281>
10. Litvinov Y. M., Shestopalov A. M. Convenient selective synthesis of pyrano[2,3-d]pyrimidines. *Russ. Chem. Bull.*, 2008, vol. 57, no. 10, pp. 2223–2226. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0308-0>
11. Krivenko A. P., Vasilkova N. O., Nikulin A. V., Sorokin V. V. Methodology of «green» chemistry in the synthesis of substituted 2-aminopyranes(pyridine)-3-carbonitriles. *Chem. Chem. Tech.*, 2022, vol. 65, no. 9, pp. 13–19. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226509.6526>
12. Maleki B., Baghayeri M., Abadi S. A. J., Tayeb R., Khojastehnezhad A. Ultrasound promoted facile one pot synthesis of highly substituted pyran derivatives catalyzed by silica-coated magnetic $NiFe_2O_4$ nanoparticle-supported $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ under mild conditions. *RSC Advances*, 2016, vol. 6, no. 99, pp. 96644–96661. <https://doi.org/10.1039/C6RA20895A>
13. Moghaddas M., Davoodnia A. Atom-economy click synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyrans using carbon-based solid acid as a novel, highly efficient and reusable heterogeneous catalyst. *Res. Chem. Intermed.*, 2015, vol. 41, pp. 4373–4386. <https://doi.org/10.1007/s11164-014-1536-6>
14. Maleki B., Ashrafi S. S. Nano $\alpha-Al_2O_3$ supported ammonium dihydrogen phosphate ($NH_4H_2PO_4/Al_2O_3$): Preparation, characterization and its application as a novel and heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran and pyrano[2,3-c]pyrazole derivatives. *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, pp. 42873–42891. <https://doi.org/10.1039/C4RA07813F>
15. Maleki B., Eshghi H., Barghamadi M., Nasiri N., Khojastehnezhad A., Ashrafi S. S., Pourshiani O. Silica-coated magnetic $NiFe_2O_4$ nanoparticles-supported $H_3PW_{12}O_{40}$; synthesis, preparation, and application as an efficient, magnetic, green catalyst for one-pot synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran and pyrano[2,3-c]pyrazole derivatives. *Res. Chem. Intermed.*, 2016, vol. 42, pp. 3071–3093. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2198-8>
16. Maleki B., Nasiri N., Tayeb R., Khojastehnezhad A., Akhlaghi H. A. Green synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyrans, pyrano[2,3-c]pyrazoles and spiro[indoline-3,4'-pyrano[2,3-c]pyrazoles catalyzed by nano-structured diphosphate in water. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, pp. 79128–79134. <https://doi.org/10.1039/C6RA15800E>
17. Zhou J.-F. One-step synthesis of pyridine and 4H-pyran derivatives from bisarylidencyclohexanone and malononitrile under microwave irradiation. *Synth. Com.*, 2003, vol. 33, no. 1, pp. 99–103. <https://doi.org/10.1081/SCC-120015564>
18. Makarem S., Mohammadi A. A., Fakhari A. R. A multi-component electro-organic synthesis of 2-amino-4H-chromenes. *Tetrah. Let.*, 2008, vol. 49, pp. 7194–7196. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.10.006>
19. Upadhyay A., Singh V. K., Dubey R., Kumar N., Sharma L. K. Electrocatalytic one pot synthesis of



- medicinally relevant 4H-benzo[g]chromene and pyrano[2,3-g]chromene scaffold via multicomponent-domino approach. *Tetrah. Let.*, 2017, vol. 58, pp. 4323–4327. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.09.048>
20. Makarem S. Three-component electrocyclic synthesis of spirooxindole-pyran derivatives through a simple and efficient method. *J. Het. Chem.*, 2020, vol. 57, no. 4, pp. 1599–1604. <https://doi.org/10.1002/jhet.3885>
21. Fotouhi L., Heravi M. M., Fatehi A., Bakhtiari K. Electro-generated base-promoted synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives. *Tetrah. Let.*, 2007, vol. 48, pp. 5379–5381. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.06.035>
22. Kefayati H., Valizadeh M., Islamnezhad A. Green electrocyclic synthesis of pyrano [2,3-d] pyrimidinones at room temperature. *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 2014, vol. 6, no. 1, pp. 80–90. eLIBRARY ID: 22044887
23. Taheri M., Mirza B., Zeeb M. Electrosynthesis of nano-sized pyran and chromene derivatives by one-pot reaction between cyclic-1,3-diketones, malononitrile/ethyl cyanoacetate, and isatins. *J. Nanostr. Chem.*, 2018, vol. 8, pp. 421–429. <https://doi.org/10.1007/s40097-018-0282-5>
24. Nikulin A. V., Meshcheryakova A. A., Sklyar A. E., Vasilkova N. O., Sorokin V. V., Krivenko A. P. Fusion of pyrimidine and pyridine rings to substituted 4h-chromenes. *J. Org. Chem.*, 2021, vol. 57, no. 10, pp. 1650–1655. <https://doi.org/10.1134/S1070428021100134>
25. Ajani O. O., Ituen R. I., Falomo A. Facile synthesis and characterization of substituted pyrimidin-2(1H)-ones and their chalcone precursors. *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, 2011, vol. 54, no. 2, pp. 59–67. <http://dx.doi.org/10.52763/PJSIR.PHYS.SCI.54.2011.59.67>
26. Das U., Doroudi A., Das S., Bandy B., Balzarini J., Clercq E. D., Dimmock J. R. E,E-2-Benzylidene-6-(nitrobenzylidene)cyclohexanones: Syntheses, cytotoxicity and an examination of some of their electronic, steric, and hydrophobic properties. *Bioorg. Med. Chem.*, 2008, vol. 16, no. 11, pp. 6261–6268. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2008.04.029>
27. Karimi-Jaberi Z., Pooladian B. A Facile synthesis of new 2-amino-4H-pyran-3-carbonitriles by a one-pot reaction of α,α' -Bis(arylidene) cycloalkanones and malononitrile in the presence of K_2CO_3 . *Scien. W. J.*, 2011, pp. 1–5. <https://doi.org/10.1100/2012/208796>

Поступила в редакцию: 12.04.2024; одобрена после рецензирования 22.04.2024; принята к публикации 26.04.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 12.04.2024; approved after reviewing 22.04.2024; accepted for publication 26.04.2024; published 30.09.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 249–261
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 249–261
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-249-261>, EDN: COCSYS

Научная статья
УДК 547.772.1

Синтез 5-амино-3-арил-1Н-пиразол-4-карбонитрилов на основе гидразинов или бензгидразидов в условиях ультразвуковой активации



А. А. Мещерякова¹✉, Е. А. Константинова^{1,2}, В. В. Сорокин¹

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук, Россия, 410049, г. Саратов, проспект Энтузиастов, д. 13

Мещерякова Анна Аркадьевна, аспирант Института химии, meshcheryakova321@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8039-1106>

Константинова Екатерина Андреевна, ¹магистрант Института химии, ²инженер лаборатории иммунохимии, kate-uliana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1579-3077>

Сорокин Виталий Викторович, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биоорганической химии, sorokinvv@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5861-3307>

Аннотация. Пиразолы, содержащие amino- и карбонитрильные группы, обладают широким спектром биологической активности, включая противомикробную, противовоспалительную, противоопухолевую, антиоксидантную, используются для создания пестицидов и красителей, а также являются синтонами для получения различных полигетероциклических соединений. Новые потенциально биологически активные 5-амино-3-арил-1Н-пиразол-4-карбонитрилы, содержащие фармакофорные заместители, получены в трёхкомпонентных реакциях конденсации динитрила малоновой кислоты с замещёнными ароматическими альдегидами и бензгидразидами или гидразинами. Рассмотрены границы применимости в подобных превращениях гидразинов и гидразидов, среди которых есть слабые нуклеофилы. Описанные целевые соединения были синтезированы с использованием подхода «зеленой химии» — в условиях ультразвуковой активации в воде или смеси воды с изопропиловым спиртом с добавлением триэтиламина в качестве основного катализатора. Продемонстрирована применимость данного экологичного, экономного и эффективного подхода для синтеза как незамещённых при гетероатомах азота (7, 8), так и N-арил- (4, 6) либо N-ароилзамещённых (1–3) пиразол-4-карбонитрилов. В реакции 3-нитробензгидразида с 4-бензилокси-3-метоксибензальдегидом и динитрилом малоновой кислоты вместе с пиразол-4-карбонитрилом (2) выделяется основание Шиффа (2') как побочный продукт. Постадийными синтезами показано, что первоначальной реакцией трёхкомпонентного взаимодействия может быть либо кротоновая конденсация, либо образование основания Шиффа. В любом случае при последующей гетероциклизации образуются неустойчивые замещённые пиразолины, которые в условиях синтеза ароматизуются под действием кислорода воздуха до целевых пиразолов. Состав и строение продуктов подтверждены данными элементного анализа, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии, гетероядерных корреляций HSQC, HMBC.

Ключевые слова: пиразол-4-карбонитрилы, зелёная химия, ультразвуковая активация, ЯМР ¹H, ИК-спектроскопия

Для цитирования: Мещерякова А. А., Константинова Е. А., Сорокин В. В. Синтез 5-амино-3-арил-1Н-пиразол-4-карбонитрилов на основе гидразинов или бензгидразидов в условиях ультразвуковой активации // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 249–261. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-249-261>, EDN: COCSYS
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

The synthesis of 5-amino-3-aryl-1H-pyrazole-4-carbonitriles based on hydrazines and benzhydrazides under ultrasonic activation conditions

А. А. Meshcheryakova¹✉, Е. А. Konstantinova^{1,2}, V. V. Sorokin¹

¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Sciences, 13 Entuziastov Ave., Saratov 410049, Russia

Anna A. Meshcheryakova, meshcheryakova321@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8039-1106>

Ekaterina A. Konstantinova, kate-uliana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1579-3077>

Vitaliy V. Sorokin, sorokinvv@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5861-3307>

© Мещерякова А. А., Константинова Е. А., Сорокин В. В., 2024



Abstract. Pyrazoles containing amino and carbonitrile groups have a wide range of biological activities, including antimicrobial, anti-inflammatory, antitumor, antioxidant, and are used to create pesticides and dyes. Also, these compounds are synthons for the preparation of various polyheterocyclic compounds. New potentially biologically active 5-amino-3-aryl-1H-pyrazole-4-carbonitriles containing pharmacophoric substituents have been obtained via three-component condensation reactions of malonic dinitrile with substituted aromatic aldehydes and benzhydrazides or hydrazines. This work considers the limits of applicability of hydrazines and hydrazides as weak nucleophiles in similar processes. The described target compounds have been synthesized using the «green chemistry» approach under ultrasonic activation in water or a mixture of water and isopropyl alcohol in the presence of triethylamine as base catalyst. The applicability of this environmentally friendly, economical and efficient approach for the synthesis of nitrogen-unsubstituted (**7**, **8**) and N-aryl- (**4**, **6**) or N-aryl-substituted (**1–3**) pyrazole-4-carbonitriles has been demonstrated. The target pyrazole-4-carbonitrile (**2**) is formed and Schiff base (**2'**) is released as a by-product in the reaction of the weak binucleophile 3-nitrobenzhydrazide with 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde and malonic dinitrile. Step-by-step syntheses have shown that the initial reaction of a three-component interaction can be either croton condensation or the formation of a Schiff base. In any case, during subsequent heterocyclization, unstable substituted pyrazolines are formed, which aromatize to the target pyrazoles in the presence of atmospheric oxygen under synthesis conditions. The composition and structure of the products have been confirmed by elemental analysis, NMR ^1H , ^{13}C spectroscopy, HSQC, and HMBC heteronuclear correlations.

Keywords: pyrazole-4-carbonitrile, green chemistry, ultrasound activation, NMR ^1H , IR spectroscopy

For citation: Meshcheryakova A. A., Konstantinova E. A., Sorokin V. V. The synthesis of 5-amino-3-aryl-1H-pyrazole-4-carbonitriles based on hydrazines and benzhydrazides under ultrasonic activation conditions. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 249–261 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-249-261>, EDN: COCSYS

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Замещённые пиразолы и их производные, содержащие amino- и карбонитрильные группы, обладают широким спектром биологической активности, включая противомикробную, противовоспалительную, противоопухолевую, антиоксидантную, гербецидную, а также представляют интерес для синтеза на их основе различных конденсированных полигетероциклических систем [1–4].

Ранее мы синтезировали новые системы спиропиразолинового ряда на основе гидразидов нитроаренов либо изоникотиновой кислоты [5, 6]. В настоящей работе рассмотрены границы применимости гидразинов и гидразидов (как слабых нуклеофилов) и ароматических альдегидов в трёхкомпонентных реакциях. Синтез подобных 5-амино-3-фенилзамещённых пиразолов описан в работах [7–19]. Предложенная нами методика отличается от известных одним или несколькими из следующих качеств: одностадийность, экологичность, доступность исходных соединений, лучшие выходы, меньшее время синтеза, отсутствие сложной подготовки катализатора.

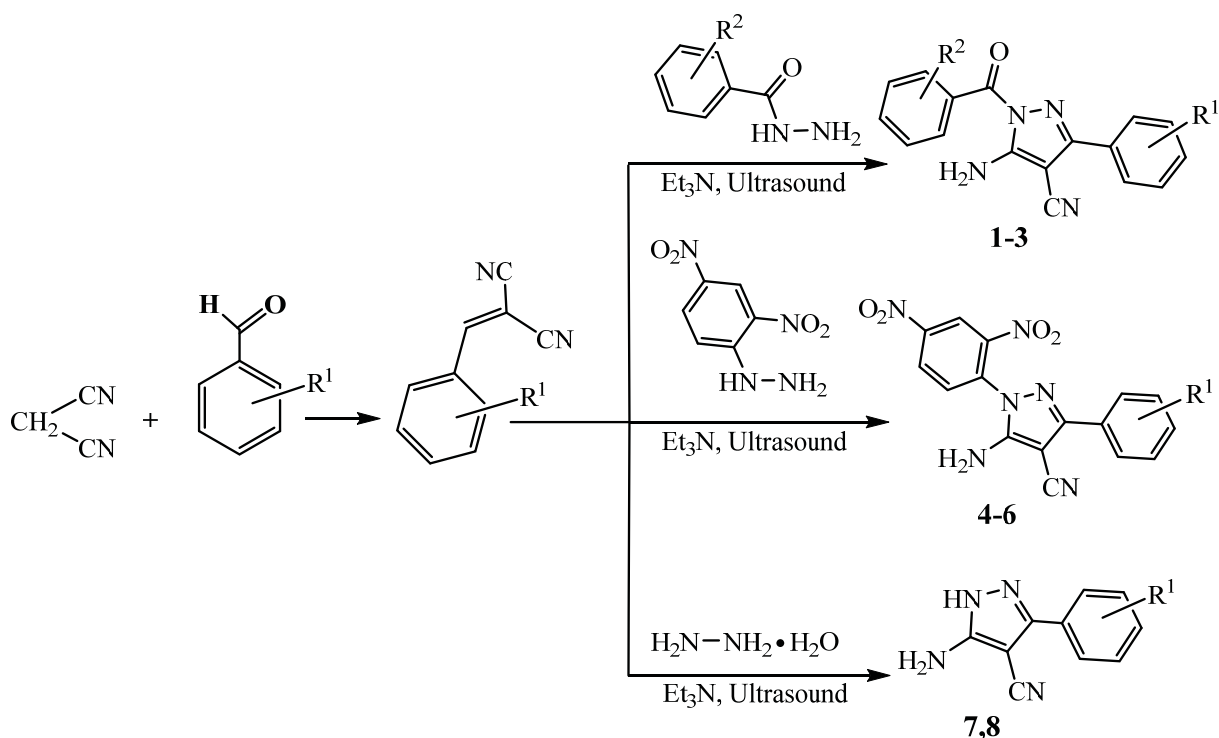
Нами показано, что реакция нитробензогидразидов или гидразинов с малонитрилом и ароматическими альдегидами позволяет синтезировать потенциально биологически активные пиразол-4-карбонитрилы – как незамещённые при гетероатомах азота (**7**, **8**),

так и N-арил- (**4**, **6**) либо N-ароилзамещённые (**1–3**). Все целевые продукты были получены с использованием подхода «зеленой химии» в условиях ультразвуковой активации в воде или смеси воды с изопропиловым спиртом с добавлением триэтиламина в качестве основного катализатора. Предложенная методика показала свою эффективность для синтеза как известных (**6–8**) [7–12], так и новых (**1–5**) пиразол-4-карбонитрилов, позволяя получать их в одну стадию (таблица). Выбор динитрофенилгидразина или гидразидов в качестве бинуклеофильного агента был обусловлен их фармакофорностью, а также нашим желанием испытать в предлагаемой методике нуклеофилы с низкой реакционной способностью. Оказалось, что в реакции 3-нитробензгидразида с 4-бензилокси-3-метоксибензальдегидом и малонитрилом вместе с целевым соединением (**2**) выделяется побочный продукт – основание Шиффа (**2'**).

Одномерная и двумерная ЯМР-спектроскопия, а также ИК-спектроскопия позволили установить строение целевых соединений и образующихся примесей.

Материалы и методы

ИК-спектры записывали на фурье-спектрометре ФСМ 1201 (Россия) в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , HSQC $1\text{H}/^{13}\text{C}$, COSY $^1\text{H}/^1\text{H}$, HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ записывали на спектро-



R¹ = 3-OMe, R² = 3-NO₂ (**1**), R¹ = 4-O-CH₂-C₆H₄-3-OMe, R² = 2-NO₂, (**2**),
 R¹ = 2-OMe, R² = 3-NO₂ (**3**), R¹ = 3-OMe (**4**), R¹ = 2-OMe (**5**), R¹ = 3,4-OH (**6**),
 R¹ = 3-OMe (**7**), R¹ = 3,4-OMe (**8**)

Условия реакции, выход синтезированных новых и ранее полученных соединений

Table. Reaction conditions and yield of products obtained by the present methods and reported methods

| Соединение / Compound | Условия синтеза / Synthesis conditions | T _{пл} , °C / M.p., °C | Выход, % / Yield, % | Ссылка / Reference |
|-----------------------|---|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 1) H ₂ O, Et ₃ N, ультразвуковая активация, комн. т., 4 ч / H ₂ O, Et ₃ N, ultrasonic activation, r.t., 4 h 2) 2-стадийный синтез. H ₂ O-ИПС, Et ₃ N, ультразвуковая активация, комн. т., 3 ч / Two-step synthesis. H ₂ O-IPA, Et ₃ N, ultrasonic activation, r.t., 3 h | 217–220 | 1) 74 2) 65.8 | Настоящее исследование / Present work |
| 2 | 1) H ₂ O, Et ₃ N, ультразвуковая активация, комн.т., 4 ч / H ₂ O, Et ₃ N, ultrasonic activation, r.t., 4 h 2) 2-стадийный синтез. H ₂ O-ИПС, Et ₃ N, ультразвуковая активация, комн.т., 10 ч / Two-step synthesis. H ₂ O-IPA, Et ₃ N, ultrasonic activation, r.t., 10 h 3) 2-стадийный синтез. H ₂ O-ИПС, Et ₃ N, ультразвуковая активация, 3,5 ч / Two-step synthesis. H ₂ O-IPA, Et ₃ N, ultrasonic activation, 3,5 h | 192–194 | 1) 40.5 2) 30 3) 67 | |
| 3 | 1) H ₂ O, Et ₃ N, ультразвуковая активация, комн.т., 5 ч / H ₂ O, Et ₃ N, ultrasonic activation, r.t., 5 h 2) H ₂ O, Et ₃ N, ультразвуковая активация, 70°C, 3 ч / H ₂ O, Et ₃ N, ultrasonic activation, 70°C, 3 h | 220–221 | 1) 70 2) 54 | |
| 4 | H ₂ O-ИПС, Et ₃ N, ультразвуковая активация, 70°C, 6 ч / H ₂ O-IPA, Et ₃ N, ultrasonic activation, 70°C, 6 h | 182–183 | 71 | |
| 5 | 1) H ₂ O, Et ₃ N, ультразвуковая активация, 70°C, 7 ч / H ₂ O, Et ₃ N, ultrasonic activation, 70°C, 7 h 2) H ₂ O-ИПС, Et ₃ N, ультразвуковая активация, 70°C, 5 ч / H ₂ O-IPA, Et ₃ N, ultrasonic activation, 70°C, 5 h | 181–182 | 1) 41 2) 76 | |



Окончание таблицы / Continuation of the Table

| Соединение / Compound | Условия синтеза / Synthesis conditions | $T_{пл}$, °C / M.p., °C | Выход, % / Yield, % | Ссылка / Reference |
|-----------------------|--|-----------------------------|------------------------|--|
| 6 | Перемешивание при комнатной температуре в отсутствие растворителей с использованием лимонного сока в качестве катализатора, 1.3–3.3 ч / Stirring at room temperature under free solvent conditions, using lemon juice as a catalyst for 1.3–3.3 h | 214–215 | 79 | [7] |
| | Перемешивание при комнатной температуре в воде в течение 0.5 ч с использованием специально подготовленной гуаровой смолы (гуаровая камедь, E412) в качестве катализатора / Stirring at room temperature in water for 0.5 hours using specially prepared guar gum (E412) as a catalyst | 214–215 | 81 | [8] |
| | 1) H ₂ O, Et ₃ N, ультразвуковая активация, 70°C, 6 ч / H ₂ O, Et ₃ N, ultrasonic activation, 70°C, 6 h 2) H ₂ O-ИПС, Et ₃ N, ультразвуковая активация, 70°C, 4 ч / H ₂ O-IPA, Et ₃ N, ultrasonic activation, 70°C, 4 h | 216–217 | 1) 20 2) 78 | Настоящее исследование / Present work |
| 7 | 3-амино-5-(2-метоксифенил)изотиазол-4-карбонитрил и безводный гидразин перемешивали 3 ч при ~20°C с хлоркальциевой трубкой / A mixture of 3-methoxy-5-phenylisothiazole-4-carbonitrile and anhydrous hydrazine, protected with a CaCl ₂ drying tube, was stirred at ca. 20°C for 3 h | 179–180 | 95 | [9] |
| | 2-стадийный синтез / Two-step synthesis | 192 | 88 | [10] |
| | 2-стадийный синтез / Two-step synthesis | 192 | 88 | [11] |
| | 1) H ₂ O, Et ₃ N, ультразвуковая активация, 3 ч / H ₂ O, Et ₃ N, ultrasonic activation, 3 h 2) 2-стадийный синтез. H ₂ O-ИПС, Et ₃ N, ультразвуковая активация, 2,5 ч / Two-step synthesis. H ₂ O-IPA, Et ₃ N, ultrasonic activation, 2,5 h | 186–187 | 1) 78 2) 81 | Настоящее исследование / Present work |
| 8 | 2-стадийный синтез / Two-step synthesis | 175 | 51 | [11] |
| | 2-стадийный синтез / Two-step synthesis | 175 | 51 | [10] |
| | 3-стадийный синтез / Three-step synthesis | | 44 | [12] |
| | H ₂ O, Et ₃ N, ультразвуковая активация, 3 ч / H ₂ O, Et ₃ N, ultrasonic activation, 3 h | 173–174 | 64 | Настоящее исследование / Present work |

метре Varian (США) 400 МГц (400 МГц – ¹H) и 100 МГц (100 МГц – ¹³C) в CDCl₃, C₃D₆O, C₂D₆OS, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполняли на автоматическом CHNS-анализаторе VarioMICROcube (Германия).

Температуру плавления определяли в открытом капилляре. Контроль за протеканием реакций осуществляли с помощью ТСХ; элюент гексан – этилацетат – хлороформ, 5:1:1; пластины FlukaSilicagel/TLC cards 254 нм проявляли в



УФ-свете и в парах йода. Ультразвуковой синтез проводили на ультразвуковой бане Сапфир ТТЦ (2.8 л, с нагревом, мощность нагревателя 150 Вт). Контроль за температурой осуществляли с помощью оптоволоконного температурного сенсора.

Соединения (1-3, 7, 8) (общая методика А): эквимольные количества замещённого бензальдегида, малонитрила и 2- или 3- нитробензгидразида в присутствии каталитических количеств триэтиламина перемешивают при комнатной температуре в условиях ультразвуковой активации в воде в течение 3–6 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и высушивают в эксикаторе. Перекристаллизовывают из смеси изопропилового спирта и воды.

Соединения (3, 5-6) (общая методика Б): эквимольные количества малонитрила, замещённого бензальдегида и 3-нитробензгидразида или гидразина в воде в присутствии каталитических количеств триэтиламина подвергают ультразвуковой активации при температуре 70°C в течение 3–7 ч. Реакционную массу охлаждают, отфильтровывают выпавший осадок, промывают дистиллированной водой и высушивают в эксикаторе. Перекристаллизовывают из смеси изопропилового спирта и воды.

Соединение (4–6) (методика В): эквимольные количества замещённого бензальдегида, малонитрила и 2,4-динитрофенилгидразина в присутствии каталитических количеств триэтиламина перемешивают при температуре 70°C в условиях ультразвуковой активации в смеси воды и изопропилового спирта (30:70) в течение 4–6 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и высушивают в эксикаторе. Перекристаллизовывают из изопропилового спирта.

Соединение (2) (методика Г): Смесь эквимольных количеств основания Шиффа N'-(4-(бензилокси)-3-метоксибензилиден)-2-нитробензгидразида 2' и малонитрила подвергают ультразвуковой активации в смеси воды и изопропилового спирта в присутствии каталитических количеств триэтиламина при комнатной температуре в течение 10 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и высушивают в эксикаторе. Перекристаллизовывают из изопропилового спирта.

Соединения (1-2, 7) (общая методика Д): эквимольные количества 2- или 3- нитробензгидразида и арилиденмалонитрила в присутствии каталитических количеств триэтиламина

перемешивают при комнатной температуре в условиях ультразвуковой активации в смеси воды и изопропилового спирта (30:70) в течение 2.5–6 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и высушивают в эксикаторе. Перекристаллизовывают из изопропилового спирта.

5-амино-3-(3-метоксифенил)-1-(3-нитробензоил)-1H-пиразол-4-карбонитрил (1)

А) Соединение (1) получают исходя из 0.003 моль 3-нитробензгидразида, 0.003 моль 3-метоксибензальдегида и 0.003 моль малонитрила в 30 мл дистиллированной воды с добавлением 2-3 капель триэтиламина в течение 4 ч.

Д) Соединение (1) получают исходя из 0.003 моль 3-нитробензгидразида и 0.003 моль 2-(3-метоксибензилиден)малонитрила в 30 мл смеси воды и изопропилового спирта (30:70) в течение 3 ч.

Выход А) 74%, Д) 65.8%, $T_{пл} = 217-220^{\circ}\text{C}$. Коричневые кристаллы. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3321.42, 3221.12, 3182.55 (N-H), 3086.11, 3014.74 (Ar-H), 2947.23, 2843.07 (Csp³-H), 2193.06 (CN), 1531.48 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. ((CD₃)₂CO): 3.82 (с, 3H, -OCH₃), 6.09 (с, 2H, NH₂), 7.03 (с, 1H, H²⁰_{аром}), 7.10 (т, 1H, H¹⁷_{аром}, J = 8 Hz), 7.22 (д, 1H, H¹⁸_{аром}, J = 8 Hz), 7.43 (м, 1H, H¹⁶_{аром}, J = 8 Hz), 7.86 (м, 1H, H¹³_{аром}, J = 8 Hz), 8.44 (д, 1H, H¹⁴_{аром}, J = 8 Hz), 8.46 (д, 1H, H¹²_{аром}, J = 8 Hz), 8.84 (с, 1H, H¹⁰_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д. ((CD₃)₂CO): 55.15 (-OCH₃), 78.86 (C⁴-CN), 120.32 (CN), 120.54 (C²⁰_{аром}), 111.49 (C¹⁷_{аром}), 122.23 (C¹⁰_{аром}), 126.10 (C¹²_{аром}), 130.12 (C¹³_{аром}), 130.60 (C¹⁸_{аром}), 131.82 (C¹⁶_{аром}), 133.67 (C¹⁴_{аром}), 149.48 (C³), 156.54 (C⁵-NH₂). Спектр HSQC, δ , м.д./м.д. ((CD₃)₂CO): 3.82/55.15 (OCH₃), 7.03/120.54 (H²⁰_{аром}/C²⁰_{аром}), 7.10/111.49 (H¹⁷_{аром}/C¹⁷_{аром}), 7.22/130.60 (H¹⁸_{аром}/C¹⁸_{аром}), 7.43/131.82 (H¹⁶_{аром}/C¹⁶_{аром}), 7.86/130.12 (H¹³_{аром}/C¹³_{аром}), 8.44/133.67 (H¹⁴_{аром}/C¹⁴_{аром}), 8.46/126.10 (H¹²_{аром}/C¹²_{аром}), 8.84/122.23 (H¹⁰_{аром}/C¹⁰_{аром}). НМВС, δ , м.д./м.д. ((CD₃)₂CO): 7.22/156.54 (H¹⁸_{аром}/C⁵-NH₂), 7.43/156.54 (H¹⁶_{аром}/C⁵-NH₂). C₁₈H₁₃N₅O₄. Найдено, %: C 60.10; H 3.32; N 18.15. Вычислено, %: C 59.50; H 3.61; N 19.28; O 17.61.

5-амино-3-(4-(бензилокси)-3-метоксифенил)-1-(2-нитробензоил)-1H-пиразол-4-карбонитрил (2) и N'-(3-метоксибензилиден)-2-нитробензгидразид (2')

А) Соединение (2) получают исходя из 0.002 моль 2-нитробензгидразида, 0.002 моль



4-бензилокси-3-метоксибензальдегида и 0.002 моль малонитрила в 30 мл дистиллированной воды с добавлением 2-3 капель триэтиламина в течение 4 ч. Соотношение целевого 5-амино-3-(4-бензилокси-3-метоксифенил)-1-(2-нитробензоил)-1H-пиразол-4-карбонитрила (**2**) и побочного продукта основания Шиффа N'-(4-бензилокси-3-метоксибензилиден)-2-нитробензгидразида **2'** по данным ЯМР ^1H составляет 1:4. Смесь разделяют перекристаллизацией из изопропилового спирта.

Г) Соединение (**2**) получают исходя из 0.002 моль основания Шиффа N'-(4-бензилокси-3-метоксибензилиден)-2-нитробензгидразида (**2'**) и 0.002 моль малонитрила в 30 мл смеси воды и изопропилового спирта (30:70) в течение 10 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, высушивали в эксикаторе. Перекристаллизовывают из изопропилового спирта.

Д) Соединение (**2**) получают исходя из 0.002 моль 2-нитробензгидразида и 0.002 моль 2-(4-бензилокси-3-метоксибензилиден)малонитрила в 30 мл смеси воды и изопропилового спирта (30:70) в течение 3.5 ч.

Выход 5-амино-3-(4-бензилокси-3-метоксифенил)-1-(2-нитробензоил)-1H-пиразол-4-карбонитрила (**2**) после перекристаллизации: А) 40.5%, Г) 30%, Д) 67%, $T_{\text{пл}} = 192\text{--}194^\circ\text{C}$, бежевые кристаллы. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3205.69, 3167.12 (NH); 3070.68, 3035.96, 3008.95 (Ar-H); 2968.45, 2933.73 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1554.63 (C=C); 2268.29 (CN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 3.90 (с, 3H, $-\text{OCH}_3$), 5.18 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$), 7.09 (д, 1H, $\text{H}^{15}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.18 (д, 1H, $\text{H}^{16}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.32 (д, 2H, $\text{H}^{21}_{\text{аром}}$, $\text{H}^{25}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.34 (с, 2H, NH_2), 7.38 (т, 2H, $\text{H}^{10}\text{-H}^{11}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.39 (т, 3H, $\text{H}^{22}\text{-H}^{24}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.51 (с, 1H, $\text{H}^{18}_{\text{аром}}$), 8.12 (д, 1H, $\text{H}^{12}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.31 (д, 1H, $\text{H}^9_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$). Основание Шиффа: 3.77 (с, 3H, $-\text{OCH}_3$), 5.13 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$), 7.04 (с, 1H, $\text{H}^2_{\text{аром}}$), 6.95 (д, 1H, $\text{H}^6_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 6.98 (д, 1H, $\text{H}^5_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.47 (д, 2H, $\text{H}^{16}_{\text{аром}}$, $\text{H}^{20}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.69 (д, 1H, $\text{H}^9_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.77 (т, 1H, $\text{H}^{11}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.88 (т, 1H, $\text{H}^{10}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.96 (с, 1H, =C-H), 8.21 (д, 1H, $\text{H}^{12}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 60.07 ($\text{C}^4\text{-CN}$), 113.6 (CN), 150.25 (C^3), 152.39 (C^5). Спектр HSQC, δ , м.д./м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 3.90/55.28 ($-\text{OCH}_3$), 5.18/70.34 ($-\text{CH}_2-$), 7.10/113.15 ($\text{H}^{15}_{\text{аром}}/\text{C}^{15}_{\text{аром}}$), 7.18/122.01 ($\text{H}^{16}_{\text{аром}}/\text{C}^{16}_{\text{аром}}$), 7.32/127.83 ($\text{H}^{21}_{\text{аром}}/\text{C}^{21}_{\text{аром}}$, $\text{H}^{25}_{\text{аром}}/\text{C}^{25}_{\text{аром}}$), 7.38/128.26 ($\text{H}^{10}_{\text{аром}}/\text{C}^{10}_{\text{аром}}$, $\text{H}^{11}_{\text{аром}}/\text{C}^{11}_{\text{аром}}$),

7.39/128.29 ($\text{H}^{23}_{\text{аром}}/\text{C}^{23}_{\text{аром}}$), 7.51/108.82 ($\text{H}^{18}_{\text{аром}}/\text{C}^{18}_{\text{аром}}$), 8.12/124.27 ($\text{H}^{12}_{\text{аром}}/\text{C}^{12}_{\text{аром}}$), 8.31/148.15 ($\text{H}^9_{\text{аром}}/\text{C}^9_{\text{аром}}$). Основание Шиффа: 3.77/54.95 ($-\text{OCH}_3$), 5.13/70.29 ($-\text{CH}_2-$), 6.95/121.46 ($\text{H}^6_{\text{аром}}/\text{C}^6_{\text{аром}}$), 6.98/113.16 ($\text{H}^5_{\text{аром}}/\text{C}^5_{\text{аром}}$), 7.04/108.47 ($\text{H}^2_{\text{аром}}/\text{C}^2_{\text{аром}}$), 7.39/128.33 ($\text{H}^{18}_{\text{аром}}/\text{C}^{18}_{\text{аром}}$), 7.46/127.63 ($\text{H}^{16}_{\text{аром}}/\text{C}^{16}_{\text{аром}}$), $\text{H}^{20}_{\text{аром}}/\text{C}^{20}_{\text{аром}}$, 7.69/129.88 ($\text{H}^9_{\text{аром}}/\text{C}^9_{\text{аром}}$), 7.77/130.54 ($\text{H}^{11}_{\text{аром}}/\text{C}^{11}_{\text{аром}}$), 7.88/133.83 ($\text{H}^{10}_{\text{аром}}/\text{C}^{10}_{\text{аром}}$), 7.96/143.83 (H^7/C^7 , =C-H), 8.21/123.15 ($\text{H}^{12}_{\text{аром}}/\text{C}^{12}_{\text{аром}}$). $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_5$. Найдено, %: C 64.26; H 4.71; N 15.32. Вычислено, %: C 63.96; H 4.08; N 14.92; O 17.04.

5-амино-3-(2-метоксифенил)-1-(3-нитробензоил)-1H-пиразол-4-карбонитрил (**3**)

А) Соединение (**3**) получают исходя из 0.002 моль малонитрила, 0.002 моль 2-метоксибензальдегида и 0.002 моль 3-нитробензгидразида в 30 мл дистиллированной воды с добавлением 2-3 капель триэтиламина в течение 5 ч.

Б) Соединение (**3**) получают исходя из 0.005 моль малонитрила, 0.005 моль 2-метоксибензальдегида и 0.005 моль 3-нитробензогидразида в 30 мл дистиллированной воды с добавлением 2-3 капель триэтиламина в течение 3 ч.

Выход А) 70%, Б) 54%, $T_{\text{пл}} = 220\text{--}221^\circ\text{C}$, порошок коричневого цвета. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3321.82 (N-H), 2843.43 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 2191.40 (CN), 1531.67 (C=C); 1157.43 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 3.91 (с, 3H, $-\text{OCH}_3$), 6.15 (с, 2H, NH_2), 7.03 (т, 1H, $\text{H}^{17}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.11 (т, 1H, $\text{H}^{16}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.22 (д, 1H, $\text{H}^{15}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.42 (м, 1H, $\text{H}^9_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.87 (м, 1H, $\text{H}^{18}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.45 (дд, 2H, $\text{H}^8_{\text{аром}}$, $\text{H}^{10}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.84 (с, 1H, $\text{H}^{12}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 55.17 ($-\text{OCH}_3$), 69.38 ($\text{C}^4\text{-CN}$), 116.31 (CN), 148.33 (C^3), 156.53 ($\text{C}^5\text{-NH}_2$). Спектр HSQC, δ , м.д./м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 3.91/55.17 ($-\text{OCH}_3$), 7.03/120.49 ($\text{H}^{17}_{\text{аром}}/\text{C}^{17}_{\text{аром}}$), 7.11/111.50 ($\text{H}^{16}_{\text{аром}}/\text{C}^{16}_{\text{аром}}$), 7.23/129.81 ($\text{H}^{15}_{\text{аром}}/\text{C}^{15}_{\text{аром}}$), 7.42/130.84 ($\text{H}^9_{\text{аром}}/\text{C}^9_{\text{аром}}$), 7.86/130.18 ($\text{H}^{18}_{\text{аром}}/\text{C}^{18}_{\text{аром}}$), 8.44/133.78 ($\text{H}^8_{\text{аром}}/\text{C}^8_{\text{аром}}$), 8.46/126.20 ($\text{H}^{10}_{\text{аром}}/\text{C}^{10}_{\text{аром}}$), 8.84/122.38 ($\text{H}^{12}_{\text{аром}}/\text{C}^{12}_{\text{аром}}$). $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$. Найдено, %: C 60.20; H 3.91; N 20.30. Вычислено, %: C 59.50; H 3.61; N 19.28, O 17.61.

5-амино-1-(2,4-динитрофенил)-3-(3-метоксифенил)-1H-пиразол-4-карбонитрил (**4**)

В) Соединение (**4**) получают исходя из 0.002 моль 3-метоксибензальдегида, 0.002 моль



малононитрила и 0.002 моль 2,4-динитрофенилгидразина в 40 мл смеси воды и изопропилового спирта (30:70) с добавлением 2-3 капель триэтиламина в течение 6 ч.

Выход В) 71%, $T_{пл} = 182-183^{\circ}\text{C}$, коричневые кристаллы. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3363.86, 3319.49 (NH); 3070.68, (Ar-H); 2272.15 (CN), 1577.77 (C=C); 1149.57 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 4.85 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 5.17 (с, 2H, NH_2), 7.84 (с, 1H, $\text{H}^{13}_{\text{аром}}$), 7.89 (т, 1H, $\text{H}^{16}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.98 (д, 1H, $\text{H}^{17}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.27 (д, 1H, $\text{H}^{10}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.36 (дд, 1H, $\text{H}^{11}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.93 (дд, 1H, $\text{H}^{15}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.97 (с, 1H, $\text{H}^8_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 57.28 (C^4 -CN), 118.58 (CN), 150.59 (C^3), 156.28 (C^5 - NH_2). Спектр HSQC, δ , м.д./м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 4.85/41.75 ($-\text{CH}_3$), 7.84/116.56 ($\text{H}^{13}_{\text{аром}}/\text{C}^{13}_{\text{аром}}$), 7.90/115.53 ($\text{H}^{16}_{\text{аром}}/\text{C}^{16}_{\text{аром}}$), 7.98/116.15 ($\text{H}^{17}_{\text{аром}}/\text{C}^{17}_{\text{аром}}$), 8.26/129.46 ($\text{H}^{10}_{\text{аром}}/\text{C}^{10}_{\text{аром}}$), 8.36/129.76 ($\text{H}^{11}_{\text{аром}}/\text{C}^{11}_{\text{аром}}$), 8.92/123.26 ($\text{H}^{15}_{\text{аром}}/\text{C}^{15}_{\text{аром}}$), 8.97/122.98 ($\text{H}^8_{\text{аром}}/\text{C}^8_{\text{аром}}$). Спектр НМВС, δ , м.д./м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.98/129.01 ($\text{H}^{17}_{\text{аром}}/\text{C}^{12}_{\text{аром}}$), 7.99/137.32 ($\text{H}^{17}_{\text{аром}}/\text{C}^6_{\text{аром}}$), 8.34/145.09 ($\text{H}^{11}_{\text{аром}}/\text{C}-\text{NO}_2$), 8.38/122.89 ($\text{H}^{11}_{\text{аром}}/\text{C}^8_{\text{аром}}$), 8.97/129.44 ($\text{H}^8_{\text{аром}}/\text{C}^{10}_{\text{аром}}$), 8.97/137.32 ($\text{H}^8_{\text{аром}}/\text{C}^6_{\text{аром}}$), 8.97/145.08 ($\text{H}^8/\text{C}-\text{NO}_2$). $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_5$. Найдено, %: С 53.04; Н 3.60; N 21.64. Вычислено, %: С 53.69; Н 3.18; N 22.10; O 21.03.

5-амино-1-(2,4-динитрофенил)-3-(2-метоксифенил)-1Н-пиразол-4-карбонитрил (5)

Б) Соединение (5) получают исходя из 0.005 моль малононитрила, 0.005 моль 2-метоксибензальдегида и 0.005 моль 2,4-динитрофенилгидразина с добавлением 2-3 капель триэтиламина в 60 мл дистиллированной воде при температуре 70°C в течение 7 ч.

В) Соединение (5) получают исходя из эквимолярных количеств (0.002 моль) малононитрила, 2-метоксибензальдегида и 2,4-динитрофенилгидразина в 40 мл смеси воды и изопропилового спирта (30:70) с добавлением 2-3 капель триэтиламина в течение 5 ч.

Выход Б) 41%, В) 76%, $T_{пл} = 181-182^{\circ}\text{C}$, порошок тёмно-коричневого цвета. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 4.83 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 5.16 (с, 2H, NH_2), 7.90 (д, 1H, $\text{H}^{14}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.98 (д, 1H, $\text{H}^{17}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.28 (дт, 2H, H^{15} - $\text{H}^{16}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.36 (д, 1H, $\text{H}^{11}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.92 (д, 1H, $\text{H}^{10}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.98 (с, 1H, $\text{H}^8_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 67.15 (C^4 -CN), 116.60 (CN), 149.56

(C^3), 154.06 (C^5 - NH_2). Спектр HSQC, δ , м.д./м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 4.83/56.17 ($-\text{CH}_3$), 7.90/115.53 ($\text{H}^{14}_{\text{аром}}/\text{C}^{14}_{\text{аром}}$), 7.97/116.08 ($\text{H}^{17}_{\text{аром}}/\text{C}^{17}_{\text{аром}}$), 8.26/129.46 ($\text{H}^{15}_{\text{аром}}/\text{C}^{15}_{\text{аром}}$), 8.29/129.07 ($\text{H}^{16}_{\text{аром}}/\text{C}^{16}_{\text{аром}}$), 8.36/129.81 ($\text{H}^{11}_{\text{аром}}/\text{C}^{11}_{\text{аром}}$), 8.92/123.27 ($\text{H}^{10}_{\text{аром}}/\text{C}^{10}_{\text{аром}}$), 8.97/122.96 ($\text{H}^8_{\text{аром}}/\text{C}^8_{\text{аром}}$). $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_5$. Найдено, %: С 53.94; Н 3.73; N 22.87. Вычислено, %: С 53.69; Н 3.18; N 22.10, O 21.03.

5-амино-3-(3,4-дигидроксифенил)-1-(2,4-динитрофенил)-1Н-пиразол-4-карбонитрил (6)

Б) Соединение (6) получают исходя из 0.005 моль малононитрила, 0.005 моль 3,4-дигидроксибензальдегида и 0.005 моль 2,4-динитрофенилгидразина в 60 мл дистиллированной воде при температуре 70°C в течение 6 ч.

В) Соединение (6) получают исходя из 0.002 моль малононитрила, 0.002 моль 3,4-дигидроксибензальдегида и 0.002 моль 2,4-динитрофенилгидразина в 40 мл смеси воды и изопропилового спирта (30:70) с добавлением 2-3 капель триэтиламина в течение 4 ч.

Выход Б) 20%, В) 78%, $T_{пл} = 216-217^{\circ}\text{C}$, оранжевые кристаллы. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 4.84 (с, 2H, NH_2), 7.06 (т, 1H, $\text{H}^{16}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.13 (д, 1H, $\text{H}^{13}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.47 (м, 1H, $\text{H}^{17}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.08 (д, 1H, $\text{H}^{11}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 8.25 (д, 1H, $\text{H}^{10}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 9.02 (с, 1H, $\text{H}^8_{\text{аром}}$), 9.82 (с, 2H, 3-OH, 4-OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 88.54 (C^4 -CN), 115.18 (CN). Спектр HSQC, δ , ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.06/120.80 ($\text{H}^{16}_{\text{аром}}/\text{C}^{16}_{\text{аром}}$), 7.13/111.75 ($\text{H}^{13}_{\text{аром}}/\text{C}^{13}_{\text{аром}}$), 7.47/132.19 ($\text{H}^{17}_{\text{аром}}/\text{C}^{17}_{\text{аром}}$), 8.07/126.17 ($\text{H}^{11}_{\text{аром}}/\text{C}^{11}_{\text{аром}}$), 8.25/116.84 ($\text{H}^{10}_{\text{аром}}/\text{C}^{10}_{\text{аром}}$), 9.02/122.93 ($\text{H}^8_{\text{аром}}/\text{C}^8_{\text{аром}}$). $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_6$. Найдено, %: С 50.41; Н 2.48; N 22.34. Вычислено, %: С 50.27; Н 2.64; N 21.98.

Лит. данные: $T_{пл} = 214-215^{\circ}\text{C}$ [8];

5-амино-3-(2-метоксифенил)-1Н-пиразол-4-карбонитрил (7)

А) Соединение (7) получают исходя из 0.002 моль 2-метоксибензальдегида, 0.002 моль малононитрила и 0.002 моль гидразингидрата в 30 мл дистиллированной воды с добавлением 2-3 капель триэтиламина в течение 3 ч.

Д) Соединение (7) получают исходя из 0.002 моль гидразингидрата и 0.002 моль 2-(2-метоксибензилиден)малононитрила в 30 мл смеси воды и изопропилового спирта (30:70) в течение 2,5 ч.

Выход: А) 78%, Д) 81%, $T_{пл} = 186-187^{\circ}\text{C}$, коричневые кристаллы. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.



$((\text{CD}_3)_2\text{CO})$: 3.27 (с, 3H, $-\text{OCH}_3$), 6.89 (т, 1H, $\text{H}^9_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.08 (д, 1H, $\text{H}^{11}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.09 (д, 1H, $\text{H}^8_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.23 (м, 1H, $\text{H}^{10}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.54 (с, 2H, NH_2), 7.81 (с, 1H, NH). Спектр HSQC, δ , м.д./м.д. $((\text{CD}_3)_2\text{CO})$: 3.29/57.08 ($-\text{OCH}_3$), 6.89/120.84 ($\text{H}^9_{\text{аром}}/\text{C}^9_{\text{аром}}$), 7.08/117.13 ($\text{H}^{11}_{\text{аром}}/\text{C}^{11}_{\text{аром}}$), 7.09/114.18 ($\text{H}^8_{\text{аром}}/\text{C}^8_{\text{аром}}$), 7.23/128.91 ($\text{H}^{10}_{\text{аром}}/\text{C}^{10}_{\text{аром}}$). $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$. Найдено, %: C 60.76; H 4.13; N 25.65. Вычислено, %: C 61.67; H 4.71; N 26.15; O 7.47.

Лит. данные: $T_{\text{пл}} = 179\text{--}180 \text{ }^\circ\text{C}$ [9], $T_{\text{пл}} = 192 \text{ }^\circ\text{C}$ [11].

5-амино-3-(3,4-диметоксифенил)-1H-пиразол-4-карбонитрил (8)

Б) Соединение (8) было получено исходя из 0.005 моль малонитрила, 0.005 моль 3,4-диметоксибензальдегида и 0.005 моль гидразингидрата в 30 мл дистиллированной воды с добавлением 2-3 капель триэтиламина в течение 3 ч.

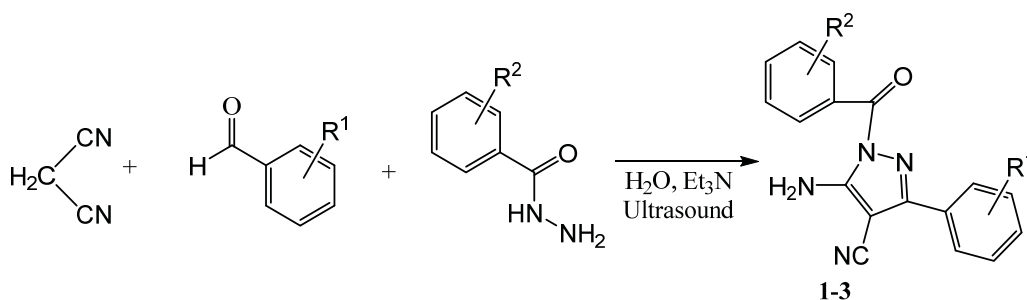
Выход: Б) 64%, $T_{\text{пл}} = 173\text{--}174^\circ\text{C}$, желтые кристаллы. Спектр ЯМР ^1H δ , м.д., $((\text{CD}_3)_2\text{CO})$: 3.97 (с, 3H, $-\text{OCH}_3$), 7.06 (д, 1H, $\text{H}^{10}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.37 (д, 1H, $\text{H}^{11}_{\text{аром}}$, $J = 8 \text{ Hz}$), 7.56 (с, 1H, $\text{H}^7_{\text{аром}}$), 8.15 (с, 1H, NH), 8.59 (с, 2H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д., $((\text{CD}_3)_2\text{CO})$: 55.10, 55.22 ($-\text{OCH}_3$), 92.20 ($\text{C}^4\text{-CN}$), 109.43 (C^7), 111.27 ($\text{C}^{10}_{\text{аром}}$), 114.59 (CN), 123.38 ($\text{C}^{11}_{\text{аром}}$), 127.49 (C^6), 149.69 (C^8), 152.25 (C^9), 160.74 ($\text{C}^5\text{-NH}_2$). Спектр COSY, δ , м.д./м.д. $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: 7.06/7.37

($\text{H}^{10}_{\text{аром}}/\text{H}^{11}_{\text{аром}}$). Спектр HSQC, δ , м.д./м.д. $((\text{CD}_3)_2\text{CO})$: 3.88/55.24 ($-\text{CH}_3$), 3.97/55.57 ($-\text{OCH}_3$), 7.05/111.19 ($\text{C}^{10}_{\text{аром}}/\text{H}^{10}_{\text{аром}}$), 7.36/123.32 ($\text{C}^{11}_{\text{аром}}/\text{H}^{11}_{\text{аром}}$), 7.56/109.37 ($\text{C}^7_{\text{аром}}/\text{H}^7_{\text{аром}}$). Спектр HMBC, δ , м.д./м.д. $((\text{CD}_3)_2\text{CO})$: 3.97/54.34 ($-\text{OCH}_3$), 3.88/149.53 (OCH_3/C^9), 3.88/152.35 (OCH_3/C^9), 7.06/109.45 ($\text{H}^{10}_{\text{аром}}/\text{C}^8$), 7.06/123.52 ($\text{H}^{10}_{\text{аром}}/\text{C}^{11}_{\text{аром}}$), 7.06/127.50 ($\text{H}^{10}_{\text{аром}}/\text{C}^6$), 7.05/152.35 ($\text{H}^{10}_{\text{аром}}/\text{C}^9$), 7.36/91.51 ($\text{H}^{11}/\text{C}^4\text{-CN}$), 7.36/109.45 ($\text{H}^{11}_{\text{аром}}/\text{C}^7$), 7.37/152.35 ($\text{H}^{11}_{\text{аром}}/\text{C}^9$), 7.36/160.78 ($\text{H}^{11}_{\text{аром}}/\text{C}^5\text{-NH}_2$), 7.38/149.53 ($\text{H}^{11}_{\text{аром}}/\text{C}^8$), 7.56/123.28 ($\text{H}^7_{\text{аром}}/\text{C}^{11}_{\text{аром}}$), 7.56/127.27 ($\text{H}^7_{\text{аром}}/\text{C}^6$), 7.56/149.53 ($\text{H}^7_{\text{аром}}/\text{C}^8$), 7.56/160.78 ($\text{H}^7_{\text{аром}}/\text{C}^5\text{-NH}_2$), 8.14/92.35 ($\text{NH}/\text{C}^4\text{-CN}$), 8.14/127.49 (NH/C^6), 8.15/160.78 ($\text{NH}/\text{C}^5\text{-NH}_2$), 8.59/92.59 ($\text{NH}_2/\text{C}^4\text{-CN}$), 8.60/114.40 (NH_2/CN), 8.58/127.50 (NH_2/C^6). $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$. Найдено, %: C 60.29; H 5.45; N 22.34. Вычислено, %: C 59.01; H 4.95; N 22.94, O 13.10.

Лит. данные: $T_{\text{пл}} = 175^\circ\text{C}$ [10].

Результаты и их обсуждение

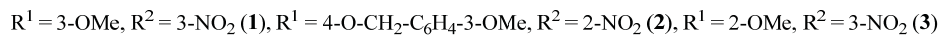
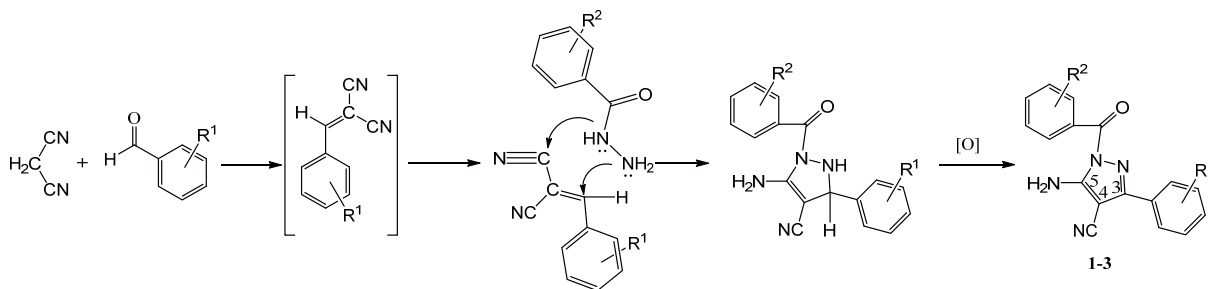
Взаимодействие в трёхкомпонентных реакциях замещённых ароматических альдегидов с малонитрилом и гидразидами по ранее описанной нами методике [20] с добавлением каталитических количеств триэтиламина в воде в условиях ультразвуковой активации приводит к новым 5-амино-3-*R*-1-(нитробензоил)-1H-пиразол-4-карбонитрилам (1-3).



$\text{R}^1 = 3\text{-OMe}$, $\text{R}^2 = 3\text{-NO}_2$ (1), $\text{R}^1 = 4\text{-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-3-OMe}$, $\text{R}^2 = 2\text{-NO}_2$ (2), $\text{R}^1 = 2\text{-OMe}$, $\text{R}^2 = 3\text{-NO}_2$ (3)

Предполагаемый путь реакции включает первоначальную конденсацию Кнёвенагеля малонитрила и карбонильного соединения в присутствии основного катализатора триэтиламина с образованием интермедиата арилиденмалонитрила и последующие нуклеофильную атаку и гетероциклизацию

под действием гидразида в пиразолинокарбонитрилы, которые в процессе синтеза и выделения окисляются кислородом воздуха до пиразолкарбонитрилов (1-3). Указанная последовательность доказана нами постадийными синтезами через арилиденмалонитрил, а также описана в литературе [17, 18].



Ключевыми сигналами в спектрах ЯМР ^1H для пиразолкарбонитрилов (**1–3**) является синглет аминогруппы (6.10–7.34 м.д.) (рис. 1, 2), в спектрах ЯМР ^{13}C – сигналы цианогрупп (120.32

(**1**), 122.06 (**2**), 116.31 (**3**) м.д.), атомов углерода C^4 (78.86 (**1**), 60.07 (**2**), 69.38 (**3**) м.д.), C^3 (149.48 (**1**), 150.25 (**2**), 148.33 (**3**) м.д.), C^5 (156.54 (**1**), 152.39 (**2**), 156.53 (**3**) м.д.).

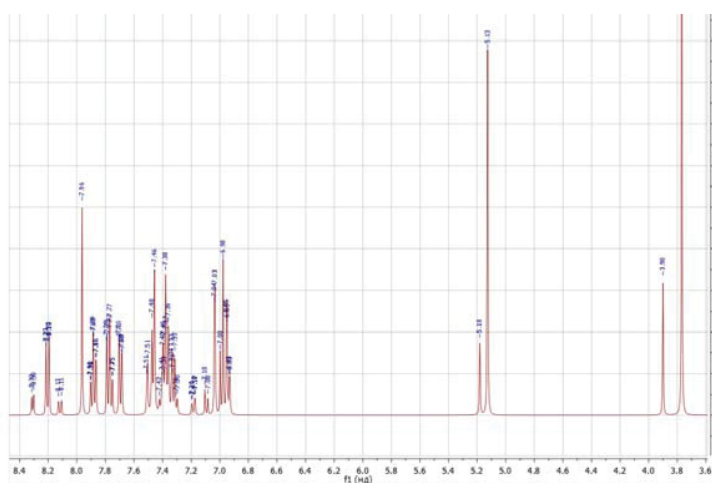


Рис. 1. ЯМР ^1H спектр 5-амино-3-(4-бензилокси-3-метоксифенил)-1-(2-нитробензил)-1Н-пиразол-4-карбонитрила (**2**) и N'-(3-метоксибензильден)-2-нитробензгидразида (**2'**)

Fig. 1. NMR ^1H spectrum of 5-amino-3-(4-benzyloxy-3-methoxyphenyl)-1-(2-nitrobenzoyl)-1H-pyrazole-4-carbonitrile (**2**) and N'-(3-methoxybenzylidene)-2-nitrobenzhydrazide (**2'**)

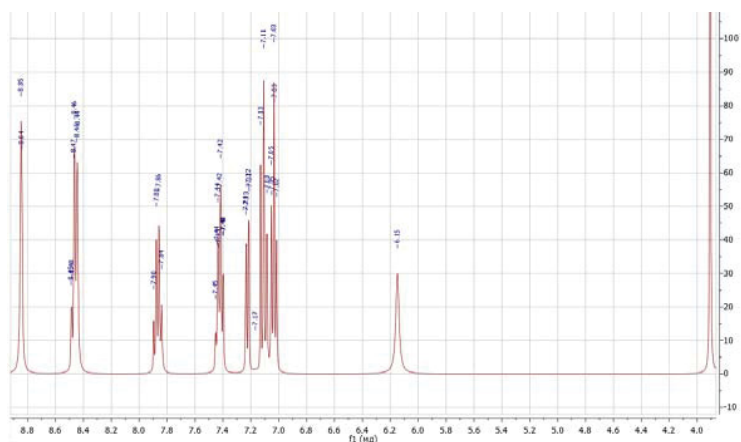


Рис. 2. ЯМР ^1H спектр 5-амино-3-(2-метоксифенил)-1-(3-нитробензил)-1Н-пиразол-4-карбонитрила (**3**)

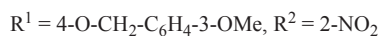
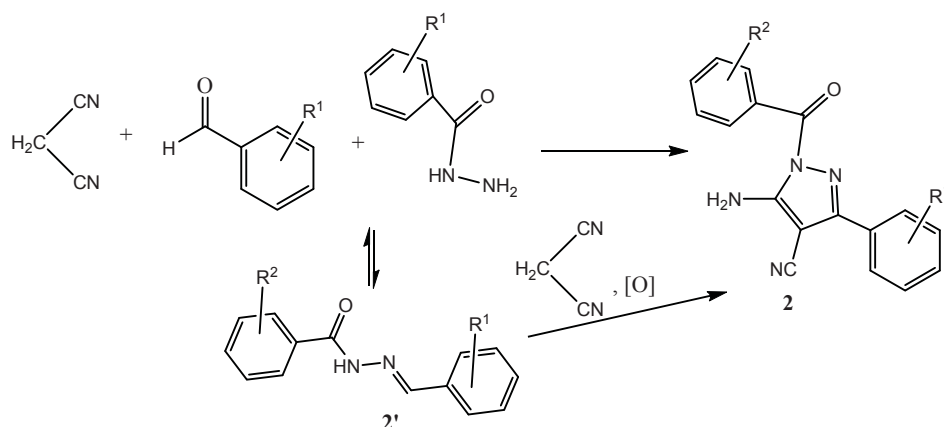
Fig. 2. NMR ^1H spectrum of 5-amino-3-(2-methoxyphenyl)-1-(3-nitrobenzoyl)-1H-pyrazole-4-carbonitrile (**3**)



При использовании в качестве карбонильной компоненты 4-бензилокси-3-метоксибензальдегида наряду с целевым соединением (2) образуется основание Шиффа в соотношении 1:4, что фиксируется по соотношениям интегральных интенсивностей сигналов метильной группы (3.77 (2'), 3.90 (2) м.д.) и метиленового звена (5.13 (2'), 5.18 (2) м.д.) в ЯМР спектрах. К характерным сигналам побочного продукта – основания Шиффа N'-(4-бензилокси-3-метоксибензилиден)-2-нитробензгидразида (2') относятся синглеты метинового

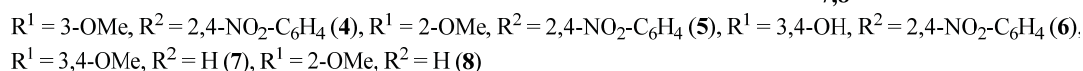
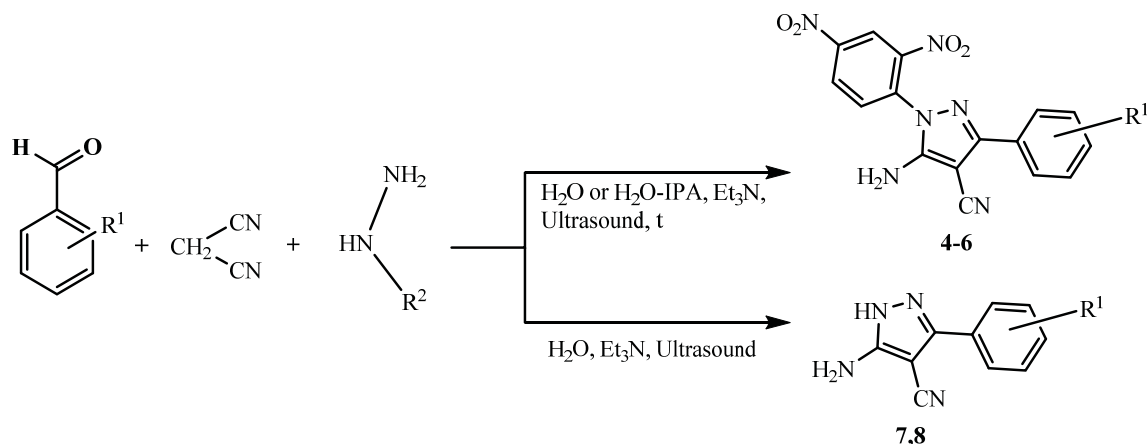
протона (7.96 м.д.) и иминогруппы (10.78 м.д.).

Нельзя исключать, что основание Шиффа также является интермедиатом трёхкомпонентной реакции, через который получается некоторая часть целевого продукта. Так, в реакции основания Шиффа N'-(4-бензилокси-3-метоксибензилиден)-2-нитробензгидразида (2') с малонитрилом в течение 10 ч образуется пиразол 5-амино-3-бензилокси-3-метоксифенил)-1-(2-нитробензоил)-1H-пиразол-4-карбонитрил (2), однако с невысоким выходом 30%.



Трёхкомпонентные реакции малонитрила, замещённых бензальдегидов (2-метоксибензальдегид, 3-метоксибензальдегид, 3,4-диметоксибензальдегид) и гидразинов (2,4-динитрофенилгидразина и гидразингидрата) проводились в дистиллированной воде или смеси изопропилового спирта и дистиллированной воды при температуре 70 °С в присутствии основного катализатора триэтиламина под действием

ультразвуковой активации. В результате получены новые 5-амино-1-(2,4-динитрофенил)-3-(3-метоксифенил)-1H-пиразол-4-карбонитрилы (4, 5) и ранее описанные 5-арил-3-амино-1H-пиразол-4-карбонитрилы (7-8). Использование изопропилового спирта в качестве составляющей растворителя обусловлено плохой растворимостью 2,4-динитрофенилгидразина в воде при комнатной температуре.





Вероятная схема образования 3-амино-1H-пиразол-4-карбонитрилов на основе гидразинов (4–8) состоит из тех же стадий, что и получение ароилзамещенных пиразолов.

Ключевыми сигналами в спектрах ЯМР ^1H для пиразолкарбонитрилов (4, 5) являются синглет аминогруппы (5.16–6.10 м.д.), в спектрах ЯМР ^{13}C – сигналы цианогрупп (118.58 (4), 116.60 (5) м.д.), и атомов углерода C^4 (57.28 (4), 67.15 (5) м.д.), C^3 (150.59 (4), 149.56 (5) м.д.), C^5 (156.28 (4), 154.06 (5) м.д.).

Заключение

Трёхкомпонентные реакции замещённых бензальдегидов, малононитрила и гидразидов ароматических кислот или гидразинов в условиях ультразвуковой активации являются удобным способом одnoreакторного синтеза пиразол-4-карбонитрилов, в том числе ранее неизвестных с ароильными (1–3) и динитрофенильными (4–5) заместителями.

Список литературы

1. Elkanzi N. A. A. Review on synthesis of prazole and pyrazolines // *Intent. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.* 2013. Vol. 4. P. 17–26. <https://doi.org/10.1002/chin.201518324>
2. Desai N. C., Vaja D. V., Jadeja K. A., Joshi S. B., Khedkar V. M. Synthesis, biological evaluation and molecular docking study of pyrazole, pyrazoline clubbed pyridine as potential antimicrobial agents // *Anti-Infective Agents.* 2020. Vol. 18, № 3. P. 306–314. <http://doi.org/10.2174/1871526519666181217120626>
3. Wang G., Liu W., Peng Z., Huang Y., Gong Z., Li Y. Design, synthesis, molecular modeling, and biological evaluation of pyrazole-naphthalene derivatives as potential anticancer agents on MCF-7 breast cancer cells by inhibiting tubulin polymerization // *Bioorganic Chemistry.* 2020. Vol. 103. P. 104141. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104141>
4. Mohamed S., Dawoud N., Shabaan S. N., Fathall N., Hosni G., Anwer K. E. Synthesis and biological activity of a new class of enamionitrile pyrazole // *Egyptian Journal of Chemistry.* 2021. Vol. 64, № 6. P. 3187–3203. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.62916.3350>
5. Meshcheryakova A. A., Neumoina K. S., Sorokin V. V. Three-component synthesis of spiropyrazolines derived from benzohydrazides // *Russian Journal of Organic Chemistry.* 2023. Vol. 59, № 8. P. 1309–1314. <https://doi.org/10.1134/S1070428023080031>
6. Ивонин М. А., Бурыгин Г. Л., Мещерякова А. А., Тюлькина И. Р., Сорокин В. В. Цитотоксическая активность некоторых представителей ряда бензимидазоло[1,2-а]хиназолина, пиридо[1,2-а]пиримидина и пиразолокарбонитрилов // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии* : межвуз. сб. науч. тр. XIII Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов : Саратовский источник, 2018. С. 37–39. eLIBRARY ID: 36562436
7. Sangwan S., Gulati S., Singh R., Prakash R. Lemon juice as an efficient biocatalyst for one pot three component green synthesis of substituted 5-amino-1-(2,4-dinitrophenyl)-1H-pyrazole-4-carbonitriles // *iMedPub Journals.* 2020. Vol. 11, № 3:1. <https://doi.org/10.36648/0976-8505.11.3.10.36648/0976-8505.11.3.1>
8. Sangwan S., Singh R., Gulati S., Rana S. Efficient and facile synthesis of pyrazoles using Guar-gum as organocatalyst and their in vitro herbicidal activity // *Current Research in Green and Sustainable Chemistry.* 2021. Vol. 4. P. 100146. <https://doi.org/10.1016/j.crg-sc.2021.100146>
9. Ioannidou H. A., Koutentis P. A. The conversion of isothiazoles into pyrazoles using hydrazine // *Tetrahedron.* 2009. Vol. 65, № 34. P. 7023–7037. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.06.041>
10. Tominaga Y., Matsuoka Y., Kohra S., Hosomi A. A novel preparation of polarized ethylenes by the reaction of thioamides or dithiocarboxylates with tetracyanoethylene oxide: Synthesis of pyrazoles and pyrimidines // *Heterocycles (Sendai).* 1987. Vol. 26, № 3. P. 613–616. <https://doi.org/10.3987/r-1987-03-0613>
11. Tominaga Y., Matsuoka Y., Oniyama Y., Uchimura Y., Komiya H., Hirayama M., Kohra S., Hosomi A. Polarized ethylenes. IV. Synthesis of polarized ethylenes using thioamides and methyl dithiocarboxylates and their application to syntheses of pyrazoles, pyrimidines, pyrazolo [3, 4-d] pyrimidines, and 5-aza [2.2.3] cyclazines // *Journal of Heterocyclic Chemistry.* 1990. Vol. 27, № 3. P. 647–660. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570270332>
12. Apsel B., Blair J. A., Gonzalez B., Nazif T. M., Feldman M. E., Aizenstein B., Hoffman R., Williams R. L., Shokat K. M., Knight Z. A. Targeted polypharmacology: Discovery of dual inhibitors of tyrosine and phosphoinositide kinases // *Nature Chemical Biology.* 2008. Vol. 4, № 11. P. 691. <https://doi.org/10.1038/nchembio.117>
13. Nguyen H. T., Truong M. N. H., Le T. V., Vo N. T., Nguyen H. D., Tran P. H. A New pathway for the preparation of pyrano [2, 3-c] pyrazoles and molecular docking as inhibitors of p38 MAP kinase // *ACS Omega.* 2022. Vol. 7, № 20. P. 17432–17443. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01814>
14. Beyzaei H., Motraghi Z., Aryan R., Zahedi M. M., Samzadeh-Kermani A. Green one-pot synthesis of novel polysubstituted pyrazole derivatives as potential antimicrobial agents // *Acta Chimica Slovenica.* 2017. Vol. 64, № 4. P. 911–918. <https://doi.org/10.17344/acsi.2017.3609>
15. Heravi M. R. P., Danafar M., Heravi N. P. One-pot of three-component synthesis of novel biologically important 5-amino-1, 3-diaryl-1H-pyrazole-4-carbonitriles using L-proline catalyst and their antimicrobial



- activity // *Letters in Organic Chemistry*. 2019. Vol. 16, № 11. P. 922–930. <https://doi.org/10.2174/1570178616666190315155330>
16. Al-Qalaf F., Mandani F., Abdelkhalik M. M., Bas-sam A. A. Synthesis of 5-substituted 3-amino-1H-pyrazole-4-carbonitriles as precursors for microwave assisted regiospecific syntheses of pyrazolo [1, 5-a] pyrimidines // *Molecules*. 2008. Vol. 14, № 1. P. 78–88. <https://doi.org/10.3390/molecules14010078>
17. Singh N., Pandey J. DABCO catalyzed, green and efficient, one-pot multicomponent synthesis of 5-amino-pyrazole-4-carbonitrile // *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2021. Vol. 4. P. 100134. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100134>
18. Veerappan T., Rengan R. Arene binuclear Ru (II)-promoted sustainable synthesis of substituted pyrazoles from alcohols via acceptorless dehydrogenative annulation // *Organic Letters*. 2023. Vol. 25, № 22. P. 4162–4167. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.3c01452>
19. Koli B. P., Gore R. P., Malasane P. R. Green and efficient three-component synthesis of novel isoniazid pyrazoles, molecular docking, antioxidant and antitubercular evaluation // *Synthetic Communications*. 2023. Vol. 53, № 18. P. 1506–1519. <https://doi.org/10.1080/00397911.2023.2235624>
20. Константинова Е. А., Мещерякова А. А., Видлацкая Д. В., Сорокин В. В. Синтез новых потенциально биологически активных пиазолокарбонитрилов на основе гидразидов // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений : сборник тезисов VII Всероссийской молодежной конференции. Уфа : Уфимский университет науки и технологий, 2023. С. 41–42. eLIBRARY ID: 55168311
5. Meshcheryakova A. A., Neumoina K. S., Sorokin V. V. Three-component synthesis of spiropyrazolines derived from benzohydrazides. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2023, vol. 59, no. 8, pp. 1309–1314. <https://doi.org/10.1134/S1070428023080031>
6. Ivonin M. A., Burygin G. L., Meshcheryakova A. A., Tyul'kina I. R., Sorokin V. V. Cytotoxic activity of some representatives of a number of benzimidazo [1,2-a] quinazoline, pyrido [1,2-a] pyrimidine and pyrazolo-carbonitriles. *Modern Problems of Theoretical and Experimental Chemistry: Interuniversity Collection of Scientific Papers of XIII All-Russia Conference for Young Scientists with International Participation*. Saratov, Saratovskiy istochnik, 2018, pp. 37–39 (in Russian). eLIBRARY ID: 36562436
7. Sangwan S., Gulati S., Singh R., Prakash R. Lemon juice as an efficient biocatalyst for one pot three component green synthesis of substituted 5-amino-1-(2,4-dinitrophenyl)-1H-pyrazole-4-carbonitriles. *iMedPub Journals*, 2020, vol. 11, no. 3:1. <https://doi.org/10.36648/0976-8505.11.3.10.36648/0976-8505.11.3.1>
8. Sangwan S., Singh R., Gulati S., Rana S. Efficient and facile synthesis of pyrazoles using Guar-gum as organocatalyst and their in vitro herbicidal activity. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, vol. 4, pp. 100146. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100146>
9. Ioannidou H. A., Koutentis P. A. The conversion of isothiazoles into pyrazoles using hydrazine. *Tetrahedron*, 2009, vol. 65, no. 34, pp. 7023–7037. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.06.041>
10. Tominaga Y., Matsuoka Y., Kohra S., Hosomi A. A novel preparation of polarized ethylenes by the reaction of thioamides or dithiocarboxylates with tetracyanoethylene oxide: Synthesis of pyrazoles and pyrimidines. *Heterocycles (Sendai)*, 1987, vol. 26, no. 3, pp 613–616. <https://doi.org/10.3987/r-1987-03-0613>
11. Tominaga Y., Matsuoka Y., Oniyama Y., Uchimura Y., Komiya H., Hirayama M., Kohra S., Hosomi A. Polarized ethylenes. IV. Synthesis of polarized ethylenes using thioamides and methyl dithiocarboxylates and their application to syntheses of pyrazoles, pyrimidines, pyrazolo [3, 4-d] pyrimidines, and 5-aza [2.2.3] cyclazines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1990, vol. 27, no. 3, pp. 647–660. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570270332>
12. Apsel B., Blair J. A., Gonzalez B., Nazif T. M., Feldman M. E., Aizenstein B., Hoffman R., Williams R. L., Shokat K. M., Knight Z. A. Targeted polypharmacology: Discovery of dual inhibitors of tyrosine and phosphoinositide kinases. *Nature Chemical Biology*, 2008, vol. 4, no. 11, pp. 691. <https://doi.org/10.1038/nchembio.117>
13. Nguyen H. T., Truong M. N. H., Le T. V., Vo N. T., Nguyen H. D., Tran P. H. A new pathway for the preparation of pyrano [2, 3-c] pyrazoles and molecular docking as inhibitors of p38 MAP kinase. *ACS Omega*, 2022, vol. 7, no. 20, pp. 17432–17443. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01814>

References

1. Elkanzi N. A. A. Review on synthesis of prazole and pyrazolines. *Intent. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.*, 2013, vol. 4, pp. 17–26. <https://doi.org/10.1002/chin.201518324>
2. Desai N. C., Vaja D. V., Jadeja K. A., Joshi S. B., Khedkar V. M. Synthesis, biological evaluation and molecular docking study of pyrazole, pyrazoline clubbed pyridine as potential antimicrobial agents. *Anti-Infective Agents*, 2020, vol. 18, no. 3, pp. 306–314. <http://doi.org/10.2174/1871526519666181217120626>
3. Wang G., Liu W., Peng Z., Huang Y., Gong Z., Li Y. Design, synthesis, molecular modeling, and biological evaluation of pyrazole-naphthalene derivatives as potential anticancer agents on MCF-7 breast cancer cells by inhibiting tubulin polymerization. *Bioorganic Chemistry*, 2020, vol. 103, pp. 104141. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104141>
4. Mohamed S., Dawoud N., Shabaan S. N., Fathall N., Hosni G., Anwer K. E. Synthesis and biological activity of a new class of enamionitrile pyrazole. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2021, vol. 64, no. 6, pp. 3187–3203. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.62916.3350>



14. Beyzaei H., Motraghi Z., Aryan R., Zahedi M. M., Samzadeh-Kermani A. Green one-pot synthesis of novel polysubstituted pyrazole derivatives as potential antimicrobial agents. *Acta Chimica Slovenica*, 2017, vol. 64, no. 4, pp. 911–918. <https://doi.org/10.17344/acsi.2017.3609>
15. Heravi M. R. P., Danafar M., Heravi N. P. One-pot of three-component synthesis of novel biologically important 5-amino-1, 3-diaryl-1H-pyrazole-4-carbonitriles using L-proline catalyst and their antimicrobial activity. *Letters in Organic Chemistry*, 2019, vol. 16, no. 11, pp. 922–930. <https://doi.org/10.2174/1570178616666190315155330>
16. Al-Qalaf F., Mandani F., Abdelkhalik M. M., Basam A. A. Synthesis of 5-substituted 3-amino-1 H-pyrazole-4-carbonitriles as precursors for microwave assisted regiospecific syntheses of pyrazolo [1, 5-a] pyrimidines. *Molecules*, 2008, vol. 14, no. 1, pp. 78–88. <https://doi.org/10.3390/molecules14010078>
17. Singh N., Pandey J. DABCO catalyzed, green and efficient, one-pot multicomponent synthesis of 5-aminopyrazole-4-carbonitrile. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, vol. 4, pp. 100134. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100134>
18. Veerappan T., Rengan R. Arene binuclear Ru (II)-promoted sustainable synthesis of substituted pyrazoles from alcohols via acceptorless dehydrogenative annulation. *Organic Letters*, 2023, vol. 25, no. 22, pp. 4162–4167. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.3c01452>
19. Koli B. P., Gore R. P., Malasane P. R. Green and efficient three-component synthesis of novel isoniazid pyrazoles, molecular docking, antioxidant and antitubercular evaluation. *Synthetic Communications*, 2023, vol. 53, no. 18, pp. 1506–1519. <https://doi.org/10.1080/00397911.2023.2235624>
20. Konstantinova E. A., Meshcheryakova A. A., Vidlatskaya D. V., Sorokin V. V. Synthesis of new potentially biologically active pyrazolocarbonitriles based on hydrazides. *Problems and Achievements of the Chemistry of Oxygen- and Nitrogen-containing Biologically Active Compounds: Collection of Abstracts of the VII All-Russian Youth Conference*. Ufa, Ufa University of Science and Technology Publ., 2023, pp. 41–42 (in Russian). eLIBRARY ID: 55168311

Поступила в редакцию: 08.04.2024; одобрена после рецензирования 20.04.2024; принята к публикации 26.04.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 20.04.2024; accepted for publication 26.04.2024; published 30.09.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 262–270

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 262–270

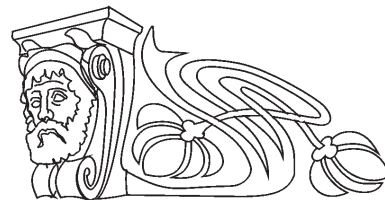
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-262-270>, EDN: GLCUIG

Научная статья

УДК 543.422.3

Влияние цетиламина на спектры поглощения и протолитические свойства люмогаллиона и магнезона ХС



Ю. А. Тюнина , С. А. Шалабай, Н. А. Юрасов, С. Н. Штыков

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Тюнина Юлия Алексеевна, студент кафедры аналитической химии и химической экологии, uliatunina8769@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-7415-9923>

Шалабай Софья Алексеевна, студент кафедры аналитической химии и химической экологии, sshalabay@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-8427-5755>

Юрасов Николай Александрович, кандидат химических наук, заведующий мобильной экологической лабораторией Института химии, nik-yurasov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0620-4680>

Штыков Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, shtykovsn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-5040>

Аннотация. Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие моноазосоединений люмогаллиона (ЛГ) и магнезона ХС (МХС) с цетиламином (ЦА) в широком интервале pH. Показано, что образование ионных ассоциатов ЦА при взаимодействии его катиона с сульфогруппе азосоединений в интервале pH 1–4 не изменяет электронные спектры поглощения азосоединений. Взаимодействие ЦА по диссоциированным ОН-группам, сопряженным с π-системой азореагентов, приводит к bathochromic сдвигу максимума спектра поглощения соответствующей ионной формы реагентов на 15 и 30 нм для двух- и трёхзарядной форм ЛГ соответственно и на 50 нм для двухзарядной формы МХС. Сдвиг максимума спектра поглощения сопровождается смещением величины кажущейся pK реагентов на 2–4 единицы pH, вызванным связыванием диссоциированной формы реагентов. Причиной указанных изменений в спектрах поглощения и протолитических свойствах обоих реагентов является образование гидрофобно-гидратированных ионных ассоциатов азосоединений с катионом цетиламина.

Ключевые слова: моноазосоединения, цетиламин, ионные ассоциаты, спектры поглощения, протолитические свойства

Для цитирования: Тюнина Ю. А., Шалабай С. А., Юрасов Н. А., Штыков С. Н. Влияние цетиламина на спектры поглощения и протолитические свойства люмогаллиона и магнезона ХС // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 262–270. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-262-270>, EDN: GLCUIG

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

The effect of cetylamine on the absorption spectra and protolytic properties of lumogallion and magnezon HS

Yu. A. Tyunina , S. A. Shalabay, N. A. Yurasov, S. N. Shtykov

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Yulia A. Tyunina, uliatunina8769@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-7415-9923>

Sofya A. Shalabay, sshalabay@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-8427-5755>

Nikolay A. Yurasov, nik-yurasov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0620-4680>

Sergei N. Shtykov, shtykovsn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-5040>

Abstract. The interaction of monoazo compounds lumogallion (LG) and magnezon HS (MHS) with cetylamine (CA) in a wide pH range has been studied using a spectrophotometric method. It has been shown that the formation of ionic associates of CA under the interaction of its cation with sulfo group of azo compounds in the pH range 1–4 does not change the electronic absorption spectra of the azo dyes. The interaction of CA at dissociated OH groups conjugated with the π-system of the azo compounds leads to a bathochromic shift in the maximum of the absorption spectrum of the corresponding ionic form of the reagents by 15 and 30 nm for the doubly and triply charged forms of LG, respectively, and by 50 nm for the doubly charged form of MHS. The shift in the maximum of the absorption spectrum is accompanied by the shift in the apparent pK value of the reagents by 2–4 pH units, caused by the binding of the dissociated form of the reagents. The reason for these changes in the absorption spectra and protolytic properties of both reagents is the formation of hydrophobically hydrated ionic associates of azo compounds with the cetylamine cation.

Key words: monoazocompounds, cetylamine, ionic associates, absorption spectra, protolytic properties



For citation: Tyunina Yu. A., Shalabay S. A., Yurasov N. A., Shtykov S. N. The effect of cetylamine on the absorption spectra and protolytic properties of lumogallion and magnezon HS. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 262–270 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-262-270>, EDN: GLCUIG

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Методы спектрофотометрического и люминесцентного анализа, основанные на реакциях в воде, органических растворителях, водно-органических смесях, мицеллярных коллоидных водных средах и растворах с участием твердых плазмонных нанообъектов, а также реакциях на твердых подложках, базируются на использовании органических аналитических реагентов (ОР) [1]. Органические реагенты применяют для определения ионов металлов, анионов, органических и биоорганических соединений. Важнейшими свойствами ОР являются их протолитические и комплексообразующие свойства. Молекулярная и ионная формы хромофорных аналитических реагентов имеют разную окраску или цвет люминесценции и разную интенсивность поглощения или испускания света, которые зависят от природы растворителя, а также присутствия поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других модификаторов ОР [1]. Наиболее сильное воздействие на комплексообразование ОР, их физико-химические и спектральные характеристики оказывает введение в раствор ионных или мицеллярных форм ПАВ, взаимодействие с которыми изменяет свойства среды в микроокружении реагентов [2–4].

Одним из широко известных классов органических реагентов и красителей являются азосоединения [5–7]. Представителями азосоединений, используемых в фотометрическом и люминесцентном методах анализа, являются люмогаллион (ЛГ) и магnezон ХС (МХС). Ранее их применяли для определения металлов в сплавах, почвах, воде, а в последнее время металлы определяют в биологических тканях, клетках и растениях, в том числе в варианте сенсоров или визуализации клетки [8–14]. В единичных работах показано, что мицеллы ПАВ увеличи-

вают интенсивность флуоресценции комплексов металлов с ЛГ [15, 16]. Выявлено, что некоторые ПАВ сильно влияют на спектры поглощения, таутомерию и протолитические свойства самих азосоединений [17, 18]. В связи с этим удивляет отсутствие внимания исследователей к выявлению влияния природы ПАВ на изменение спектральных и физико-химических свойств азосоединений.

Ранее на примере хлорида цетилпиридиния (ЦП) показано, что образование ионных ассоциатов ЛГ и МХС с этим катионным ПАВ (или солюбилизация реагентов в его мицеллах) изменяет спектры поглощения реагентов и их протолитические свойства [17]. Методы электропроводности и ЯМР позволили установить, что причиной этих эффектов являются электростатические взаимодействия между катионным центром ЦП и диссоциированной кислотной группой ОР и гидрофобные взаимодействия между неполярными компонентами ионного ассоциата, изменяющие физико-химические характеристики микроокружения реагента [4, 19]. Круг исследованных азореагентов и ПАВ достаточно ограничен, поэтому не понятно возможны ли такие взаимодействия и изменения свойств ЛГ и МХС в присутствии длинноцепочечных аминов, не имеющих в растворе постоянного положительного заряда как катионные ПАВ?

В связи с этим целью работы явилось изучение взаимодействия ЛГ и МХС с цетиламином (ЦА), катионный заряд которого образуется при протонировании этого длинноцепочечного первичного амина уже в щелочной среде. ЦА и ЦП имеют одинаковый размер гидрофобного алкильного радикала, но разную структуру катионного центра, поскольку ЦА не содержит пиридинового ароматического цикла. Структурные формулы реагентов приведены на рис. 1.

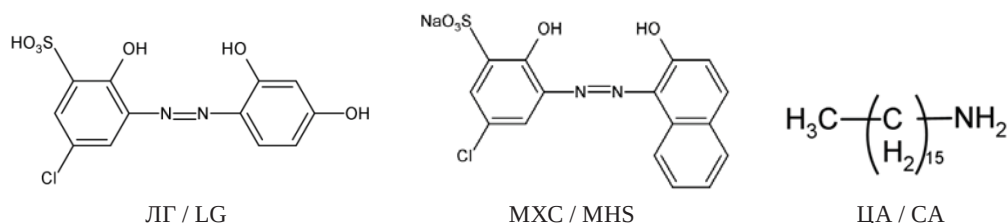


Рис. 1. Структурные формулы ЛГ, МХС и ЦА

Fig. 1. Structural formulas of LG, MHS and CA



Материалы и методы

Использовали люмогаллион, «чда», АО «Вектон» (Россия), магнезон ХС «чда», «Лен-Реактив» (Россия), цетиламин «ТСИ» (Япония). Раствор ЛГ концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М готовили растворением навески 0.0345 г в бидистиллированной воде, в мерной колбе емкостью 100 мл, раствор МХС концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М готовили растворением навески 0.0200 г в этаноле («Био-ФармКомбинат», Россия) в такой же мерной колбе. Раствор ЦА концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ М получали растворением навески 0.1258 г в этаноле в мерной колбе емкостью 50 мл. Необходимые значения величин рН создавали универсальным буферным раствором, а также добавлением необходимого количества 0.01 М HCl с контролем по рН-метру. Для приготовления универсальных буферных растворов использовали 0.04 М растворы ортофосфорной («хч», «Компонент-Реактив», Россия), уксусной («хч», ООО «НеваРеактив», Россия) и борной («осч», «Реахим», Россия) кислот, к смеси которой добавляли 0.2 М раствор NaOH («чда», «Лабтех», Россия) [20]. Буферные растворы хранили в полиэтиленовых ёмкостях (PE-HD, полиэтилен высокой плотности, низкого давления) объемом 0.5 л.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре РВ-2201 («SOLAR», Беларусь) в кварцевых кюветках $l = 10$ мм (Китай). Значения кислотности среды регистрировали на рН-метре «АНИОН-7000» с комбинированным стеклянным электродом «ЭСК-10601» («Инфраспак-Аналит», Россия). Для взвешивания использовали

весы HR-200 («A&D», Япония) с погрешностью 0.0001 г. Аликвоты растворов отбирали дозаторами переменного объема в диапазоне 20–5000 мкл, фирмы «НТМЛ» (Польша) и «SartoriusBiohit» (Финляндия) с1-канальными полипропиленовыми наконечниками для дозаторов, объемами 20–1000 мкл («Ахуген Scientific», США и «Термо Фишер Сайентифик», Россия). Для перемешивания растворов применяли ультразвуковую ванну УЗВ-2,8 («ПКФ «Сапфир», Россия) с рабочей частотой 35 кГц, а также магнитную мешалку («НПО Экрос», (Россия). Реагенты перед использованием сушили в сушильном шкафу СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5 (SNOL 67/350, Латвия).

Результаты и их обсуждение

Несмотря на активное применение ЛГ и МХС в фотометрическом и люминесцентном анализе, а также в качестве индикаторов в комплексонометрии для определения Al, Ga, In, Sc, Nb, Bi, W, Ge, Ni, Zn, Pd, Ca, Mg [21–25], сведения о протолитических равновесиях в растворах ЛГ и МХС единичны и противоречивы [25–28]. В связи с этим на первом этапе нами изучены протолитические свойства обоих реагентов в универсальных буферных растворах при варьировании кислотности растворов через 0.2–0.3 единицы рН.

Спектры поглощения и протолитические свойства ЛГ и МХС

Спектры поглощения ЛГ приведены на рис. 2. Видно, что в спектре ЛГ в интервале рН 2–10 наблюдаются 3 группы полос, имеющих

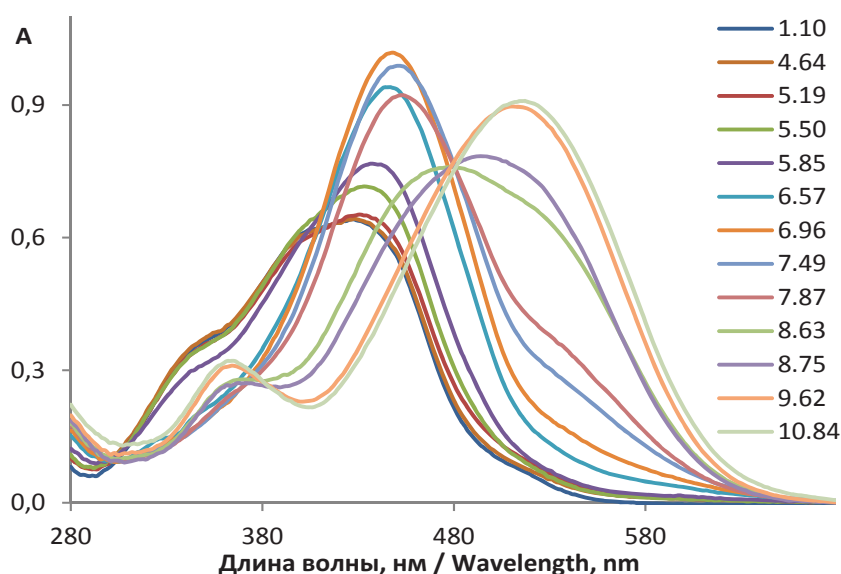


Рис. 2. Влияние рН на спектры поглощения ЛГ, $C_R = 4 \cdot 10^{-5}$ М (цвет онлайн)
Fig. 2. Effect of рН on the absorption spectra of LG, $C_R = 4 \cdot 10^{-5}$ М (color online)



разные максимумы поглощения и форму. В интервале pH 1–5 спектры поглощения (форма H_3R^+ , $\lambda_{\text{max}} = 427$ нм) не изменяются; в этих условиях диссоциирована только сульфогруппа, рК которой, согласно данным литературы, находится вблизи pH 1 [29]. В интервале pH 5.5–7.0 максимум сдвигается до 448 нм (H_2R^{2+}) и растет интенсивность поглощения, связанная с диссоциацией ОН-группы резорцинового кольца, находящейся в *n*-положении к азогруппе [27]. Диссоциация этой группы, вероятно, сопровождается смещением таутомерного азо-хинонгидразонного равновесия, поэтому в спектрах поглощения ЛГ в этом интервале pH отсутствует изобестическая точка [30]. При дальнейшем увеличении pH спектр снова сдвигается в батохромную область и имеет максимум при 515 нм (HR^{3-}), что вызвано диссоциацией ОН-группы, находящейся в бензольном кольце вместе с сульфогруппой и атомом хлора. В этом случае в спектрах четко

видна изобестическая точка при 479 нм и одновременно появляется новая малоинтенсивная полоса с максимумом при 361 нм. Спектральные характеристики этих полос и рассчитанные значения рК ЛГ приведены в таблице. Полученные нами спектральные и кислотные характеристики для ЛГ и МХС с одними данными литературы не совпадают [25, 28], но другим хорошо соответствуют [31].

Спектры поглощения МХС представлены на рис. 3. Число ОН-групп в МХС меньше, поэтому в спектре присутствуют только две высокоинтенсивные полосы с максимумами при 496 нм (H_2R^+) (с гипсохромным плечом при 420 нм, обусловленным таутомерией) и 580 нм (HR^{2-}) (с гипсохромным малоинтенсивным максимумом при 385 нм) и изобестической точкой при 533 нм. Спектральные характеристики этих полос и рассчитанные значения рК ОН-группы бензольного кольца МХС приведены в таблице.

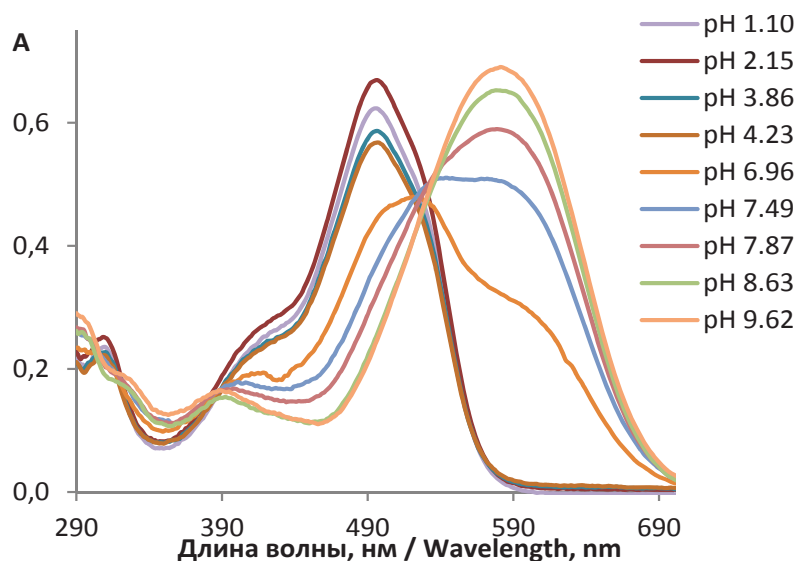


Рис. 3. Влияние pH на спектры поглощения МХС, $C_R = 2 \cdot 10^{-5}$ М (цвет онлайн)

Fig. 3. Effect of pH on the absorption spectra of MHS, $C_R = 2 \cdot 10^{-5}$ M (color online)

Результаты расчета рКа МХС и ЛГ в присутствии ЦА и ЦП

The results of the calculations of the pKa for MHS and LG, in the presence of both CA and CP

| Реагент / Reagent | λ_{max} , нм / λ_{max} , nm | | λ_{max} , $R_{\text{ЦП}}$, нм / λ_{max} , R_{CP} , nm [17] | | λ_{max} , $R_{\text{ЦА}}$, нм / λ_{max} , R_{CA} , nm | | рК _{лит} / рК _{lit} | | рК _{эсп} / рК _{exp} | | рК _{ЦП} / рК _{CP} | | рК _{ЦА} / рК _{CA} | |
|----------------------|--|-----|---|-----|--|-----|--|-------------|--|-------------|--|-----------|--|---------|
| | МХС / MHS | 580 | | 680 | 630 | 5.2 | 7.6 | 7.16 ± 0.12 | | 5.11 ± 0.12 | | 3.2 ± 0.4 | | |
| ЛГ / LG | 428 | 444 | 458 | 600 | 463 | 547 | 6.31 | 8.86 | 5.9±0.2 | 8.21±0.12 | 4.3±0.2 | 7.2±0.2 | – | 5.9±0.1 |



Влияние ЦА на спектры поглощения и протолитические свойства ЛГ и МХС

Протонированная форма ЦА может образовывать с отрицательно заряженными сульфогидрокси группами ЛГ и МХС нейтральные гидрофобно-гидратированные ионные ассоциаты $R\text{-ЦА}^+$, $R^2\text{-(ЦА)}_2^{2+}$ и $R^3\text{-(ЦА)}_3^{3+}$, которые выпадают в осадок, но растворяются при небольшом избытке ПАВ. Взаимодействие катиона ЦА по сульфогруппе обоих реагентов, имеющей изолированную π -систему, не изменяло их спектры поглощения и выражалось только в образовании коллоидного раствора гидрофобного ионного ассоциата $R\text{-ЦА}^+$.

Влияние ЦА на спектры поглощения и протолитические свойства ЛГ показано на рис. 4. Взаимодействие по гидроксигруппе, как видно из рис. 4 и таблицы, приводит к батохромному

смещению максимума спектра с 448 до 462 нм, что может быть связано с образованием ионного ассоциата $R^2\text{-(ЦА)}_2^{2+}$ по сульфогруппе, находящейся в n -положении к азогруппе реагента. Характерно, что одновременно с этим ионным ассоциатом образуется и ионный ассоциат $R^3\text{-(ЦА)}_3^{3+}$, поскольку в спектре одновременно существует еще одна новая полоса с максимумом при 546 нм, которая сдвинута батохромно по отношению к диссоциированной форме HR^{3-} ($\lambda = 515$ нм) ЛГ. Одновременное существование двух ионных ассоциатов может быть связано с гидрофобизацией микроокружения реагента, приводящей к смещению кажущейся pK ОН-группы реагента в более кислую область, что описано ранее для взаимодействия ЛГ с ЦП [17]. Кажущиеся значения pK двух ОН-групп ЛГ в присутствии ЦА приведены в таблице.

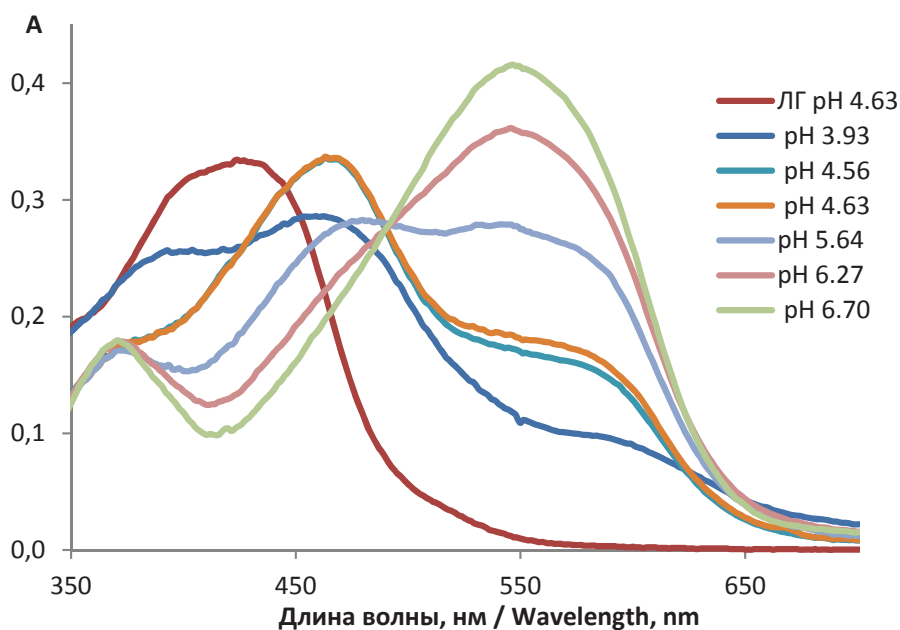


Рис. 4. Влияние pH на спектры поглощения ионных ассоциатов ЛГ-ЦА, $C_{\text{ЛГ}} = 4 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{ЦА}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М (цвет онлайн)

Fig. 4. Effect of pH on the absorption spectra of ionic associates of LG-CA; $C_{\text{LG}} = 4 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{CA}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М (color online)

Изменения в спектрах поглощения МХС в присутствии ЦА отражены на рис. 5. Видно, что до pH 2, когда диссоциирована только сульфогруппа, максимум спектра поглощения остается неизменным. В то же время взаимодействие по ОН-группе сопровождается батохромным сдвигом в спектре МХС на 50 нм, что значительно больше, чем при образовании ионного ассоциата $R^3\text{-(ЦА)}_3^{3+}$ для той же ОН-группы бензольного

кольца ЛГ. Необычайно сильное влияние ЦА оказывает на значение кажущейся pK диссоциации МХС, которая смещается почти на 4 единицы pH в кислую область (см. таблицу), что наблюдается чрезвычайно редко [32]. Можно предположить, что причиной такого явления может служить перенос протона с ОН-группы на аминогруппу ЦА и образование ионного ассоциата стабилизированного Н-связью.

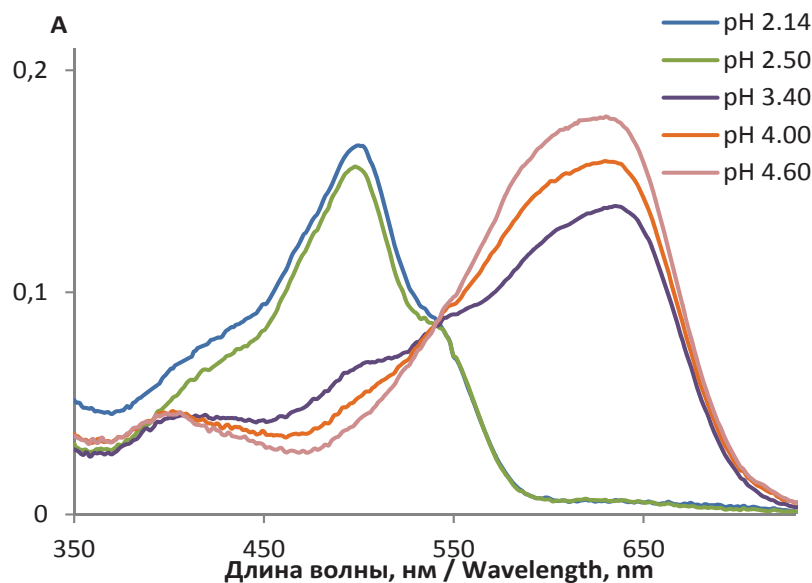


Рис. 5. Влияние pH на спектры поглощения ионных ассоциатов МХС-ЦА, $C_{\text{МХС}} = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{ЦА}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М (цвет онлайн)
 Fig. 5. Effect of pH on the absorption spectra of ionic associates of MHS-CA; $C_{\text{MHS}} = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{СА}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М (color online)

Заключение

Исследование взаимодействия цетиламина с люмогаллионом и магниезоном ХС показало, что наблюдаемые изменения в спектрах поглощения имеют тот же характер, что и при образовании ионных ассоциатов этих азосоединений с катионом цетилпиридиния, однако батохромные сдвиги существенно меньше. В то же время сдвиг pK диссоциации фенольной OH-группы, находящейся вместе с сульфогруппой и атомом хлора в одном бензольном кольце, на 2–4 единицы pH в кислую область такой же значительный, как и при взаимодействии с цетилпиридинием, особенно для магниезона ХС. В связи с этим можно предположить, что на сдвиг в спектрах влияет природа катионного центра ПАВ, а сдвиг pK определяется длиной углеводородного радикала, который гидрофобизирует микроокружение моноазосоединений и который для ЦП и ЦА одинаков по величине.

Список литературы

1. Саввин С. Б., Штыков С. Н., Михайлова А. В. Органические реагенты в спектрофотометрическом анализе // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 4. С. 380–389. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEN001189>
2. Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 679–686. <https://doi.org/10.1007/BF02827992>
3. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Белоусова В. В., Сухова Л. К., Штыков С. Н. О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в системах органический реагент–ион металла–ПАВ // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 8. С. 1473–1484.
4. Штыков С. Н., Паршина Е. В. Микроокружение и свойства органических реагентов в растворах ПАВ // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50, № 7. С. 740–746.
5. Bafana A., Devi S. S., Chakrabarti T. Azo dyes: Past, present and the future // Environ. Rev. 2011. Vol. 19. P. 350–370. <https://doi.org/10.1139/a11-018>
6. Eltaboni F., Bader N., El-Kailany R., Elsharif N., Ahmida A. Chemistry and applications of azo dyes: A comprehensive review // J. Chem. Rev. 2022. Vol. 4, № 4. P. 313–330. <https://doi.org/10.22034/jcr.2022.349827.1177>
7. Амелин В. Г., Третьяков А. В. Адсорбционно закрепленные азореагенты в химических методах анализа, использующих принципы осадочной хроматографии на бумаге // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 8. С. 829–837. <https://doi.org/10.1023/A:1025031510057>
8. Mirza A., King A., Troakes C., Exley C. The identification of aluminum in human brain tissue using lumogallion and fluorescence microscopy // J. Alzheimer Disease. 2016. Vol. 54. P. 1333–1338. <https://doi.org/10.3233/JAD-160648>
9. Mile I., Svensson A., Darabi A., Mold M., Siesjö P., Eriksson H. Al adjuvants can be tracked in viable



- cells by lumogallion staining // *J. Immunol. Methods*. 2015. Vol. 422. P. 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jim.2015.04.008>
10. Mold M., Eriksson H., Siesjö P., Darabi A., Shardlow E., Exley C. Unequivocal identification of intracellular aluminium adjuvant in a monocytic THP-1 cell line // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. ID 6287. <https://doi.org/10.1038/srep06287>
11. Reichert K. P., Pillat M. M., Schetinger M. R. C., Botari N. B., Palma T. V., Assmann C. E., Gutierrez J. M., Henning Ulrich H., Andrade C. M., Exley C., Morsch V. M. M. Aluminum-induced alterations of purinergic signaling in embryonic neural progenitor cells // *Chemosphere*. 2020. Vol. 251. ID 126642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126642>
12. Kataoka T., Mori M., Nakanishi T. M., Matsumoto S., Uchiyama A. Highly sensitive analytical method for aluminum movement in soybean root through lumogallion staining // *J. Plant Res.* 1997. Vol. 110. P. 305–309. <https://doi.org/10.1007/BF02524927>
13. Mendecki L., Granados-Focil S., Jendrlin M., Mold M., Radu A. Self-plasticized, lumogallion-based fluorescent optical sensor for the determination of aluminium (III) with ultra-low detection limits // *Anal. Chim. Acta*. 2020. Vol. 1101. P. 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.12.021>
14. Иванов В. М., Дегтярёв М. Ю. Фотометрические и цветометрические характеристики комплексов вольфрама (VI) с о,о'-диоксиазосоединениями // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2001. Т. 42, № 2. С. 270–272.
15. Ishibashi N., Kina K. Sensitivity enhancement of the fluorometric determination of aluminum by the use of surfactant // *Anal. Lett.* 1972. Vol. 5, № 9. P. 637–641. <https://dx.doi.org/10.1080/00032717208064341>
16. Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Пшинко Г. Н., Денисенко В. П. Повышение чувствительности флуоресцентных реакций комплексообразования алюминия, галлия и индия с люмогаллионом ИРЕА с помощью катионного ПАВ // *Укр. хим. журн.* 1980. Т. 46, № 2. С. 200–204.
17. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Ассоциаты некоторых азосоединений с длинноцепочечными четвертичными аммониевыми солями и применение их в анализе органических реагентов // *Журн. аналит. химии*. 1978. Т. 33, № 5. С. 865–870.
18. Штыков С. Н., Окунев А. В., Сафарова М. И. Таутомерное равновесие сульфопроизводных 4-(фенилазо)-1-нафтолов в мицеллярных растворах неионных ПАВ // *Журн. аналит. химии*. 2003. Т. 58, № 11. С. 1154–1161.
19. Саввин С. Б., Маров И. Н., Чернова Р. К., Штыков С. Н., Соколов А. Б. Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными поверхностно-активными веществами // *Журн. аналит. химии*. 1981. Т. 36, № 5. С. 850–859.
20. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1989. 448 с.
21. Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе. М. : Химия, 1980. 448 с.
22. Dictionary of analytical reagents / eds. A. Townshend, D. T. Burns, Ryszard Lobinski, E. J. Newman, G. Guilbault, Z. Marczenko, H. Onishi. Dordrecht : Springer-Science+Business Media, 1993. 1391 p.
23. Индикаторы : в 2 т. Т. 1 / под ред. Э. Бишоп. М. : Мир, 1976. 496 с.
24. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами. Сообщение 20. Взаимодействие германия (IV) с 2,2'-диокси- и 2,2',4'-триоксиазосоединениями // *Журн. аналит. химии*. 1969. Т. 24, № 10. С. 1559–1563.
25. Ахмедли М. К., Гамбаров Д. Г. Фотометрическое исследование соединений скандия с магнием и разработка методики определения его // *Учен. зап. Азербайджан. гос. ун-та. Сер. хим.* 1966. № 4. С. 19–22.
26. Алимарин И. П., Хань Си-и. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ниобия при помощи люмогаллиона // *Журн. аналит. химии*. 1963. Т. 18, № 1. С. 82–87.
27. Салихов В. Д., Ямпольский М. З. Спектрофотометрическое изучение люмогаллиона и его комплекса с галлием // *Журн. аналит. химии*. 1965. Т. 20, № 12. С. 1299–1305.
28. Манджгаладзе О. В., Назаренко В. А. Константы диссоциации некоторых 2,2'-диоксиазосоединений в растворах с ионной силой 1,0 // *Журн. физ. химии*. 1968. Т. 42, № 11. С. 2957–2959.
29. Snigur D. V., Chebotarev A. N., Bevziuk K. V. Acid-base properties of azo dyes in solution studied using spectrophotometry and colorimetry // *J. Appl. Spectrosc.* 2018. Vol. 85, № 1. P. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
30. Лозинская Е. Ф., Дедков Ю. М. Протолитические свойства некоторых реагентов – азозамещенных АШ-кислоты // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62, № 8. С. 874–880. <https://doi.org/10.1134/S1061934807080163>
31. Nadzhafova O. Yu., Zaporozhets O. A., Rachinska I. V., Fedorenko L. L., Yusupov N. Silica gel modified with lumogallion for aluminum determination by spectroscopic methods // *Talanta*. 2005. Vol. 67. P. 767–772. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.002>
32. El Seoud O. A. Effects of organized surfactant assemblies on acid-base equilibria // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1989. Vol. 30. P. 1–30. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(89\)80002-8](https://doi.org/10.1016/0001-8686(89)80002-8)

References

1. Savvin S. B., Shtykov S. N., Mikhailova A. V. Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis.



- Rus. Chem. Rev., 2006, vol. 75, no. 4, pp. 341–349. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH001189>
2. Shtykov S. N. Surfactants in analysis: Progress and development trends. *J. Anal. Chem.*, 2000, vol. 55, no. 7, pp. 608–614. <https://doi.org/10.1007/BF02827992>
 3. Savvin S. B., Chernova R. K., Belousova V. V., Sukhova L. K., Shtykov S. N. On the mechanism of action of cationic surface-active substances (SAS) in organic reagent-metal ion-SAS systems. *J. Anal. Chem.*, 1978, vol. 33, no. 8, pp. 1473–1484 (in Russian).
 4. Shtykov S. N., Parshina E. V. Microenvironments and properties of organic reagents in solutions of surfactants. *J. Anal. Chem.*, 1995, vol. 50, no. 7, pp. 740–746 (in Russian).
 5. Bafana A., Devi S. S., Chakrabarti T. Azo dyes: Past, present and the future. *Environ. Rev.*, 2011, vol. 19, pp. 350–370. <https://doi.org/10.1139/a11-018>
 6. Eltaboni F., Bader N., El-Kailany R., Elsharif N., Ahmida A. Chemistry and applications of azo dyes: A comprehensive review. *J. Chem. Rev.*, 2022, vol. 4, no. 4, pp. 313–330. <https://doi.org/10.22034/jcr.2022.349827.1177>
 7. Amelin V. G., Tret'yakov A. V. Adsorption-bonded azo reagents in chemical tests based on the principles of precipitation paper chromatography. *J. Anal. Chem.*, 2003, vol. 58, no. 8, pp. 740–747. <https://doi.org/10.1023/A:1025031510057>
 8. Mirza A., King A., Troakes C., Exley C. The identification of aluminum in human brain tissue using lumogallion and fluorescence microscopy. *J. Alzheimer Disease*, 2016, vol. 54, pp. 1333–1338. <https://doi.org/10.3233/JAD-160648>
 9. Mile I., Svensson A., Darabi A., Mold M., Siesjö P., Eriksson H. Al adjuvants can be tracked in viable cells by lumogallion staining. *J. Immunol. Methods*, 2015, vol. 422, pp. 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jim.2015.04.008>
 10. Mold M., Eriksson H., Siesjö P., Darabi A., Shardlow E., Exley C. Unequivocal identification of intracellular aluminium adjuvant in a monocytic THP-1 cell line. *Sci. Rep.*, 2014, vol. 4, ID 6287. <https://doi.org/10.1038/srep06287>
 11. Reichert K. P., Pillat M. M., Schetinger M. R. C., Bottari N. B., Palma T. V., Assmann C. E., Gutierrez J. M., Henning Ulrich H., Andrade C. M., Exley C., Morsch V. M. M. Aluminum-induced alterations of purinergic signaling in embryonic neural progenitor cells. *Chemosphere*, 2020, vol. 251, ID 126642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126642>
 12. Kataoka T., Mori M., Nakanishi T. M., Matsumoto S., Uchiumi A. Highly sensitive analytical method for aluminum movement in soybean root through lumogallion staining. *J. Plant Res.*, 1997, vol. 110, pp. 305–309. <https://doi.org/10.1007/BF02524927>
 13. Mendecki L., Granados-Focil S., Jendrlin M., Mold M., Radu A. Self-plasticized, lumogallion-based fluorescent optical sensor for the determination of aluminium (III) with ultra-low detection limits. *Anal. Chim. Acta*, 2020, vol. 1101, pp. 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.12.021>
 14. Ivanov V. M., Degterev M. Y. The spectrophotometric and colourimetric properties of tungsten (VI) complexes with o,ó-dihydroxiazoo compounds. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 2001, vol. 42, no. 2, pp. 270–272 (in Russian).
 15. Ishibashi N., Kina K. Sensitivity enhancement of the fluorometric determination of aluminum by the use of surfactant. *Anal. Lett.*, 1972, vol. 5, no. 9, pp. 637–641. <https://dx.doi.org/10.1080/00032717208064341>
 16. Pilipenko A. T., Volkova A. I., Pshinko G. N., Denisenko V. P. Increasing the sensitivity of fluorescent reactions of the complexation of aluminum, gallium and indium with lumogallion IREA using a cationic surfactant. *Ukr. khim. zhurn.*, 1980, vol. 46, no. 2, pp. 200–204 (in Russian).
 17. Savvin S. B., Chernova R. K., Shtykov S. N. Associates of some azocompounds with long-chain quaternary ammonium salt and their application in analysis of organic reagents. *J. Anal. Chem.*, 1978, vol. 33, no. 5, pp. 865–870 (in Russian).
 18. Shtykov S. N., Okunev A. V., Safarova M. I. Tautomeric equilibrium in sulfo derivatives of 4-(phenylazo)-1-naphthol in micellar solutions of nonionic surfactants. *J. Anal. Chem.*, 2003, vol. 58, no. 11, pp. 1031–1037. <https://doi.org/10.1023/A:1027373003759>
 19. Savvin S. B., Marov I. N., Chernova R. K., Shtykov S. N., Sokolov A. B. Electrostatic and hydrophobic effects in the formation of associates of organic reagents with cationic surfactants. *J. Anal. Chem.*, 1981, vol. 36, no. 5, pp. 850–859 (in Russian).
 20. Lur'e Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of Analytical Chemistry. 6th ed., rev., exp.]. Moscow, Khimiia, 1989. 448 pp. (in Russian).
 21. Korenman I. M. *Organicheskie reagenty v neorganicheskom sinteze* [Organic reagents in inorganic analysis]. Moscow, Khimiya, 1980. 448 p. (in Russian).
 22. Townshend A., Burns D. T., Lobinski Ryszard, Newman E. J., Guilbault G., Marczenko Z., Onishi H., eds. *Dictionary of Analytical Reagents*. Dordrecht, Springer-Science+ Business Media, 1993. 1391 p.
 23. Bishop E., ed. *Indicators: in 2 vols. Vol. 1*. Oxford, Pergamon Press, 1972. 496 p.
 24. Nazarenko V. A., Flyantikova G. V. Study of the chemistry of reactions of ions of multivalent elements with organic reagents. Communication 20. Interaction of germanium (IV) with 2,2'-dioxy- and 2,2'4'-trioxyazo compounds. *J. Anal. Chem.*, 1969, vol. 24, no. 10, pp. 1559–1563 (in Russian).
 25. Akhmedli M. K., Gambarov D. G. Photometric study of scandium compounds with magnezon and development of a method for scandium determination. *Uchenye zapiski Azerbaijan State Univ. Ser. Chem.*, 1966, no. 4, pp. 19–22 (in Russian).
 26. Alimarin I. P., Han Si-i. Extraction-spectrophotometric determination of niobium using lumogallion. *J. Anal. Chem.*, 1963, vol. 18, no. 1, pp. 82–87 (in Russian).



27. Salikhov V. D., Iampol'skii M. Z. Spectrophotometric study of lumogallion and its complex with gallium. *J. Anal. Chem.*, 1965, vol. 20, no. 12, pp. 1299–1305 (in Russian).
28. Manjgaladze O. V. Nazarenko V. A. Dissociation constants of some 2,2'-dioxyazo compounds in solutions at an ionic strength of 1.0. *Russian J. Phys. Chem.*, 1968, vol. 42, no. 11, pp. 2957–2959 (in Russian).
29. Snigur D. V., Chebotarev A. N., Bevziuk K. V. Acid–base properties of azo dyes in solution studied using spectrophotometry and colorimetry. *J. Appl. Spectrosc.*, 2018, vol. 85, no. 1, pp. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
30. Lozinskaya E. F., Dedkov Yu. M. Protolytic properties of some reagents – H-acid azo derivatives. *J. Anal. Chem.*, 2007, vol. 62, no. 8, pp. 788–793. <https://doi.org/10.1134/S1061934807080163>
31. Nadzhafova O. Yu., Zaporozhets O. A., Rachinska I. V., Fedorenko L. L., Yusupov N. Silica gel modified with lumogallion for aluminum determination by spectroscopic methods. *Talanta*, 2005, vol. 67, pp. 767–772. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.002>
32. El Seoud O. A. Effects of organized surfactant assemblies on acid-base equilibria. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1989, vol. 30, pp. 1–30. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(89\)80002-8](https://doi.org/10.1016/0001-8686(89)80002-8)

Поступила в редакцию: 09.04.2024; одобрена после рецензирования 18.04.2024;
принята к публикации 22.04.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 09.04.2024; approved after reviewing 18.04.2024;
accepted for publication 22.04.2024; published 30.09.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 271–281
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 271–281
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-271-281>, EDN: HEPTCV

Научная статья
УДК 543.422.3-74

Идентификация цефалоспориновых антибиотиков с использованием ИК-спектроскопии и хемометрических алгоритмов



А. Ю. Шабунина, Т. Ю. Русанова ✉

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Шабунина Анна Юрьевна, студент кафедры аналитической химии и химической экологии, kalinichenkoau@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-5329-9896>

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии, tatyanarys@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5902-3707>

Аннотация. Показано использование ИК-спектроскопии в средней области в сочетании с хемометрическими алгоритмами для идентификации цефалоспориновых антибиотиков в виде порошков для инъекций. В качестве объектов исследования выбраны цефалоспорины III поколения: цефтриаксон, цефтазидим, цефотаксим, широко применяющиеся в фармацевтической практике. ИК-спектры препаратов регистрировали с использованием ИК-фурье-спектрометра ФТ-801 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения. Обработку результатов осуществляли в компьютерном пакете Microsoft Excel с надстройкой XLSTAT методом главных компонент (МГК) / principal component analysis (PCA), методом *k*-средних / *k*-means и агломеративной иерархической кластеризации / agglomerative hierarchical clustering (AHC). Показано, что с помощью данных алгоритмов можно провести идентификацию исследуемых цефалоспориновых антибиотиков различных производителей. В методе МГК точки, соответствующие образцам, находятся в отдельных квадрантах в зависимости от природы антибиотика. Методом *k*-средних получено разделение антибиотиков на классы, также видны различия и в самих классах в зависимости от производителя. Наиболее наглядное разделение цефалоспоринов наблюдается при представлении данных методом АНС в виде дендрограммы.

Ключевые слова: цефалоспориновые антибиотики, ИК-спектроскопия в средней области, хемометрический анализ, метод главных компонент, агломеративная иерархическая кластеризация, метод *k*-средних

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-23-00519.

Для цитирования: Шабунина А. Ю., Русанова Т. Ю. Идентификация цефалоспориновых антибиотиков с использованием ИК-спектроскопии и хемометрических алгоритмов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 271–281. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-271-281>, EDN: HEPTCV

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

The identification of cephalosporins antibiotics using IR spectroscopy and chemometric algorithms

A. Yu. Shabunina, T. Yu. Rusanova ✉

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Anna Yu. Shabunina, kalinichenkoau@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-7456-033X>

Tatiana Yu. Rusanova, tatyanarys@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5902-3707>

Abstract. The use of mid-field infrared spectroscopy in combination with chemometric algorithms for the identification of cephalosporin antibiotics in the form of injectable powders is demonstrated. III generation cephalosporins have been selected as objects of the study: ceftriaxone, ceftazidime, cefotaxime, which are widely used in pharmaceutical practice. IR spectra of the medical preparations have been recorded using an FT-801 Fourier transform IR spectrometer with an attenuated total reflection (ATR) attachment. The results have been processed in the Microsoft Excel computer package with the XLSTAT add-in using the principal component analysis (PCA), the *k*-means method and agglomerative hierarchical clustering (AHC). It has been shown that using these algorithms it is possible to identify the studied cephalosporin antibiotics from different manufacturers. In the PCA method, points corresponding to samples are located in separate quadrants depending on the nature of the antibiotic. The *k*-means method has been used to divide antibiotics into classes; differences are also visible in the classes themselves, depending on the manufacturer. The clearest separation of cephalosporins is observed when data are presented using the AHC method in the form of a dendrogram.

Key words: cephalosporin antibiotics, mid-IR spectroscopy, chemometric analysis, principal component analysis, agglomerative hierarchical clustering, *k*-means method

Acknowledgements. This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 24-23-00519).



For citation: Shabunina A. Yu., Rusanova T. Yu. The identification of cephalosporins antibiotics using IR spectroscopy and chemometric algorithms. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 271–281 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-271-281>, EDN: HEPTCV

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Антибиотики – это химиотерапевтические вещества, образуемые при биосинтезе микроорганизмов, и их производные, а также вещества, полученные путем химического синтеза или выделенные из природных источников (ткани животных и растений), обладающие способ-

ностью избирательно подавлять в организме возбудителей заболеваний (бактерии, грибы, простейшие) [1]. Наиболее широко применяются антибиотики тетрациклинового, хинолонового рядов и β -лактамы [2].

На рис. 1 приведены структурные формулы исследуемых в данной работе цефалоспориновых антибиотиков.

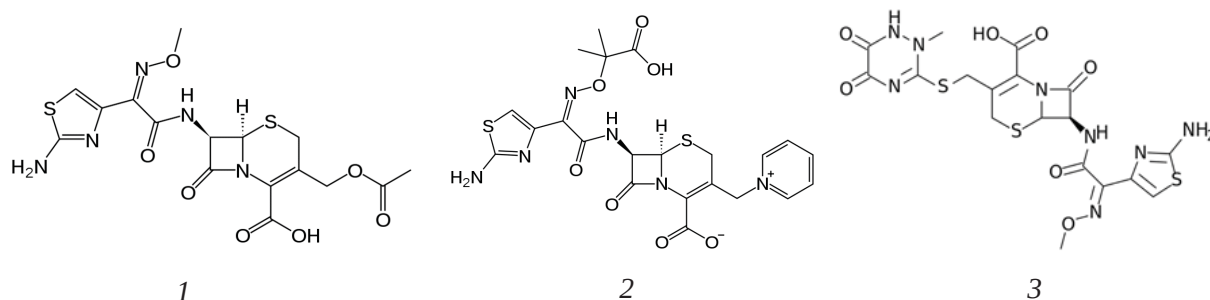


Рис. 1. Структурные формулы цефалоспориновых антибиотиков: 1 – цефотаксим (ЦФМ), 2 – цефтазидим (ЦФТМ), 3 – цефтриаксон (ЦФТР)

Fig. 1. Structural formulas of cephalosporin antibiotics: 1 – cefotaxime (CFM), 2 – ceftazidime (CFTM), 3 – ceftriaxone (CFTR)

Контроль лекарственных препаратов осуществляется на основании нормативных документов, основным из которых является Государственная фармакопея Российской Федерации [3]. Для идентификации и определения антибиотиков чаще всего применяют хроматографические [4] и спектроскопические методы [4–6]. Хроматографические методы требуют дорогостоящего оборудования, зачастую длительной пробоподготовки и высококвалифицированного персонала. Поэтому перспективным является сочетание спектроскопических методов определения антибиотиков с хемометрическими алгоритмами.

В литературе описано сочетание многомерной флуоресцентной спектроскопии (3D и 2D) с хемометрическими инструментами для обнаружения и количественного определения пенициллина, сульфадиазина и тетрациклина в молоке. Выявлена отрицательная корреляция между концентрацией антибиотика и высотой пика флуоресценции ($r \geq 0,963$ и $p \leq 0,002$). Установлена возможность количественного определения антибиотиков: $R^2 > 0,9$, что указывает на приемлемую точность разработанной методики [7].

В работе [8] использовались хемометрические инструменты для исследования качества

данных трех- и четырехсторонней жидкостной хроматографии, полученных с помощью двух разных флуоресцентных детекторов и применяемых для определения хинолоновых антибиотиков в животных тканях. Десять хинолоновых антибиотиков были одновременно проанализированы в съедобных тканях животных. Метод многомерного разрешения кривых с использованием ограниченного алгоритма чередующихся наименьших квадратов / multivariate curve resolution alternating least-squares (MCR-ALS) обеспечил результаты со средними относительными ошибками прогнозирования в диапазоне 4–12%.

Предложен быстрый и простой метод определения пенициллиновых антибиотиков в лекарственных средствах. Он основан на жидкостно-жидкостной микроэкстракции ассоциатов пенициллина с метиленовым синим и измерении колориметрических характеристик экстрактов с помощью смартфона и программного обеспечения. Пределы обнаружения и определения составляют 0,2 и 0,6–0,8 мкг/мл соответственно. Массив данных (колориметрические параметры в системе RGB) обрабатывались методами PCA, иерархического кластерного анализа / hierarchical cluster analysis (HCA) и метода k -средних с



использованием программного обеспечения XLSTAT. Калибровочные характеристики линейны с коэффициентами достоверности аппроксимации $>0,99$ [9].

Исследовали возможность определения цефокситина натрия шестью хемометрическими моделями (регрессия на главные компоненты/principal component regression (PCR), проекция на латентные структуры/partial least squares (PLS), генетический алгоритм/genetic algorithm (GA), сочетание генетического алгоритма и проекции на латентные структуры (GA-PLS), искусственная нейронная сеть/artificial neural network (ANN), комбинация генетических алгоритмов с искусственной нейронной сетью (GA-ANN)). Более надежные модели получены на основе GA, они показывают меньшие величины среднеквадратичной погрешности градуировки/root-mean square error of calibration (RMSEC) и среднеквадратичной погрешности прогноза/root-mean square error of prediction (RMSEP) [10].

Хемометрические подходы использованы для определения цефалоспоринов в сточных водах [11]. Для определения цефпрозила, цефрадина и цефадроксила сравнивали PCR, PLS, MCR-ALS и ANN. Для предложенных хемометрических методов получены удовлетворительные результаты, тогда как метод ANN показал наилучшие аналитические характеристики. Методом MCR-ALS получили хорошую корреляцию между экспериментальными и расчетными спектрами трех компонентов.

Разработан метод быстрой идентификации производителей лекарственных средств на основе спектроскопии лазерного пробоя [12]. Хемометрическими методами обрабатывались спектры от 12 образцов трех типов пенициллина (таблетки феноксиметилпенициллина калия, капсулы амоксициллина и таблетки амоксициллина и клавуланата калия), выпускаемые 10 производителями. Характерные линии трех типов пенициллина были ранжированы по важности методом случайного леса/random forest (RF). Для идентификации использовали – линейный дискриминантный анализ/linear discriminant analysis (LDA), метод опорных векторов/support vector machines (SVM) и ANN. RF-ANN обеспечил лучший результат классификации и 100%-ную точность идентификации производителя пенициллина.

Предложен метод идентификации, сочетающий терагерцовую (ТГц) спектроскопию и хемометрический подход [13]. В работе исследованы шестнадцать типов антибиотиков, включая цефалоспорины, макролиды и тетрациклины. Для

уменьшения размерности данных реализованы метод главных компонент и стохастическое вложение соседей с t-распределением/t-distributed stochastic neighbor embedding (t-SNE). Данные после уменьшения размерности обработаны методом SVM. Проведено сравнение различных методов оптимизации параметров модели: поиск по сетке/grid search (GS), GA и оптимизация роя частиц/particle swarm optimization (PSO). При использовании модели t-SNE-PSO-SVM достигнута самая высокая средняя точность, которая составила 99,91%. Таким образом, показано, что комбинация ТГц-спектроскопии и хемометрического распознавания обладает большим потенциалом для идентификации лекарственных веществ [13].

Сочетание спектроскопии ближнего инфракрасного диапазона с хемометрическими алгоритмами дает возможность точного, быстрого и неразрушающего метода идентификации антибиотиков. Для аутентификации антибиотиков использовалась БИК-спектроскопия с PCA и мягким независимым моделированием аналогии классов/soft independent modelling by class analogy (SIMCA) [14]. Всего проанализировано 23 антибиотика, которые соответствовали шести различным активным фармацевтическим ингредиентам: тригидрату амоксициллина и клавулановой кислоте, дигидрату азитромицина, гидрохлориду ципрофлоксацина, гидрохлориду доксициклина и офлоксацину. PCA показал отдельные кластеры, соответствующие каждой группе антибиотиков. SIMCA обеспечило более точную классификацию по сравнению с PCA для всех антибиотиков, за исключением ципрофлоксацина, в продуктах которого имеется много вспомогательных веществ с перекрывающимися спектрами.

В работе [15] исследована возможность использования ближней инфракрасной спектроскопии в сочетании с классовым моделированием для аутентификации антибиотиков. Всего собран 591 образец антибиотиков девяти классов различных лекарственных форм. Для анализа использовался метод PCA. В качестве целевых классов для экспериментов использовались три вида антибиотиков. Результаты подтвердили, что такая схема осуществима и может быть использована при скрининге поддельных лекарств.

В литературе нами найдена только одна работа, посвященная применению ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в сочетании с хемометрикой для анализа препаратов антибиотиков. В работе [16] предложен способ количественного определения



цефиксима методом ИК-спектроскопии с приставкой НПВО [16]. Спектральные данные в диапазоне частот от 890 до 1179 см⁻¹ обрабатывали методом PLS, коэффициент корреляции составил 0,99976, а значение RMSEP 3,45%.

Литературные данные по анализу антибиотиков спектроскопическими методами в

сочетании с хемометрическими алгоритмами суммированы в табл. 1. Как видно из обзора литературы, сочетание спектроскопических методов и хемометрических подходов имеет высокий потенциал для идентификации и определения антибиотиков и реализовано далеко не в полной мере, в особенности в случае спектроскопии НПВО.

Таблица 1 / Table 1

Применение спектроскопических методов с хемометрическими алгоритмами для обнаружения и определения антибиотиков
Application of spectroscopic methods with chemometric algorithms for the detection and determination of antibiotics

| Аналит / Analyte | Метод / Method | | Основные результаты / Main results | Ссылка / Reference |
|--|--|--|---|--------------------|
| | Аналитический / Analytical | Хемометрический / Chemometrics | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Пенициллин, сульфадиазин, тетрациклин / Penicillin, sulfadiazine, tetracycline | Многомерная флуоресцентная спектроскопия / Multidimensional fluorescence spectroscopy | PCA | Отрицательная корреляция между концентрацией антибиотика и высотой пика флуоресценции ($r = 0,99$) / Negative correlation between antibiotic concentration and fluorescence peak height ($r = 0,99$) | [7] |
| Хинолоновые антибиотики / Quinolone antibiotics | Флуоресцентное детектирование после хроматографического разделения / Fluorescence detection after chromatographic separation | MCR-ALS | Средняя относительная погрешность прогноза составляет 4–12% / Average relative forecast errors 4–12% | [8] |
| Пенициллиновые антибиотики / Penicillin antibiotics | Цветометрия / Colorimetry | PCA, HCA, k -средних / k -means | Коэффициент детерминации $R^2 > 0,99$ / R -squared $> 0,99$ | [9] |
| Цефокситин натрия / Cefoxitin sodium | УФ-спектроскопия / UV spectroscopy | PCR, PLS, GA, GA-PLS, ANN, GA-ANN | Более надежные модели получены на основе GA (метод GA-PLS: $R^2 = 0,9995$) / More reliable models are obtained based on GA (GA-PLS method: $R^2 = 0,9995$) | [10] |
| Цефалоспориновые антибиотики / Cephalosporin antibiotics | УФ-спектроскопия / UV spectroscopy | PCR, PLS, MCR-ALS, ANN | Наилучшие аналитические параметры получены при использовании ANN / The best analytical parameters obtained using ANN: RMSEC 0,0812–0,1308, R^2 0,9997–0,9999, RMSEP 0,1774–0,2533 | [11] |
| 12 образцов трех типов пенициллина / 12 samples of three types of penicillin | Спектроскопия лазерного пробоя / Laserinduced breakdown spectroscopy | Ранжирование по важности – RF, идентификация – LDA, SVM, ANN / Importance ranking – RF, identification – LDA, SVM, ANN | RF-ANN обеспечил лучший результат классификации и 100% точность идентификации производителя пенициллина / RF-ANN provided the best classification result and 100% accuracy in identifying the penicillin manufacturer | [12] |
| 16 типов антибиотиков, включая цефалоспорины, макролиды и тетрациклины / 16 types of antibiotics, including cephalosporins, macrolides and tetracyclines | Терагерцовая спектроскопия / Terahertz spectroscopy | t-SNE, GS, GA, PSO, SVM | При использовании модели t-SNE-PSO-SVM достигнута самая высокая средняя точность 99,91% / The highest average accuracy of 99,91% was achieved using the model t-SNE-PSO-SVM | [13] |



Окончание табл. 1 / Continuation of the Table 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|------------|--|------|
| 23 антибиотика на основе амоксициллина и клавулановой кислоты, азитромицина, ципрофлоксацина, доксицилина и офлоксацина / 23 antibiotics based on amoxicillin and clavulanic acid, azithromycin, ciprofloxacin, doxycycline and ofloxacin | БИК-спектроскопия / NIR spectroscopy | РСА, SIMCA | SIMCA обеспечила более точную классификацию по сравнению с РСА для всех антибиотиков, за исключением ципрофлоксацина / SIMCA provided more accurate classification than PCA for all antibiotics except ciprofloxacin | [14] |
| 591 образец антибиотиков девяти классов различных лекарственных форм / 591 samples of antibiotics from nine classes of different dosage forms | БИК-спектроскопия / NIR spectroscopy | РСА | Подтверждается возможность использования для идентификации антибиотиков / The possibility of using for antibiotics identification is confirmed | [15] |
| Цефиксим / Cefixime | ИК-спектроскопия с НПВО / ATR IR spectroscopy | PLS | $R^2 = 0,99976$ | [16] |

Цель данной работы – оценка возможности использования ИК-спектроскопии НПВО в сочетании с хемометрическими алгоритмами для идентификации некоторых цефалоспориновых антибиотиков.

Метод ИК-спектроскопии НПВО позволяет анализировать твердые и жидкие образцы без подготовки, а также образцы с высокой оптической плотностью, данный метод используется как для контроля во время синтеза лекарственного вещества, так и для количественного определения в различных средах. Сочетание ИК-спектроскопии и хемометрических алгоритмов позволяет сократить время анализа, так как не требуется анализировать каждую полосу отдельно, исследование проводится по всему спектру, и идентификация осуществляется по положению образца в новом пространстве главных компонент в методе РСА.

Материалы и методы

Регистрацию ИК-спектров в средней области инфракрасного диапазона ($550\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) проводили с использованием ИК-фурье-спектрометра ФТ-801 (ООО НПФ «Симекс», г. Новосибирск, Россия) с универсальной приставкой НПВО, количество циклов съёмки – 35, шаг 4 см^{-1} . Обработку спектральных данных осуществляли с помощью Microsoft Excel с надстройкой XLSTAT.

В качестве объектов исследования использовали лекарственные препараты, приобретенные

в аптеках г. Саратова, следующих наименований и производителей: «Цефотаксим» (цефотаксим 1000 мг), «Цефтриаксон» (цефтриаксон 1000 мг) – АО «Биохимик», Россия, г. Саранск; «Цефотаксим» (цефотаксим 1000 мг), «Цефтриаксон» (цефтриаксон 1000 мг) – ЗАО «ЛЕКО», Россия, Владимирская область; «Цефтазидим» (цефотаксим 1000 мг), «Цефтриаксон» (цефтриаксон 1000 мг) – АО «Рафарма», Россия, Липецкая область; «Цефотаксим» (цефотаксим 1000 мг) – ООО «КОМПАНИЯ ДЕКО», Россия, г. Москва; «Цефтазидим» (цефотаксим 1000 мг) – ПАО «Красфарма», Россия, г. Красноярск; «Цефтазидим» (цефотаксим 1000 мг) – ОАО «Синтез», Россия, г. Курган; «Цефтриаксон» (цефтриаксон 1000 мг) – Шрея Лайф Саенсиз Пвт Лтд, Индия; «Цефтриаксон» (цефтриаксон 1000 мг) – ОАО «Синтез», Россия, г. Курган; «Цефтриаксон» (цефтриаксон 1000 мг) – ПАО «Красфарма», Россия, г. Красноярск; «Цефтриаксон» (цефтриаксон 1000 мг) – ОАО «Борисовский завод медицинских препаратов», Республика Беларусь, г. Борисов.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры исследуемых антибиотиков представлены на рис. 2.

По рис. 2 и по литературным данным [17–19] проведено отнесение полос с функциональными группами антибиотиков, данные представлены в табл. 2. Видно, что спектры

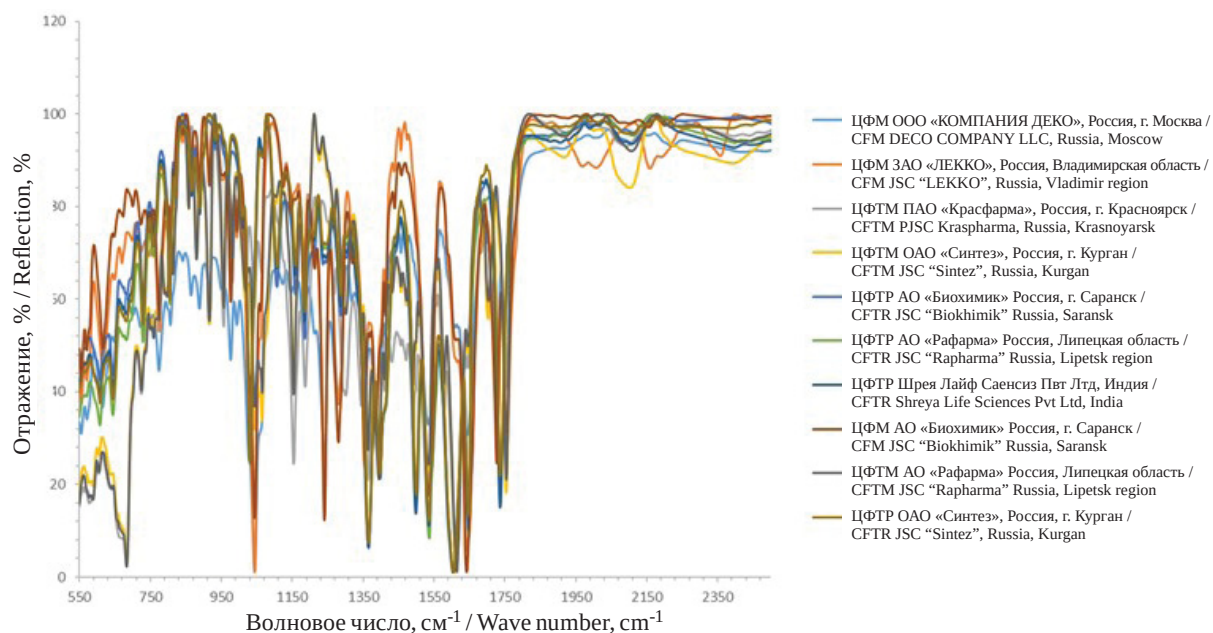


Рис. 2. ИК-спектры исследуемых антибиотиков (цвет онлайн)
Fig. 2. IR spectra of the studied antibiotics (color online)

Таблица 2 / Table 2

Характеристические частоты полос антибиотиков в средней области ИК-спектра
Characteristic frequencies of antibiotic bands in the middle region of the IR spectrum

| Полоса, см ⁻¹ / Band, cm ⁻¹ | Цефтриаксон / Ceftriaxone | Цефтазидим / Ceftazidime | Цефотаксим / Cefotaxime |
|--|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| N-H (валентные колебания / stretching vibrations), O-H (валентные колебания, водородная связь / stretching vibrations, hydrogen bond) | 3439 | 3425 | 3431 |
| N ⁺ -H (валентные колебания / stretching vibrations) | 3257 | 3337 | 3350 |
| C-H (в бензольном кольце / in the benzene ring) | 3250 | 3281 | 3259 |
| C-H (валентные колебания / stretching vibrations) | 2936 | 2930 | 2938, 2822 |
| C=O (β-лактамы / β-lactam) | 1750 | 1770 | 1761 |
| COO ⁻ (асимметричное валентное / asymmetrical valence) | 1740 | 1610 | 1728 |
| C=O (амид, валентные / amide, stretching) | 1655 | 1677 | 1648 |
| Валентные колебания бензольного кольца / Stretching vibrations of the benzene ring | 1548 | 1531 | 1543 |
| Валентные колебания бензольного кольца / Stretching vibrations of the benzene ring | 1540 | 1491 | 1536 |
| C-N (валентные колебания / stretching vibrations) | 1286 | 1233 | 1240 |
| C-O (валентные колебания / stretching vibrations) | 1085 | 1042 | 1043 |
| CH ₂ - (деформационные колебания / deformation vibrations) | 740 | 730 | 728 |
| C-H (деформационные колебания / deformation vibrations) | 560 | 565 | 562 |

исследуемых цефалоспориновых антибиотиков имеют близкие характеристические полосы в средней области ИК-спектра, поэтому для их дифференциации использовались методы многомерного анализа данных – метод главных компонент (РСА), метод *k*-средних и агломеративная иерархическая кластеризация (АНС).

Спектральные данные перед применением хемометрических алгоритмов предварительно не обрабатывались.

РСА – это метод анализа числовых данных, структурированных в таблице образцов (препаратов антибиотиков) / переменных (спектральных данных). Метод позволяет визуализировать



и анализировать корреляцию между переменными и образцами. В методе PCA расчет можно запускать несколько раз с удалением или добавлением наблюдений, или переменных.

Одним из критериев для выбора лучшей модели в методе PCA служит объясненная дисперсия, которая показывает, какой процент данных описывает модель при выборе того или иного числа главных компонент

(факторов). По данным табл. 3 можно сделать вывод, что наибольший процент объясненной дисперсии наблюдается для интервала частот 550–1850 cm^{-1} и при выборе первых двух компонент $F_1 = 1$ и $F_2 = 2$. Еще одним критерием выбора числа главных компонент является график нагрузок, также он дает информацию о вкладах каждой переменной в главные компоненты (рис. 3).

Таблица 3 / Table 3

Величина объясненной дисперсии (%) в методе PCA для различных диапазонов частот
Explained variance (%) of PCA models for different frequency ranges

| Диапазон частот, cm^{-1} / Frequency range, cm^{-1} | Объясненная дисперсия / Explained variance | | |
|--|--|--|--|
| | при $F_1 = 1, F_2 = 2$ / Explained variance for $F_1 = 1, F_2 = 2$ | при $F_1 = 1, F_2 = 3$ / Explained variance for $F_1 = 1, F_2 = 3$ | при $F_1 = 2, F_2 = 3$ / Explained variance for $F_1 = 2, F_2 = 3$ |
| 550–1850 | 73,9 | 60,3 | 53,0 |
| 1850–3500 | 67,9 | 52,4 | 47,1 |
| 550–3500 | 60,8 | 50,4 | 44,2 |

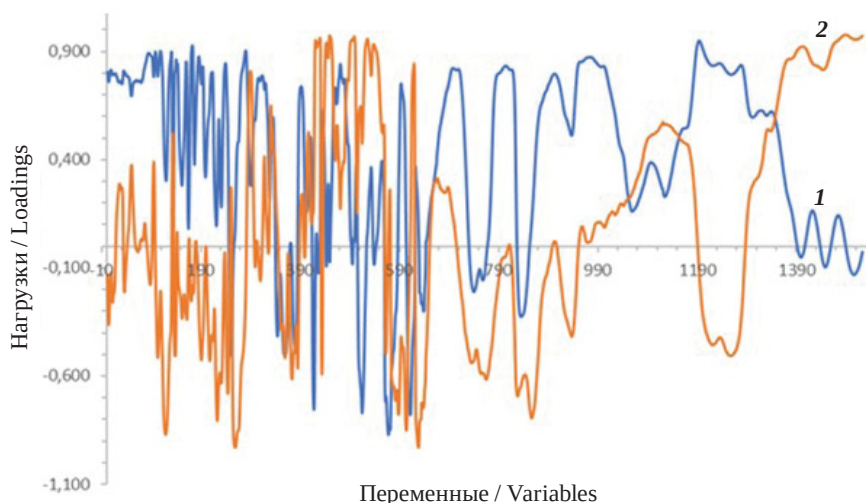


Рис. 3. График нагрузок для двух факторов: 1 – $F_1=1$; 2 – $F_2 = 2$. Переменные от -10 до 680 соответствует частотам от 550–1850 cm^{-1} , от 681 до 1525 – 1851–3500 cm^{-1} (цвет онлайн)

Fig. 3. Loadings chart for two factors: 1 – $F_1=1$; 2 – $F_2 = 2$. Variables from -10 to 680 correspond to frequencies from 550–1850 cm^{-1} , from 681 to 1525 – 1851–3500 cm^{-1} (color online)

Применение метода PCA для трех производителей цефотаксима, трех производителей цефтазидима и пяти производителей цефтриаксона показало четкое различие между данными лекарственными препаратами (каждый производитель пронумерован, данные представлены в табл. 4). Препараты разделились на кластеры, что видно на рис. 4, при этом для диапазона частот 550–1850 cm^{-1} происходит наиболее четкое разделение антибиотиков.

Для классификации исследуемых антибиотиков использовали метод k -средних / k -means. Данный метод разделяет множество элементов пространства на определенное

число кластеров k . На каждой итерации заново вычисляется центр для каждого кластера, полученного на предыдущем этапе, затем элементы разбиваются на кластеры вновь в соответствии с тем, какой из новых центров оказался ближе. Расчет завершается, когда на какой-то итерации не происходит изменения внутрикластерного расстояния. Число кластеров определяется по изгибу на графике внутриклассовой дисперсии. Результаты, полученные методом k -средних, отображены в табл. 5.

Схожие результаты разделения антибиотиков на классы получены методом АНС, данные представлены на рис. 5.



Таблица 4 / Table 4

**Производители исследуемых цефалоспориновых антибиотиков
Manufacturers of the studied cephalosporin antibiotics**

| Производитель / Manufacturer | № / No |
|---|--------|
| ООО «КОМПАНИЯ ДЕКО», Россия, г. Москва / DECO COMPANY LLC, Russia, Moscow | 1 |
| ЗАО «ЛЕККО», Россия, Владимирская область / JSC "LEKKO", Russia, Vladimir region | 2 |
| ПАО «Красфарма», Россия, г. Красноярск / PJSC Kraspharma, Russia, Krasnoyarsk | 3 |
| ОАО «Синтез», Россия, г. Курган / JSC "Sintez", Russia, Kurgan | 4 |
| АО «Биохимик» Россия, г. Саранск / JSC "Biokhimik" Russia, Saransk | 5 |
| АО «Рафарма» Россия, Липецкая область / JSC "Rapharma" Russia, Lipetsk region | 6 |
| Шрея Лайф Саенсиз Пвт Лтд, Индия / Shreya Life Sciences Pvt Ltd, India | 7 |

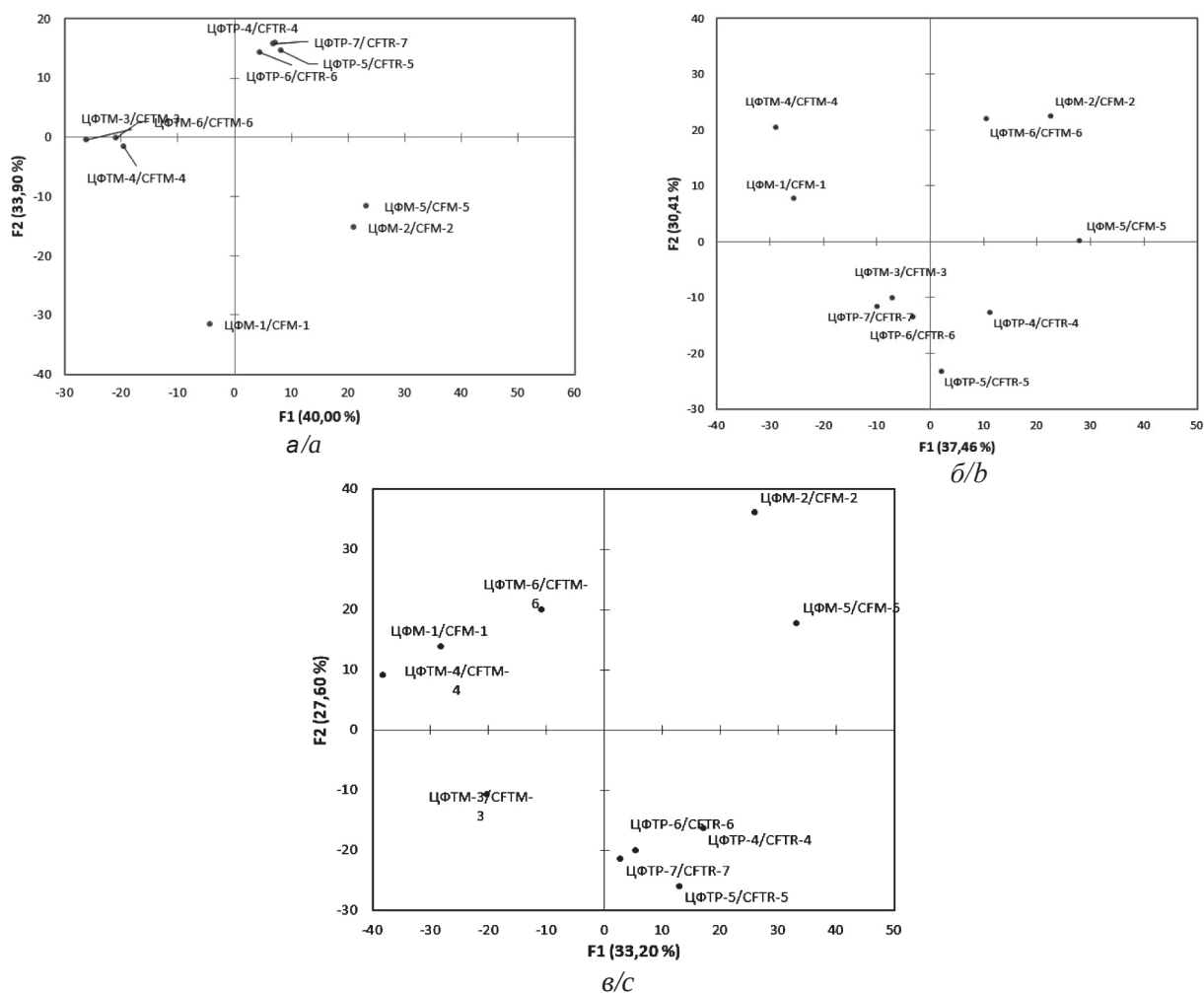


Рис. 4. Графики счетов PCA, полученные на основе ИК-спектров в диапазонах: а – 550–1850 см⁻¹; б – 1850–3500 см⁻¹; в – 550–3500 см⁻¹

Fig. 4. Graphs of PCA scores based on IR spectra in the ranges: a – 550–1850 cm⁻¹; b – 1850–3500 cm⁻¹; c – 550–3500 cm⁻¹



Таблица 5 / Table 5

Результаты, полученные методом k-средних
Results obtained by k-means method

| Диапазон частот, см ⁻¹ / Frequency range, cm ⁻¹ | Оптимальное число классов / Optimal number of classes | Результат кластеризации / Clustering result | | | |
|---|---|---|---|---|--|
| | | Класс / Class | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 550–1850 | 4 | ЦФМ-1 / CFM-1 | ЦФМ-2 / CFM-2 ЦФМ-5 / CFM-5 | ЦФТМ-3 / CFTM-3 ЦФТМ-4 / CFTM-4 ЦФТМ-6 / CFTM-6 | ЦФТР-5 / CFTR-5 ЦФТР-6 / CFTR-6 ЦФТР-7 / CFTR-7 ЦФТР-4 / CFTR-4 |
| 1850–3500 | 3 | ЦФМ-1 / CFM-1 ЦФТМ-4 / CFTM-4 | ЦФМ-2 / CFM-2 ЦФМ-5 / CFM-5 ЦФТМ-6 / CFTM-6 | ЦФТМ-3 / CFTM-3 ЦФТР-5 / CFTR-5 ЦФТР-6 / CFTR-6 ЦФТР-7 / CFTR-7 ЦФТР-4 / CFTR-4 | |
| 550–3500 | 4 | ЦФМ-1 / CFM-1 | ЦФМ-2 / CFM-2 ЦФМ-5 / CFM-5 | ЦФТМ-3 / CFTM-3 ЦФТМ-4 / CFTM-4 ЦФТМ-6 / CFTM-6 | ЦФТР-5 / CFTR-5 ЦФТР-6 / CFTR-6 ЦФТР-7 / CFTR-7 ЦФТР-4 / CFTR-4 |

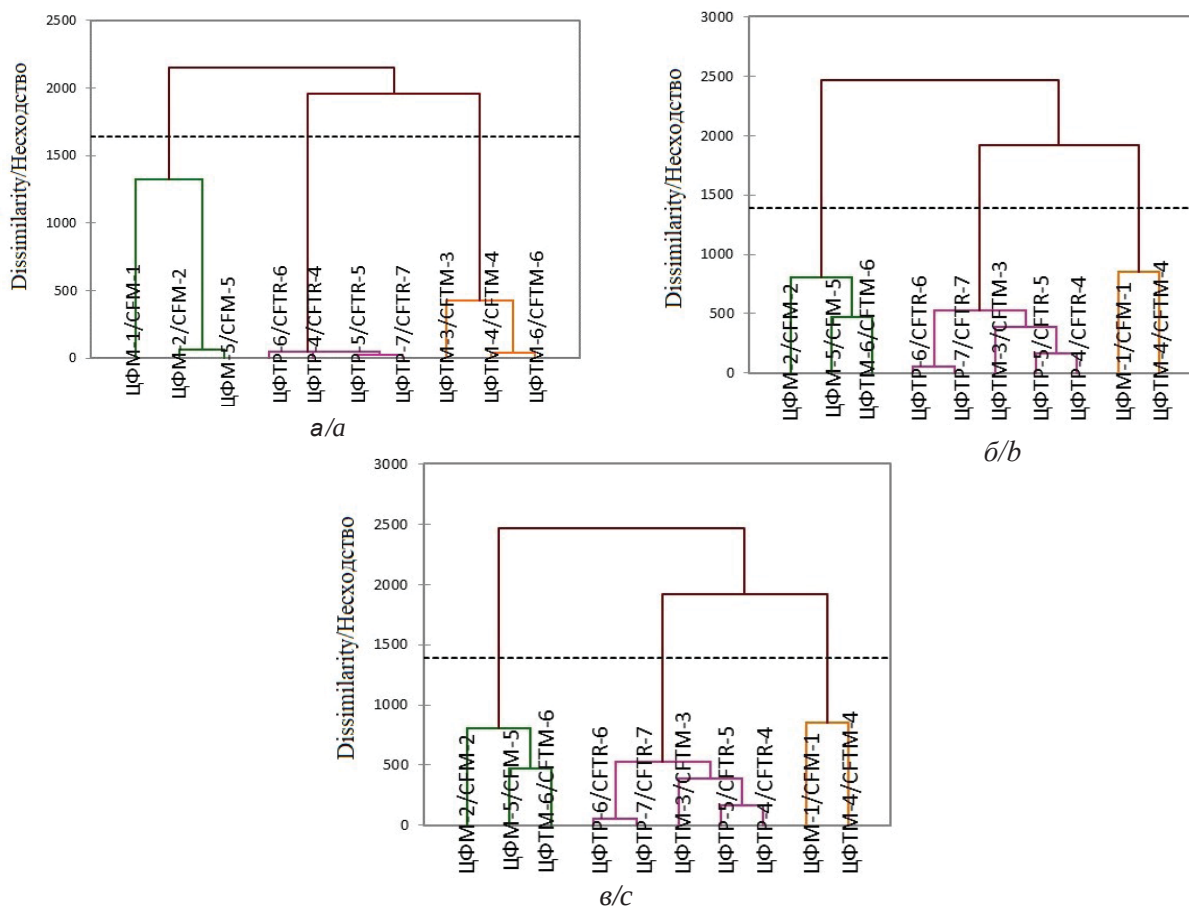


Рис. 5. Графики АНС, полученные на основе ИК-спектров различных диапазонов: а – 550–1850 см⁻¹; б – 1850–3500 см⁻¹; в – 550–3500 см⁻¹

Fig. 5. ANS graphs obtained on the basis of IR spectra of various ranges: a – 550–1850 cm⁻¹; b – 1850–3500 cm⁻¹; c – 550–3500 cm⁻¹



Заключение

В работе представлен способ идентификации некоторых цефалоспориновых антибиотиков методом ИК-спектроскопии в средней области с применением хемометрических методов: РСА, метод k -средних и АНС. Наилучшие параметры моделей получены в области 550–1850 см⁻¹. Показано применение данного подхода для классификации некоторых антибиотиков цефалоспоринового ряда.

Список литературы

1. Лекарственные средства: пособие для врачей : в 2 т. / под ред. М. Д. Машковского. М. : Медицина, 1998. Т. 1. 688 с.
2. Бузмакова У. А., Кудряшова О. С. Химическая классификация и методы определения антибиотиков // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2018. Т. 8, № 1. С. 6–28. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2018-1-6-28>
3. Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV изд. Т. III. М. : ФЭМБ, 2018. 1926 с.
4. Duan X. Y., Zhang Y., Yan J.-Q., Zhou Y., Li G.-H., Feng X.-S. Progress in pretreatment and analysis of cephalosporins: An update since 2005 // Crit. Rev. Anal. Chem. 2021. Vol. 51, № 1. P. 55–86. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1676194>
5. Abdel-Aziz H., Tolba M. M., ElEnany N., Aly F. A., Fathy M. E. Green and sensitive spectrofluorimetric method for the determination of two cephalosporins in dosage forms // R. Soc. Open Sci. 2021. Vol. 8, № 8. Article number 210329. <https://doi.org/10.1098/rsos.210329>
6. Фаращук Н. Ф., Цюман Ю. П. Современные, наиболее употребляемые лабораторные методы исследования антибиотиков // Вестник Смоленской государственной медицинской академии. 2012. Т. 11, № 4. С. 58–63.
7. Ntakatsane M., Chen P., Liu J., Mosebi P., Xu L., Matebesi P., Cui W., Wang Y. Multi-dimensional fluorescence spectroscopy coupled with chemometrics in rapid antibiotic detection and discrimination // Food Measure. 2020. Vol. 14. P. 1892–1900. <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00436-x>
8. Anzardi M. B., Arancibia J. A., Olivieri A. C. Using chemometric tools to investigate the quality of three- and four-way liquid chromatographic data obtained with two different fluorescence detectors and applied to the determination of quinolone antibiotics in animal tissues // Chemometr. Intelligent Lab. Syst. 2020. Vol. 199. Article number 103972. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.103972>
9. Amelin V. G., Shogah Z. A. C., Bolshakov D. S. Micro-extraction-colorimetric determination and identification of penicillin antibiotics in medicines using a smartphone and chemometric analysis // Moscow Univ. Chem. Bull. 2022. Vol. 77, № 3. P. 163–170. <https://doi.org/10.3103/S0027131422030026>
10. Attia K. A.-S. M., Omar A.-A., Magdy N., Mohamed G. F. Development and validation of different chemometric-assisted spectrophotometric methods for determination of cefoxitin-sodium in presence of its alkali-induced degradation product // Future J. Pharm. Sci. 2018. Vol. 4, № 2. P. 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.fjps.2018.08.002>
11. Yehia A. M., Elbalkiny H. T., Riad. S. M., Elsharty Y. S. Chemometrics for resolving spectral data of cephalosporines and tracing their residue in waste water samples // Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2019. Vol. 219. P. 436–443. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.04.081>
12. Wei K., Wang Q., Teng G., Xu X., Zhao Z., Chen G. Application of laser-induced breakdown spectroscopy combined with chemometrics for identification of penicillin manufacturers // Appl. Sci., 2022, Vol. 12, № 10. Article number 4981. <https://doi.org/10.3390/app12104981>
13. Guo J., Deng H., Liu Q., Chen L. Xiong Z., Shang L. A reliable method for identification of antibiotics by terahertz spectroscopy and SVM // J. Spectrosc. 2020. Vol. 2020. Article number 8811467. <https://doi.org/10.1155/2020/8811467>
14. Assi S., Arafat B., Lawson-Wood K., Robertson I. Authentication of antibiotics using portable near-infrared spectroscopy and multivariate data analysis // Appl. Spectrosc. 2021. Vol. 75, № 4. P. 434–444. <https://doi.org/10.1177/0003702820958081>
15. Chen H., Lin Z., Tan C. Application of near-infrared spectroscopy and class-modeling to antibiotic authentication // Anal. Biochem. 2020. Vol. 590. Article number 113514. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2019.113514>
16. Сапон Е. С., Лугин В. Г. Применение ИК-Фурье спектроскопии для количественного анализа в фармацевтической промышленности // Вестник фармации. 2017. № 1 (75). С. 82–92.
17. Безъязычная А. А., Шорманов В. К., Супливая Л. Е. Определение цефтриаксона в биологическом материале // Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье». 2018. № 1. С. 128–132.
18. Masoud M. S., Ali A. E., Elsalala G. S., Kolkaila S. A. Synthesis, spectroscopic, biological activity and thermal characterization of ceftazidime with transition metals // Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2018. Vol. 193. P. 458–466. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.12.060>
19. Ali Mahmoud M., Gaballa Akmal S., Teleb Said M. Spectroscopic and thermal investigations of charge-transfer complexes formed between cefotaxime sodium drug and various acceptors // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85, № 3. P. 731–745. <https://doi.org/10.1134/S1070363215020322>

References

1. *Lekarstvennye sredstva: posobie dlya vrachei: v 2 t. Pod red. M. D. Mashkovskogo* [Mashkovsky M. D., ed. Medicines: A manual for doctors: in 2 vols.]. Moscow, Meditsina, 1998, vol. 1. 688 p. (in Russian).
2. Buzmakova U. A., Kudryashova O. S. Chemical classification and methods for the determination of antibiotics.



- Bulletin of the Perm University. Series: Chemistry*, 2018, vol. 8, no. 1, pp. 6–28. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2018-1-6-28> (in Russian).
3. *Gosudarstvennaya Farmakopeya Rossiyskoi Federatsii* [State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. XIV ed., vol. III. Moscow, FEMB, 2018. 1926 p. (in Russian).
 4. Duan X. Y., Zhang Y., Yan J.-Q., Zhou Y., Li G.-H., Feng X.-S. Progress in pretreatment and analysis of cephalosporins: An update since 2005. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2021, vol. 51, no. 1, pp. 55–86. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1676194>
 5. Abdel-Aziz H., Tolba M. M., ElEnany N., Aly F. A., Fathy M. E. Green and sensitive spectrofluorimetric method for the determination of two cephalosporins in dosage forms // *R. Soc. Open Sci.*, 2021, vol. 8, no. 8, article number 210329. <https://doi.org/10.1098/rsos.210329>
 6. Farashchuk N. F., Tsyuman Yu. P. Modern, most commonly used laboratory methods for studying antibiotics. *Bulletin of the Smolensk State Medical Academy*, 2012, vol. 11, no. 4, pp. 58–63 (in Russian).
 7. Ntakatsane M., Chen P., Liu J., Mosebi P., Xu L., Matebesi P., Cui W., Wang Y. Multi-dimensional fluorescence spectroscopy coupled with chemometrics in rapid antibiotic detection and discrimination. *Food Measure*, 2020, vol. 14, pp. 1892–1900. <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00436-x>
 8. Anzardi M. B., Arancibia J. A., Olivieri A. C. Using chemometric tools to investigate the quality of three- and four-way liquid chromatographic data obtained with two different fluorescence detectors and applied to the determination of quinolone antibiotics in animal tissues. *Chemometr. Intelligent Lab. Syst.*, 2020, vol. 199, article number 103972. <https://doi.org/10.1016/j.chemo-lab.2020.103972>
 9. Amelin V. G., Shogah Z. A. C., Bolshakov D. S. Micro-extraction-colorimetric determination and identification of penicillin antibiotics in medicines using a smartphone and chemometric analysis. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 2022, vol. 77, no. 3, pp. 163–170. <https://doi.org/10.3103/S0027131422030026>
 10. Attia K. A.-S. M., Omar A.-A., Magdy N., Mohamed G. F. Development and validation of different chemometric-assisted spectrophotometric methods for determination of cefoxitin-sodium in presence of its alkali-induced degradation product. *Future J. Pharm. Sci.*, 2018, vol. 4, no. 2, pp. 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.fjps.2018.08.002>
 11. Yehia A. M., Elbalkiny H. T., Riad. S. M., Elsharty Y. S. Chemometrics for resolving spectral data of cephalosporines and tracing their residue in waste water samples. *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2019, vol. 219, pp. 436–443. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.04.081>
 12. Wei K., Wang Q., Teng G., Xu X., Zhao Z., Chen G. Application of laser-induced breakdown spectroscopy combined with chemometrics for identification of penicillin manufacturers. *Appl. Sci.*, 2022, vol. 12, no. 10, article number 4981. <https://doi.org/10.3390/app12104981>
 13. Guo J., Deng H., Liu Q., Chen L. Xiong Z., Shang L. A reliable method for identification of antibiotics by terahertz spectroscopy and SVM. *J. Spectrosc.*, 2020, vol. 2020, article number 8811467. <https://doi.org/10.1155/2020/8811467>
 14. Assi S., Arafat B., Lawson-Wood K., Robertson I. Authentication of antibiotics using portable near-infrared spectroscopy and multivariate data analysis. *Appl. Spectrosc.*, 2021, vol. 75, no. 4, pp. 434–444. <https://doi.org/10.1177/0003702820958081>
 15. Chen H., Lin Z., Tan C. Application of near-infrared spectroscopy and class-modeling to antibiotic authentication. *Anal. Biochem.*, 2020, vol. 590, article number 113514. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2019.113514>
 16. Sapon E. S., Lugin V. G. Application of IR-Fourier spectroscopy for quantitative analysis in the pharmaceutical industry. *Bulletin of Pharmacy*, 2017, no. 1 (75), pp. 82–92 (in Russian).
 17. Bezyazychnaya A. A., Shormanov V. K., Siplivaya L. E. Determination of ceftriaxone in biological material. *Kursk Scientific and Practical Bulletin “Man and His Health”*, 2018, no. 1, pp. 128–132 (in Russian).
 18. Masoud M. S., Ali A. E., Elsalala G. S., Kolkaila S. A. Synthesis, spectroscopic, biological activity and thermal characterization of ceftazidime with transition metals. *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2018, vol. 193, pp. 458–466. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.12.060>
 19. Ali Mahmoud M., Gaballa Akmal S., Tebeb Said M. Spectroscopic and thermal investigations of charge-transfer complexes formed between cefotaxime sodium drug and various acceptors. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no. 3, pp. 731–745. <https://doi.org/10.1134/S1070363215020322>

Поступила в редакцию: 03.05.2024; одобрена после рецензирования 17.05.2024; принята к публикации 20.05.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 03.05.2024; approved after reviewing 17.05.2024; accepted for publication 20.05.2024; published 30.09.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 282–291

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 282–291

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-282-291>, EDN: LWCWFF

Обзор

УДК 66.095.26-922.3:678.744.32:691.175.5/.8

Модификация твердофазной полимерной поверхности путём прививки акриловых мономеров



Т. А. Байбурдов^{1,2}, С. Л. Шмаков^{1,2} ✉

¹ООО «АКРИПОЛ», Россия, 410059, г. Саратов, ул. Советско-Чехословацкой дружбы, д. 1

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, ¹директор, ²доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Шмаков Сергей Львович, кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Аннотация. Прививочная сополимеризация на твёрдую полимерную поверхность является эффективным инструментом модификации последней. Опубликовано большое число работ, которые требуют систематизации. Осуществлён поиск и обзор англоязычной научной литературы, посвящённой прививочной сополимеризации акриловых мономеров на полимерную твердофазную поверхность. Рассматривалась прививка как на пластины и плёнки, так и на волокна и коллоидные частицы. На большом числе работ выявлено, что наиболее популярными субстратами для прививочной сополимеризации являются (кроме полиэтилена) пропилен и полиэтилен-терефталат, также использовались полиуретаны, полифторэтилены, каучуки и др. Прививочная полимеризация в основном происходит на аморфных участках подложки и не разрушает кристаллическую фазу. Возможно привлечение методом контролируемой радикальной полимеризации (ATRP, RAFT). Из акриловых мономеров применялись акриловая и метакриловая кислоты, глицидилакрилат и глицидилметакрилат и другие, а основным методом служила фотополимеризация под УФ-лучами с инициатором – бензофеноном. Из трёх алифатических кетонов (ацетон, метилэтилкетон и метилпропилкетон) лучшим растворителем оказался ацетон. Использовали также софтоинициаторы (наблюдали синергетический эффект), коронный разряд, гамма-излучение (⁶⁰Co), обработку озоном и плазмой, среду сверхкритического CO₂. Степень прививки регулировали путём изменения времени замачивания в мономере, давления, концентрации мономера и инициатора в жидкой фазе, температуры реакции и времени самой реакции. Предложена также новая технология прививочной полимеризации с фотопаттерном. Затронуты задачи прививочной полимеризации в плане модификации поверхности полимерных материалов (гидрофилизация поверхности, улучшение окрашиваемости и смачиваемости, усиление адгезии к тем или иным поверхностям, биосовместимости), указываются возможные сферы их применения.

Ключевые слова: прививочная сополимеризация, акриловые мономеры, модификация поверхности, УФ-фотополимеризация, плёнки, пластины, волокна

Благодарности. Работа выполнена в рамках договора между Саратовским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского и ООО НПП «ГЕЛЬ ПЛЮС» в 2023 г.

Для цитирования: Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Модификация твердофазной полимерной поверхности путём прививки акриловых мономеров // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 282–291. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-282-291>, EDN: LWCWFF

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Review

Modification of solid-phase polymeric surface by means of grafting of acrylic monomers

Т. А. Байбурдов^{1,2}, С. Л. Шмаков^{1,2} ✉

¹ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059, Russia

²Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Telman A. Bayburdov, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Sergei L. Shmakov, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Abstract. Graft copolymerization onto a solid polymer surface is an effective tool for its modification. A large number of works have been published and require systematization. A search and review of English-language scientific literature devoted to the graft copolymerization of acrylic monomers onto a polymeric solid-phase surface have been carried out. Grafting onto plates and films, as well as fibers and colloidal particles,



is considered. It has been revealed that the most popular substrates for graft copolymerization are, besides polyethylene, propylene and polyethylene terephthalate; polyurethanes, polyfluoroethylenes, rubbers, etc. Graft polymerization mainly proceeds on amorphous areas of the substrate and does not destroy the crystalline phase. It is possible to use the methods of controlled radical polymerization (ATRP, RAFT). Of the acrylic monomers, acrylic and methacrylic acids, glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate, and others have been used, while the main method has been UV photopolymerization with an initiator–benzophenone. Of the three aliphatic ketones (acetone, methyl ethyl ketone and methyl propyl ketone), acetone has been the best solvent. Cophotoinitiators have been also used (a synergistic effect was observed), corona discharge, gamma radiation (^{60}Co), ozone and plasma treatment, and a supercritical CO_2 medium. The degree of grafting has been controlled by changing the soaking time in the monomer, pressure, concentration of monomer and initiator in the liquid phase, reaction temperature and reaction time. A new technology of graft polymerization with photopatterning has also been proposed. Problems of graft polymerization in terms of surface modification of polymer materials (hydrophilization of the surface, improving paintability and wettability, enhancing adhesion to certain surfaces, biocompatibility) are touched upon, and possible areas of their application are outlined.

Keywords: graft copolymerization, acrylic monomers, surface modification, UV photopolymerization, films, plates, fibers

Acknowledgements. The work was carried out in the framework of Contract between Saratov State University and Gel Plus Ltd. in 2023.

For citation: Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Modification of solid-phase polymeric surface by means of grafting of acrylic monomers. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 282–291 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-282-291>, EDN: LWCWFF

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Настоящая статья является продолжением обзора [1], в котором рассматривалась прививочная полимеризация акриловых мономеров на полиэтиленовую поверхность. Здесь в рассмотрение включаются поверхности других полимеров, на которые прививаются акриловые мономеры.

Прививка на полипропилен

Мономерами для прививки на полипропилен (ПП) явились акриловая кислота (АК), акриламид (АА), метилкрилат (МА), 2-гидроксиэтил метакрилат (ГЭМА), диэтиленгликоль метакрилат (ДЭГМА) и триэтиленгликоль метакрилат (ТЭГМА). Обычно используют фотополимеризацию под действием УФ-излучения, кроме бензофенона (БФ) как фотоинициатора использовали коронный разряд, гамма-излучение, обработку озоном, среду сверхкритического CO_2 . Целями служили гидрофилизация поверхности, улучшение окрашиваемости, усиление адгезии к чему-либо, биосовместимости.

Авторы [2] переводили гидрофобную поверхность ориентированной полипропиленовой плёнки (ОПП) в гидрофильную методом фотопрививки акриламида. Плёнку помещали в дезоксигенированный раствор ацетона, содержащий АА и БФ (или другие сенсibilизаторы) и облучали УФ. Через несколько минут происходила поверхностная фотопрививка, инициированная отрывом атома водорода от поверхности полимера триплетным возбуждённым состоянием сенсibilизатора. Краевой контактный угол необработанной пленки ОПП с водой (101°) после фотопрививки уменьшился до $\sim 40^\circ$.

В статье [3] разработан метод фотохимически индуцированной прививкой сополимеризации АА на поверхность полипропиленовой плёнки в атмосфере азота. Плёнку предварительно замачивали в кетоновом растворе БФ и АА, и кратковременно (7–10 с) облучали УФ-светом. Из трёх алифатических кетонов (ацетон, метилэтилкетон и метилпропилкетон) лучшим растворителем оказался ацетон. Угол смачивания водой уменьшился с 90° до 30° , адсорбция красителя увеличилась, а адгезия к эпоксидной смоле Araldite увеличилась в 3–4 раза по сравнению с непривитой плёнкой.

В статье [4] для прививки смеси АК и АА к поверхности ПП использовали УФ-облучение в жидкой фазе в присутствии БФ (фотосенсибилизатор) и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (регулятор рН). Были подобраны оптимальные условия реакции: концентрация мономера 25%, время реакции 30 мин, концентрация БФ 1%. За счёт прививки гидрофильных мономеров поверхностное натяжение образцов увеличилось до 40 дин/см.

Китайские авторы [5] (статья на китайском языке) формировали активные центры на плёнке ориентированного ПП с помощью коронного разряда, затем прививали АА. Степень прививки достигала 2 мас.% при 10 мин коронного разряда и времени реакции сополимеризации 1 ч в 20% водном растворе АА при 70°C .

Действие озона на изотактический ПП приводило к окислению поверхности и образованию пероксидов и гидропероксидов [6]. Молекулярная масса ПП резко снижалась уже после 5-минутного озонирования. На озонированные образцы прививали ГЭМА, и



привитой сополимер представлял собой непрерывную матрицу, последовательно связанную с кристаллами ПП и усиленную ими.

Авторы [7] прививали ГЭМА, ДЭГМА и ТЭГМА на ПП подложку посредством озониндуцированной привитой полимеризации. Поверхности, привитые полиГЭМА, показали сильный гистерезис краевого угла на весах Вильгельми (больше, чем для ДЭГМА и ТЭГМА), который подавляли введением поперечных связей между привитыми цепочками с использованием этиленгликоль диметакрилата в качестве сомономера. Поперечные химические связи уменьшают подвижность привитых цепочек на молекулярном уровне. Уменьшение гистерезиса в ряду мономеров может быть результатом увеличения длины боковой цепочки привитого полимера – увеличенная длина боковой цепочки может затруднить способность к переориентации. Боковые гидроксильные группы способны образовывать водородные связи, которые могут снижать подвижность.

В работах [8] и [9] на плёнку из изотактического полипропилена (иПП) прививали АК и МА соответственно с использованием сверхкритического (СК) CO_2 в качестве растворителя для АК и инициатора и набухающего агента для матрицы иПП. Плёнку пропитывали мономером и инициатором (перекись бензоила, ПБ) в СК CO_2 при 308 К с последующей термической полимеризацией АК внутри набухшей плёнки. Степень прививки регулировали путём изменения времени замачивания, давления, концентрации мономера и инициатора в жидкой фазе, температуры реакции и времени. Прививочная полимеризация в основном происходила на аморфных участках подложки и не разрушала кристаллическую фазу иПП.

Авторы [10] утверждают, что мембранные поверхности, модифицированные ГЭМА, перспективны с точки зрения гидрофильности, биосовместимости и функциональности. Ими впервые исследована УФ-индуцированная привитая полимеризация ГЭМА на полипропиленовую микропористую мембрану (ППММ) с использованием хлорида железа (FeCl_3) и БФ в качестве софотонициаторов (обычный фотонициатор БФ не может инициировать привитую полимеризацию). Включение FeCl_3 в реакционную систему заметно усилило прививку, что можно объяснить «синергетическим эффектом» между Fe^{3+} и БФ. Максимальная степень прививки для метода замачивания, когда мономер, фотонициаторы и мембраны вместе добавлялись в смесь ацетон/вода, была в 2,5 раза выше, чем для

метода адсорбции. Степень прививки ГЭМА на поверхность мембраны можно модулировать в широком диапазоне за счёт изменения времени УФ-облучения, концентрации мономера и соотношения БФ/ FeCl_3 .

Метод радиационно-индуцированной привитой полимеризации составляет особенность статьи [11]. Авторы проводили модификацию плёнок ПП N-изопропилакриламидом (N-иПАА), предварительно облучая гамма-излучением от источника ^{60}Co дозами от 10 до 200 кГр при различной концентрации мономера, температуре, времени реакции и мощности дозы. Получен выход от 10 до 1250%, выявлены оптимальные условия прививки: температура 50°C , концентрация мономера 3 моль/л, мощность дозы 3,4 кГр/ч и доза облучения 100 кГр. Измерения набухания и краевого угла смачивания подтверждают наличие низкой критической температуры растворения (НКТР) при $32,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ при любом проценте прививки, что близко к гидрогелям N-иПАА, но с лучшими механическими свойствами.

Авторы [12] предлагают новую методологию контролируемой прививки для гидрофилизации и функционализации поверхности мембран. Методика сочетает в себе реакцию присоединения инициаторов радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) под действием УФ-излучения с последующей ATRP, управляемой видимым светом, на поверхность микропористой полипропиленовой мембраны (МППМ). На поверхность мембраны прививали ряд гидрофильных и полярных метакрилатных полимеров, включая метилметакрилат (ММА), ГЭМА, глицидилметакрилат (ГМА) и полиэтиленгликоль-метакрилат (ПЭГМА) с помощью иридиевого фотоокислительно-восстановительного катализатора и облучения люминесцентными лампами. За счёт оптимизации времени облучения, концентрации мономера и катализатора может быть достигнут высокий выход прививки (0,5–1,4 г/см²). Неактивные концы цепочек привитого полимера могут быть реактивированы для получения «щёток» из диблок-сополимера.

Прививка на полиэтилентерефталат

На плёнки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) прививали различные мономеры: 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (АМПС), АК, МАА и др. Широко использовали плазмообработку.

В работе [13] упор делался на дзета-потенциалы привитых поверхностей. Плёнки ПЭТФ, привитые анионными полимерами – АМПС и АК, име-



ли более высокие отрицательные ζ -потенциалы, чем непривитой ПЭТФ, тогда как катионные полимеры – N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА) и N,N-диметиламинопропил-акриламид (ДМАПАА) давали положительные ζ -потенциалы, обусловленные аминогруппами на привитых цепочках. Плёнка с привитым неионогенным полимером (ПАА) имела почти нулевой ζ -потенциал. Даже ионные мономеры, как анионные, так и катионные, которые предположительно менее доступны для гидрофобной плёнки ПЭТФ, могут эффективно прививаться к поверхностной области без ухудшения объёмных свойств.

В статье [14] прививали цепи полиметакриловой кислоты (ПМАК) на поверхность плёнки из ПЭТФ методом полимеризации, индуцированной световым облучением. Введение карбоксильных групп на поверхность ПЭТФ очень эффективно для повышения смачиваемости и адгезии, иммобилизации белков, координированного связывания с Cu и Ag для антибактериальной активности и т.д.

Особый случай представляет статья [15], в которой на плёнку ПЭТФ и поверхность нетканого материала из ПП прививались не мономеры, а термочувствительные гели. Проводили предварительную обработку аргоновой плазмой с последующей фотоиндуцированной поверхностной привитой полимеризацией N-иПАА. В качестве добавок использовали пероксодисульфат аммония (ПСА, инициатор), N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин (промотор) и N,N-метилен-бис-акриламид (МБА, сшивающий агент). Привитые гели имели более низкую критическую температуру растворения – примерно 32°C, что показывает, что термочувствительные свойства объёмного гидрогеля поли-N-иПАА сохранились.

Авторы [16] фотопрививали АК на поверхность плёнок ПЭТФ, предварительно обработанных аргоновой плазмой. Затем с цепочками привитой АК связывали 1-О-(6'-аминогексил)-D-галактопиранозид с помощью водорастворимого карбодиимида и N-гидроксисульфосукцинимиды с получением галактозилированной поверхности. Иммобилизация галактозного лиганда на поверхности приводила к образованию специфичной для гепатоцитов поверхности с высокой поверхностной концентрацией гибких галактозных лигандов. Плёнки галактозилированного ПЭТФ использовали в качестве субстрата для культивирования гепатоцитов. Количество галактозных лигандов, иммобилизованных на поверхности

ПЭТФ, увеличивалось с концентрацией привитого полимера АК. Шероховатость поверхности плёнки после прививки увеличилась, но при последующей иммобилизации галактозных лигандов существенно не изменилась.

Прививка на полиуретан

Иванченко и соавт. [17] фотопрививали полиметокси-ПЭГ-метакрилатные цепочки с 4, 9 и 24 звеньями этиленгликоля на полиуретановые плёнки. Использовали мономер метоксиполиэтиленгликоль-метакрилат и L-цистеин как агент переноса цепи. Чрезвычайно высокие выходы прививки неэффективны для предотвращения адсорбции белка из крови, тогда как очень низкие выходы прививки недостаточны для уменьшения взаимодействия с белками и тромбоцитами.

В работе [18] на поверхность мембраны из полиэфируретана (ПЭУ) прививали ДМАЭМА с дальнейшей кватернизацией. Привитая полимеризация сочетала фотоокисление в растворе перекиси водорода и прививку под УФ-облучением. Затем привитую мембрану полностью кватернизовали иодметаном. Содержание гидропероксидных групп зависело от времени фотоокисления и достигало максимума примерно через 8 ч; степень прививки увеличивалась с содержанием гидропероксидных групп, временем облучения и концентрацией мономера. Процент водопоглощения немного увеличивался со степенью прививки и быстро рос после кватернизирования, гидрофильность заметно улучшилась. Привитая мембрана с очень низкой степенью прививки может способствовать адгезии и росту клеток.

Цитосовместимый полиуретан (ПУ) был целью работ тех же авторов [19] и [20]. Его получали путём фотопрививки 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и ДМАЭМА на поверхность мембраны. Комбинировали фотоокисление и УФ-облучение: полиуретановую мембрану фотоокисляли для введения на поверхность гидропероксидных групп, затем погружали в раствор мономера и облучали УФ-светом. На привитую поверхность с минимальной морфологией высевали эндотелиальные клетки пупочной вены человека. Эффективность поверхности при прикреплении и росте клеток коррелировала с содержанием кислорода и, главным образом, содержанием карбонила (ГЭА) и кислорода и азота (ДМАЭМА) на поверхности. Клетки распространялись более широко и росли быстрее на поверхности с более высоким содержанием



кислорода как элемента. Модификация поверхности этим методом применима для эффективной эндотелизации сосудистых трансплантатов.

В работе [21] фотопрививали АА на пористые каркасы из ПУ методом предварительной адсорбции мономера. Измерение водопоглощения показало улучшение гидрофильности полиуретановых каркасов после прививки. Улучшилась смачиваемость как сплошной плёнки, так и пористой полиуретановой мембраны. Более высокая степень пористости и большая площадь пор приводят к увеличению степени прививки. ПУ-каркасы, модифицированные гидрофильным ПАА, показали лучшую цитосовместимость с культурой эндотелиальных клеток человека *in vitro*, чем контрольный матрикс. Как прикрепление, так и пролиферация клеток определялись средним диаметром пор и пористостью.

Пароплазменная обработка является особенностью статьи [22]. Авторы прививали АК на полиуретановые мембраны. Обработка плазмой с парами АК повышала концентрации карбонильных и сложноэфирных групп на поверхности ПУ по сравнению с обработкой кислородной плазмой, что обуславливало гораздо более высокую селективность (рост на 80% при мощности 5 Вт) при отделении метанола от метил-*трет*-бутилового эфира при первапорации. Селективность достигала максимума (10-кратный рост) при мощности 100 Вт и времени плазмообработки 1 мин. Причиной высокой эффективности является функционализация мембраны тонким поверхностным слоем с высоким содержанием групп СО.

Прививка на политетрафторэтилен и поливинилиденфторид

Oehr et al. [23] прививали АК и ГМА на поверхность политетрафторэтилена (ПТФЭ) и поливинилиденфторида (ПВДФ) и изучали влияние газов, используемых для активации поверхности полимера. Прививку проводили в газовой фазе сразу после плазменной реакции. В случае галогенированных полимеров активация водородом оказалась успешной, поскольку атомы водорода образовывали с галогенами стабильные летучие молекулы, которые легко откачивались из зоны реакции, оставляя поверхность с множеством свободнорадикальных участков для прививки. Для ПТФЭ на обработанной поверхности раздела было 9% карбоксильных атомов углерода.

В работе [24] для улучшения адгезии осаждённой меди к поверхности плёнки из ПТФЭ

проводились аргоновая плазмообработка, привитая сополимеризация и силанизация поверхности плёнки из ПТФЭ. Поверхность сначала обрабатывали аргоновой плазмой, после чего проводили привитую сополимеризацию под действием УФ-излучения с ГЭА (ГЭА-*прив*-ПТФЭ) или *N*-гидроксиметилметакриламидом (ГММАА) (ГММАА-*прив*-ПТФЭ). Плёнку ПТФЭ с гидроксильной поверхностью затем силанизировали *N*-[3-(триметоксисилил)пропил]диэтилентриамином. Адгезионная прочность отслаивания меди, осаждённой на поверхности привитого сополимера и силанизованного ПТФЭ, может достигать ~7 Н/см, что более чем в 6 раз выше, чем без силанизации.

В другом варианте те же авторы [25] прививали поверхность плёнки ПТФЭ силансодержащим виниловым мономером – 3-(триметоксисилил)пропилметакрилатом.

Прививка на каучуки

На стирол-бутадиеновый каучук (СБК) проводили фотопрививку ГМА авторы [26]. В качестве инициатора использовали БФ. Степень прививки мономера увеличивалась с концентрацией мономера и выходила на плато при 8,3 моль/л. Относительный коэффициент прививки повышался с концентрацией ГМА и временем облучения. Одним из важных факторов, определяющих эффективность прививки мономера, является содержание сажи: количество мономера, привитого к СБК, уменьшается с увеличением содержания сажи, что связано со снижением поглощения излучения.

В работе [27] прививали ММА на поверхность натурального каучука (НК) или предварительно вулканизированного серой (НКВС). Каучуковый лист сначала обрабатывали аргоновой плазмой, а затем выдерживали на воздухе. После погружения в смесь 30% перекиси водорода и ММА в этанол+вода (1 : 1) прививка ММА происходила под УФ-облучением в течение 30–120 мин. Наибольшая степень прививки достигалась при использовании 13 мас.% ММА и времени УФ-облучения 60 мин.

В работе [28] на НК прививали ряд акриловых мономеров – бутилакрилат (БА), ММА, *n*-бутилметакрилат (БМА) и циклогексилметакрилат (ЦГМА). Механические свойства вулканизатов на основе привитого НК улучшились. Соплимер НК-*прив*-ПБМА показал улучшение модулей деформации, предела прочности при растяжении и относительного удлинения при



разрыве приблизительно на 100, 280 и 40% соответственно по сравнению с материалом до модификации. Термические свойства НК значительно улучшились благодаря наличию функциональных групп в молекулярной цепи, которые усиливают межмолекулярное притяжение молекул привитого НК.

Прививка на другие подложки

Опубликован способ поверхностной прививки поликарбоната [29] для минимизации трибоэлектрического заряда, включающий: (1) формирование слоёв, содержащих фотоинициатор, (2) приведение в контакт этих слоёв с радикально-полимеризуемыми мономерами, (3) облучение лучом высокой энергии. Смесь БФ, ПММА и гексафункционального метакрилата фосфазена наносили на поликарбонатную подложку и высушивали до плёнки, на которую наносили смесь ММА и ПДМАК и облучали УФ-светом для получения гидрофильного покрытия.

В работе [30] на плёнку пористого поликарбоната фотопрививали АК и исследовали чувствительность привитых плёнок к рН. Выход прививки увеличивался со временем облучения и концентрацией АК. Привитые плёнки показали высокую чувствительность к рН – пороговое значение составляло около 5, когда модельным препаратом являлся метиленовый синий.

Проводили модификацию поверхности замещённых полиацетиленов, таких как поли-о-(триметилсилил)фенилацетилен и поли-1-хлор-2-фенилацетилен, посредством УФ-индуцированной привитой полимеризации с АК, АА, стиролсульфонат натрия NaСС и амфотерным N,N-диметил-метакрилоилоксиэтиламмоний-пропансульфонатом (ДМАПС) для получения гидрофильных поверхностей [31]. Плотность прививки в каждом случае увеличивалась для плёнок, предварительно обработанных аргоновой плазмой. УФ-индуцированная привитая полимеризация во всех случаях сопровождалась фотодеградацией поверхности подложки, а также небольшой гомополимеризацией в объёме.

В работе [32] проводили гетерогенную модификацию поверхности полиакрилонитрильных (ПАН) ультрафильтрационных мембран путём иницируемой УФ-облучением привитой полимеризации АК из газовой фазы на образцы, покрытые БФ. Выход привитого и общего полимера увеличивается с концентрацией БФ и временем облучения. Прививочная

модификация полимера локализована в верхней части мембраны толщиной 5 мкм, снижает проницаемость мембран и увеличивает удержание декстрана при ультрафильтрации.

Авторы [33] модифицировали полисульфоновые мембраны акриловой кислотой с использованием иницируемой плазмой привитой полимеризации (как в растворе, так и в паровой фазе) и плазменной полимеризации. Применяли три метода: 1) прививку в растворе – обработанную плазмой полимерную мембрану выдерживали на воздухе в течение 5 мин и погружали в деаэрированный водный раствор мономера; 2) прививку в паровой фазе – после завершения плазмообработки полимера подачу аргона отключали и в камеру вводили пары мономера; 3) плазменную полимеризацию – полимерную мембрану помещали в плазменный реактор, реактор откачивали и вводили аргон и пары мономера. Плазменная полимеризация АК давала слой материала, очень похожего на чистую ПАК. Этот слой, однако, был рыхлым и легко удалялся с мембраны, оставляя лишь небольшое количество АК, постоянно привитой к поверхности. Наиболее перспективной с точки зрения фильтрационных свойств оказалась полисульфоновая мембрана с плазменно-иницированной прививкой АК в паровой фазе мономера.

В статье [34] сообщается о прививке МА на инициаторы, иммобилизованные на волокнах целлюлозы методом ATRP, опосредованной Me₆TREN и CuBr. Полученная бумага с привитым полимером была исключительно гидрофобной, краевой угол 133°. Это был первый случай использования органического субстрата для прививки поверхности методами контролируемой радикальной полимеризации.

Новая технология прививки с фотопаттерном служила целью статьи [35]. Синтезировали метакрилоилэтилендиоксикарбонил-бензил N,N-диэтилдитиокарбамат (ГЭМА-Е-Іп) для фотоиндуцированной прививки и модификации поверхности. Эта молекула действует как метакриловый мономер и фотоинициатор (фотоинициатор–переносчик–терминатор). Метакрилатные функциональные группы позволяют химически связать мономер-инициатор с полимерной основой, а сильное поглощение около 340 нм облегчает иницирование УФ-излучением с длиной волны 365 нм. В присутствии мономерного инициатора ММА полимеризовался под воздействием УФ-излучения с λ 365 нм. Повышение концентрации мономер-инициатора увеличивало скорость привитой полимеризации.



В работе [36] мембрану из поликапролактона (ПКЛ) модифицировали привитой сополимеризацией МАК, иницированной УФ-излучением с фотоокислением. Затем на поверхности ПКЛ-прив-ПМАК ковалентно иммобилизовали биосовместимый желатин с использованием конденсирующего агента – гидрохлорида 1-этил-3-(3-диметиламинопропил) карбодиимида (ЭДАК). Прививку карбоксильных групп на поверхность ПКЛ подтверждали спектроскопией поглощения: для взаимодействия с карбоксильными группами использовали родамин 6G (поглощение при 512 нм).

С целью гидрофильной модификации мембран из пористого полиэфирсульфона (ПЭС) авторы [37] осуществляли их обработку аргоновой плазмой с последующей привитой сополимеризацией АА в паровой фазе. Обе поверхности модифицированных мембран оказывались высокогидрофильными. Структуру поверхности и пор мембран ПЭС исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), не обнаруживая никаких повреждений поверхности и лишь незначительное изменение структуры пор.

Авторы [38] прививали АА на листы из полиметилметакрилата (ПММА) при пониженном давлении в парах акриламида и БФ, без растворителя. Прививку иницировали УФ-облучением без предварительной обработки ПММА пропиткой или сорбцией. Оказалось, что ПММА можно привить к поверхности в не содержащей растворителя паровой фазе АА и БФ в мягких условиях с использованием низкоэнергетического УФ-источника. Возможно самоиницирование АА в отсутствие БФ, но выход в присутствии последнего выше.

Авторы [39] исследовали фотопрививочную полимеризацию ПАА на плёнки поли-3-гидроксибутират–3-гидроксивалерата (ПГБВ) с использованием БФ в качестве фотоинициатора. ПАА успешно прививался на плёнки ПГБВ при комнатной температуре, несмотря на высокую степень кристалличности и неактивную химическую структуру. Процент и эффективность прививки увеличивались с концентрацией АА и временем облучения. Фотопрививочная полимеризация не ограничивалась поверхностью плёнки, но также происходила внутри неё.

В работе [40] использовали самоиницируемую фотопрививочную полимеризацию для связывания полимеризуемого мономера-инициатора 2-(2-хлорпропаноилокси)этилакрилата (ХПОЭА) с рядом полимерных субстратов. Этот метод

требует только УФ-излучения для соединения инициатора с поверхностями. Поверхностную плотность инициатора варьировали включением мономера-разбавителя или подбором инициатора и параметров облучения. Проводили радикальную мономер-инициаторную полимеризацию с переносом атома. Мономер-инициатор ХПОЭА синтезировали из 2-хлорпропионилхлорида и 2-гидроксиэтилакрилата.

В работе [41] получали псевдоцвиттерийонные тонкие плёнки полиамфолитического поли-2-аминоэтилметакрилата-сульфопропилметакрилата (поли-АЭМА-СПМА) методом самоиницируемой фотополимеризации и фотопрививки (катионный мономер 2-аминоэтилметакрилат АЭМА и анионный мономер сульфопропилметакрилат). Они являются потенциальной альтернативой плёнкам из цвиттерийонного полисульфобеттаинметакрилата (ПСБМА). Тонкие плёнки поли-АЭМА-СПМА получаются просто и недорого без потенциально токсичных веществ, необходимых во многих контролируемых реакциях полимеризации.

Прививка на волокна

Привитую полимеризацию на волокна проводят для улучшения таких свойств, как окрашиваемость, гибкость, адсорбционные свойства (при использовании ткани из волокна в фильтрах), огнестойкость, смачиваемость и биологические свойства.

В работе [42] исследован метод фотопрививки АК и АА на волокна ПЭТФ в атмосфере азота с использованием БФ в качестве фотоинициатора. При предварительном замачивании ацетон оказался лучшим растворителем, чем метилэтилкетон (МЭК) и метилпропилкетон (МПК). Удельная масса привитой ПАК составила 0,82 и 1,53 мг/м² при времени облучения 10 с и концентрации АК в растворе для предварительного замачивания 0,5 и 2,0 М соответственно. Увеличение концентрации мономера в растворе для предварительного замачивания дает более высокий выход фотопрививки, в то время как увеличение концентрации инициатора оказывало лишь незначительный эффект. Окрашиваемость привитого волокна улучшилась.

Те же авторы [43] проводили фотохимически индуцированную привитую сополимеризацию тех же мономеров на поверхность волокон ПП в атмосфере азота с предварительным замачиванием. ПАК прививалась на поверхность волокна в количестве 1,75–3,58 мг/м² при времени



облучения 10 с. Снова ацетон оказался лучше, чем МЭК и МПК. Увеличение концентрации мономера в растворе для предварительного замачивания значительно увеличивает выход прививки. Оптимальные концентрации в растворе для предварительного замачивания: 0,5–0,8 М АА или 1,5–2,0 М АК и 0,2 М БФ.

В статье [44] на полипропиленовые штапельные волокна фотопрививали ГЭМА в присутствии трёх фотоинициаторов (по отдельности): нитрата уранила (НУ), нитрата церия–аммония (НЦА) и этилового эфира бензоина (ЭЭБ). Из них ЭЭБ оказался лучшим, обеспечивая максимально возможную прививку. Прививка, индуцированная УФ-излучением, оказалась столь же эффективной, как и при химическом иницировании. Однако для очень компактного и инертного волокна, такого как полипропиленовое, уровень прививки низок из-за плохой доступности поверхности.

Авторы [45] прививали одновременно АН и МАК на поверхность полипропиленовых волокон, предварительно облучённых электронными пучками (200 кГр) в атмосфере азота. Использовали волокнистую подложку с высокой удельной поверхностью. Далее цианогруппы акрилонитрильных звеньев реагировали с гидроксиламином и превращались в амидоксимные группы $-C(=NOH)NH_2$, которые обеспечивали сайт селективного связывания уранилтрикарбоната $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. После оптимизации условий адсорбционная ёмкость волокон ПП, содержащих амидоксим, достигала 0,2 г урана на кг адсорбента при перфузии морской воды через колонку с таким волокном.

В работе [46] на хлопковую целлюлозу прививали АК с использованием свободнорадикального инициатора ПСК и NaH_2PO_4 . Привитой хлопок обладал значительной гибкостью и поглощением основных красителей. Реакция происходила между гидроксигруппами целлюлозы (из генекена) и гидроксипродуктом диметилэтоксивинилсиланом (ДЭВС) с последующей привитой полимеризацией АК с концевой винилсилановой группой. В другом исследовании [47] осуществили прививку ММА на тиокарбонатную систему целлюлозы с помощью пероксиdifосфата. Акриловый и акрилонитратный мономеры прививали на целлюлозу с использованием инициаторов ПСК и нитрата аммония и наблюдали значительный выход прививки [48].

Таким образом, работы в области прививки акриловых мономеров на твердофазные полимерные поверхности весьма многочисленны и

разнообразны, данное направление выглядит перспективным для получения материалов с заданными свойствами.

Список литературы / References

1. Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Grafting of acrylic monomers onto polyethylene surface (review). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 2, pp. 153–162 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-2-153-162>, EDN: HNDEYE
2. Tazuke S., Kimura H. Modification of polypropylene film surface by graft polymerization of acrylamide. *Makromol. Chem.*, 1978, vol. 179, pp. 2603–2612.
3. Zhang P. Y., Rånby B. Surface modification by continuous graft copolymerization. II. Photoinitiated graft copolymerization onto polypropylene film surface. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, vol. 43, pp. 621–636.
4. Chun H. J., Cho S. M., Lee Y. M., Lee H. K., Suh T. S. Graft copolymerization of mixtures of acrylic acid and acrylamide onto polypropylene film. *J. Appl Polym Sci.*, 1999, vol. 72, pp. 251–256.
5. Lei J., Li Q., He G., Lin X. Surface graft copolymerization of acrylamide onto BOPP film through corona discharge. *Acta Chim Sin.*, 2000, vol. 58, pp. 598–600.
6. Gatenholm P., Ashida T., Hoffman A.S. Hybrid biomaterials prepared by ozone-induced polymerization. I. Ozonation of microporous polypropylene. *J. Polym Sci.*, 1997, vol. 35, no. 8, pp. 1461–1467.
7. Karlsson J. O., Gatenholm P. Surface mobility of grafted hydrogels. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, pp. 7594–7598.
8. Dong Z., Liu Z., Han B., He J., Jiang T., Yang G. Modification of isotactic polypropylene film by grafting of acrylic acid using supercritical CO_2 as a swelling agent. *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, pp. 3565–3569.
9. Dong Z., Liu Z., Han B., Pei X., Liu Lili, Yang G. Modification of isotactic polypropylene films by grafting methyl acrylate using supercritical CO_2 as a swelling agent. *J. of Supercritical Fluids*, 2004, vol. 31, pp. 67–74.
10. Hu M.-X., Yang Q., Xu Z.-K. Enhancing the hydrophilicity of polypropylene microporous membranes by the grafting of 2-hydroxyethylmethacrylate via a synergistic effect of photoinitiators. *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 285, pp. 196–205.
11. Bucio E., Arenas E., Burillo G. Radiation grafting of N-isopropylacrylamide onto polypropylene films by preirradiation method. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2006, vol. 447, pp. 203–213.
12. Meng J., Li J., Zhang Y., Ma S. A novel controlled grafting chemistry fully regulated by light for membrane surface hydrophilization and functionalization. *Journal of Membrane Science*, 2014, vol. 455, pp. 405–414.
13. Uchida E., Uyama Y., Ikada Y. Surface graft polymerization of ionic monomers onto PET by UV irradiation without degassing. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, vol. 47, pp. 417–424.



14. Uchida E., Iwata H., Ikada Y. Surface structure of poly(ethylene terephthalate) film grafted with poly(methacrylic acid). *Polymer*, 2000, vol. 41, pp. 3608–3614.
15. Chen K.-S., Tsai J.-C., Chou C.-W., Yang M.-R., Yang J.-M. Effects of additives on the photo-induced grafting polymerization of N-isopropylacrylamide gel onto PET film and PP nonwoven fabric surface. *Mater. Sci. Eng. C.*, 2002, vol. 20, pp. 203–208.
16. Ying L., Yin C., Zhuo R. X., Leong K. W., Mao H. Q., Kang E. T. Immobilization of galactose ligands on acrylic acid graft-copolymerized poly(ethylene terephthalate) film and its application to hepatocyte culture. *Biomacromolecules*, 2003, vol. 4, pp. 157–165.
17. Ivanchenko M. I., Kulik E. A., Ikada Y. Serum protein adsorption and platelet adhesion to polyurethane grafted with methoxypoly(ethylene glycol) methacrylate polymers. In: Brush J. L., Horbett T. A., eds. *Protein at Interfaces II*. ACS Symp Ser., Washington, DC, ACS Press, 1995, pp. 463–477.
18. Guan J. J., Gao C. Y., Shen J. C. Preparation of functional poly(etherurethane) for immobilization of human living cells. I. Surface graft polymerization of poly(etherurethane) with 2-(dimethyl-amino)ethyl methacrylate and quaternization of grafted membrane. *Eur. Polym. J.*, 2000, vol. 36, pp. 2707–2713.
19. Guan J. J., Gao C. Y., Feng L. X., Shen J. C. Surface photo grafting of polyurethane with 2-hydroxyethyl acrylate for promotion of human endothelial cell attachment and growth. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 2000, vol. 11, pp. 523–536.
20. Guan J. J., Gao C. Y., Feng L. X., Shen J. C. Surface modification of polyurethane for promotion of cell adhesion and growth. I. Surface photo-grafting with N,N-dimethylaminoethyl methacrylate and cytocompatibility of the modified surface. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2001, vol. 12, pp. 447–452.
21. Zhu Y., Gao C., Guan J., Shen J. Promoting the cytocompatibility of polyurethane scaffolds via surface photo-grafting polymerization of acrylamide. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2004, vol. 15, pp. 283–289.
22. Weibel D. E., Vilani C., Habert A. C., Achete C. A. Surface modification of polyurethane membranes using acrylic acid vapour plasma and its effects on the pervaporation processes. *Journal of Membrane Science*, 2007, vol. 293, pp. 124–132.
23. Oehr C., Mueller M., Elkin B., Hegemann D., Vohrer U. Plasma grafting – a method to obtain monofunctional surfaces. *Surf Coat Technol.*, 1999, vols. 116–119, pp. 25–35.
24. Wu S. Y., Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L. Electroless deposition of copper on surface modified poly(tetrafluoroethylene) films from graft copolymerization and silanization. *Langmuir*, 2000, vol. 16, pp. 5192–5198.
25. Wu S. Y., Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L. Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) films by graft copolymerization for adhesion enhancement with electrolessly deposited copper. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2000, vol. 14, pp. 1451–1468.
26. Yu J. J., Ryu S. H. Ultraviolet-initiated photografting of glycidyl methacrylate onto styrene–butadiene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, vol. 73, pp. 1733–1739.
27. Anancharungsuk W., Tanpantree S., Sruanganurak A., Tangboriboonrat P. Surface modification of natural rubber film by UV-induced graft copolymerization with methyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 104, pp. 2270–2276.
28. Promsung R., Nakaramontri Y., KummerloEwe C., Johns J., Vennemann N., Saetung N., Kalkornsurapranee E. Grafting of various acrylic monomers on to natural rubber: Effects of glutaraldehyde curing on mechanical and thermomechanical properties. *Materials Today Communications*, 2021, vol. 27, article no. 102387. 9 p. <https://orcid.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102387>
29. Okuo M., Harada E., Higuchi Y. *Surface grafting treatment by irradiation with active energy ray*. Japanese Patent JP1998-245,763; Aug 31, 1998.
30. Guo K., Yi M. AAC photografted porous polycarbonate films and its controlled release system. *Journal of Controlled Release*, 2001, vol. 71, pp. 221–225.
31. Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L., Liaw D. J. Surface photodegradation and modification of some substituted polyacetylene films. *Polym. Degrad. Stab.*, 1993, vol. 40, pp. 45–52.
32. Ulbricht M., Oechel A., Lehmann C., Tomaschewski G., Hicke H.-G. Gas-phase photoinduced graft polymerization of acrylic acid onto polyacrylonitrile ultrafiltration membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, vol. 55, pp. 1707–1723.
33. Gancarz I., Pozniak G., Bryjak M., Frankiewicz A. Modification of polysulfone membranes. 2. Plasma grafting and plasma polymerization of acrylic acid. *Acta Polym.*, 1999, vol. 50, pp. 317–26.
34. Carlmark A., Malmström E. Atom Transfer Radical Polymerization from Cellulose Fibers at Ambient Temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, no. 6, pp. 900–901.
35. Luo N., Hutchison J. B., Anseth K. S., Bowman C. N. Synthesis of a novel methacrylic monomer iniferter and its application in surface photografting on crosslinked polymer substrate. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 2002, vol. 40, pp. 1885–1891.
36. Zhu Y., Gao C., Shen J. Surface modification of polycaprolactone with poly(methacrylic acid) and gelatin covalent immobilization for promoting its cytocompatibility. *Biomaterials*, 2002, vol. 23, pp. 4889–4895.
37. Wavhal D. S., Fisher E. R. Membrane Surface Modification by Plasma-Induced Polymerization of Acrylamide for Improved Surface Properties and Reduced Protein Fouling. *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 1, pp. 79–85.



38. Wirsén A., Sun H., Albertsson A.C. Solvent-free vapor-phase photografting of acrylamide onto poly(ethylene terephthalate). *Biomacromolecules*, 2005, vol. 6, pp. 2697–2702.
39. Ke Y., Wang Y., Ren L., Lu L., Wu G., Chen X. Photografting polymerization of polyacrylamide on PHBV films (I). *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 104, pp. 4088–4095.
40. Styan K. E., Easton C. D., Weaver L. G., Meagher L. One-reactant photografting of ATRP initiators for surface-initiated polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, 2016. 8 p. <https://orcid.org/10.1002/marc.201600059>
41. Yandi W., Nagy B., Skallberg A., Uvdal K., Zimmermann R., Liedberg B., Ederth T. Polyampholytic Poly(AEMA-co-SPMA) thin films and their potential for antifouling applications. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2021, vol. 3, pp. 5361–5372. <https://orcid.org/10.1021/acscpm.1c00383>
42. Zhang P.Y., Rånby B. Surface Modification by Continuous graft copolymerization. III. Photoinitiated graft copolymerization onto poly (ethylene Terephthalate) Fiber Surface. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, vol. 41, pp. 1459–1467.
43. Zhang P. Y., Rånby B. Surface modification by continuous graft copolymerization. IV. Photoinitiated graft copolymerization onto polypropylene fiber surface. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, vol. 41, pp. 1469–1478.
44. Shukla S. R., Athalye A. R. Ultraviolet radiation-induced graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate onto polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, vol. 51, pp. 1567–1574.
45. Kawai T., Saito K., Sugita K., Kawakami T., Kanno J., Katakai A., Seko N., Sugo T. Preparation of hydrophilic amidoxime fibers by cografing acrylonitrile and methacrylic acid from an optimized monomer composition. *Radiat. Phys. Chem.*, 2000, vol. 59, pp. 405–411.
46. Ghosh P., Das D. Modification of cotton by acrylic acid (AA) in the presence of NaH_2PO_4 and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as catalysts under thermal treatment. *Eur. Polym. J.*, 2000, vol. 36, pp. 2505–2511.
47. Zahran M., Mahmoud R. Peroxydiphosphate-metal ion-cellulose thiocarbonate redox system-induced graft copolymerization of vinyl monomers onto cotton fabric. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, vol. 87, pp. 1879–1889.
48. Aliouche D., Sid B., Ait-Amar H. Graft-copolymerization of acrylic monomers onto cellulose. Influence on fibre swelling and absorbency. *European Journal of Control*, 2006, vol. 31, pp. 527–540.

Поступила в редакцию: 23.05.2024; одобрена после рецензирования 06.06.2024; принята к публикации 07.06.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 23.05.2024; approved after reviewing 06.06.2024; accepted for publication 07.06.2024; published 30.09.2024



БИОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 292–301
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 292–301
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-292-301>
EDN: SPSUSY

Научная статья
УДК 574.4+502.5

Плотность всходов сосны обыкновенной в сосновых лесах под влиянием выбросов Карабашского медеплавильного комбината и лесных пожаров

Н. Б. Куянцева¹✉, А. Г. Мумбер¹, Д. А. Молчанова², Д. В. Веселкин²

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Россия, 456317, г. Миасс, Ильменский государственный заповедник

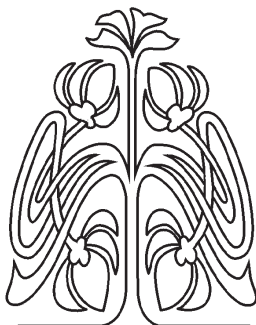
²Институт экологии растений и животных УрО РАН, Россия, 620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 202

Куянцева Надежда Борисовна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник биологического отдела, borisovna_k@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8746-2341>

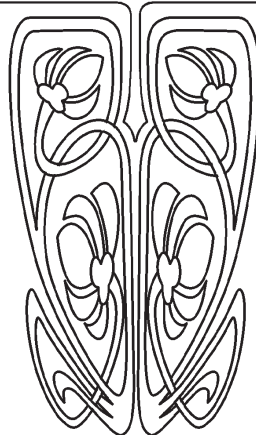
Мумбер Александр Геннадьевич, младший научный сотрудник биологического отдела, silver@mineralogy.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2345-5468>

Молчанова Дарья Александровна, младший научный сотрудник лаборатории геоинформационных технологий, molchanova_da@ipae.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4141-9903>

Веселкин Денис Васильевич, доктор биологических наук, заведующий лабораторией биоразнообразия растительного мира и микобиоты, veselkin_dv@ipae.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2902-2903>



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Аннотация. Оценили особенности естественного возобновления сосны в лесах с разной давностью низовых пожаров на Южном Урале в зависимости от уровня загрязнения тяжелыми металлами. На материалах, полученных на 81 пробной площади, заложенных в припевающих, спелых и перестойных сосновых лесах естественного происхождения в трех типах лесорастительных условий (ТЛУ 1 – ТЛУ 3), анализировали связь плотности всходов сосны с состоянием древостоев (сомкнутость крон, возраст древостоя, индекс жизненного состояния древостоя), с характеристиками состояния растительности (общее число видов, общее проективное покрытие травяно-кустарничкового яруса, проективное покрытие мохового яруса), с внешними воздействиями (уровень загрязнения, расстояние от источника эмиссии, давность пожарного нарушения), с методическими особенностями исследования (год учетов). Высокая изменчивость оценок плотности всходов сосны не позволила выявить сопряженность плотности всходов с уровнем загрязнения и/или пожарными нарушениями. Плотность всходов нелинейно связана с проективным покрытием травяно-кустарничкового яруса. С увеличением покрытия травяно-кустарничкового яруса плотность всходов увеличивалась на участках с высокими уровнями загрязнения и снижалась на участках с фоновым загрязнением.

Ключевые слова: тяжелые металлы, низовые лесные пожары, сосновые леса, всходы, семена, естественное возобновление



Благодарности. Исследование выполнено в рамках темы госзадания ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН № 122040800079-3 и темы госзадания ИЭРИЖ УрО РАН № 122021000092-9.

Для цитирования: Куянцева Н. Б., Мумбер А. Г., Молчанова Д. А., Веселкин Д. В. Плотность всходов сосны обыкновенной в сосновых лесах под влиянием выбросов Карабашского медеплавильного комбината и лесных пожаров // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 292–301. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-292-301>, EDN: SPSUSY

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Density of scots pine seedlings in pine forests under the influence of emissions from the Karabash copper smelter and forest fires

N. B. Kuyantseva¹✉, A. G. Mumber¹, D. A. Molchanova², D. V. Veselkin²

¹Ilmen State Reserve, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, Miass 456317, Russia

²Institute of Plant and Animal Ecology UB RAS, 202 March 8 St., 620144 Yekaterinburg, Russia

Nadezhda B. Kuyantseva, borisovna_k@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8746-2341>

Alexander G. Mumber, silver@mineralogy.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2345-5468>

Darya A. Molchanova, molchanova_da@ipae.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4141-9903>

Denis V. Veselkin, veselkin_dv@ipae.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2902-2903>

Abstract. We assessed the features of natural pine regeneration in forests with different ages of ground fires in the Southern Urals depending on the level of heavy metal pollution. Using the materials obtained from 81 sample plots laid in maturing, mature and over-mature pine forests of natural origin in three types of forest growth conditions (TFGC 1 – TFGC 3), the relationship between the density of pine seedlings and the state of forest stands (crown density, stand age, vital status index), with the characteristics of vegetation condition (total number of species, total projective cover of herb-shrub layer, projective cover of bryophytes layer), with external influences (pollution level, distance from emission source, duration of fire disturbance), and with the methodological features of the study (accounting year) was analyzed. The high variability of estimates of the density of pine seedlings did not allow us to identify the relationship between the density of seedlings and the level of pollution and/or fire disturbances. The density of seedlings is nonlinearly related to the protective cover of the herb-shrub layer. With increasing coverage of the herb-shrub layer, the density of seedlings increased in areas with high levels of pollution and decreased in areas with background pollution.

Keywords: heavy metals, ground forest fires, pine forests, shoots, seedlings, natural regeneration

Acknowledgments. This work was supported by the state assignment of the South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences No. 122040800079-3 and the state task of the Institute of Plant and Animal Ecology UB RAS No. 122021000092-9.

For citation: Kuyantseva N. B., Mumber A. G., Molchanova D. A., Veselkin D. V. Density of scots pine seedlings in pine forests under the influence of emissions from the Karabash copper smelter and forest fires. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 292–301 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-292-301>, EDN: SPSUSY

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Изучение закономерностей лесообразовательного процесса лежит в основе рационального использования, сохранения и восстановления лесных ресурсов. Успешность естественного возобновления хвойных деревьев определяется их биоэкологическими свойствами и условиями среды [1–6]. В промышленных регионах все компоненты экосистем и экосистемные процессы, в том числе послепожарное восстановление сообществ, могут зависеть от уровней техногенного загрязнения [7–10]. В Челябинской области в настоящее время площади сосновых

лесов сокращаются, что связывают с недостаточной обеспеченностью приспевающих и спелых сосняков подростом сосны [11, 12]. Слабо изучены особенности естественного возобновления сосны в ходе послепожарного восстановления экосистем при разных уровнях техногенного загрязнения. Мы предположили, что плотность всходов сосны зависит как от техногенной нарушенности экосистем, так и от давности пожарных нарушений. Целью работы была проверка этого предположения на основе регистраций плотности всходов в условиях техногенного загрязнения и разной пожарной нарушенности лесов.



Материалы и методы

Работы провели в 2018–2023 гг. на Южном Урале в градиенте между лесами Ильменского государственного заповедника (ИГЗ) и импактной зоной Карабашского медеплавильного комбината (КМК). Территория исследования относится к восточному макросклону Уральской горной страны и прилегающей зоне Зауральяского пеплепла. Климат континентальный, умеренно холодный. Преобладающие типы растительности – сосняки зеленомошные, зеленомошно-разнотравные, разнотравные и производные березняки злаково-разнотравные. Ильменский государственный заповедник – один из старейших в РФ (учрежден в 1920 г.). Леса занимают 85% площади ИГЗ, на долю сосновых древостоев приходится 55%, березовых – 45%. Пожары – закономерный и перманентный фактор существования сосновых лесов. В среднем на территории заповедника ежегодно возникает 14–16 лесных пожаров. Полный оборот огня в расчете на всю территорию заповедника составляет 360 лет [13, 14]. При этом за период 1948–2014 гг. число пожаров не только увеличилось [15], но и наблюдалось перераспределение локализации очагов возгораний в периферийные, пограничные кварталы заповедника [16].

КМК (г. Карабаш) – крупный источник атмосферных выбросов SO_2 и пыли тяжелых металлов. Зона нарушенных экосистем простирается до 15–25 км от КМК [17–19]. Химическое загрязнение экосистем имеет следствием изменение условий минерального питания растений [20–22].

Общее число пробных площадей (ПП) – 81. Они расположены в приспевающих, спелых и перестойных сосновых лесах естественного происхождения в трех типах лесорастительных условий (ТЛУ); ТЛУ 1 – вершины, ТЛУ 2 – склоны, ТЛУ 3 – подошвы склонов) на горных фрагментарных и горно-лесных бурых почвах (рис. 1). ПП по отношению к давности пожара были отнесены к двум группам: «недавно горелые» (от 1–14 лет) и «давно горелые» (15–60 лет). Горелыми считали ПП, пройденные низовыми устойчивыми средними пожарами. Годы пожаров устанавливали по Книгам учета пожаров Ильменского заповедника и Карабашского лесничества.

Уровень техногенного загрязнения определен на основании концентраций кислото-растворимых форм четырех приоритетных поллютантов (Cu, Zn, Pb, Cd), измеренных в смешанной пробе гумусово-аккумулятивного горизонта почвы. Индекс загрязнения (ИТН) рассчитан как среднее превышение (количество раз) концентраций металлов на каждой площади по сравнению с наименее загрязненной фоновой площадью [23].

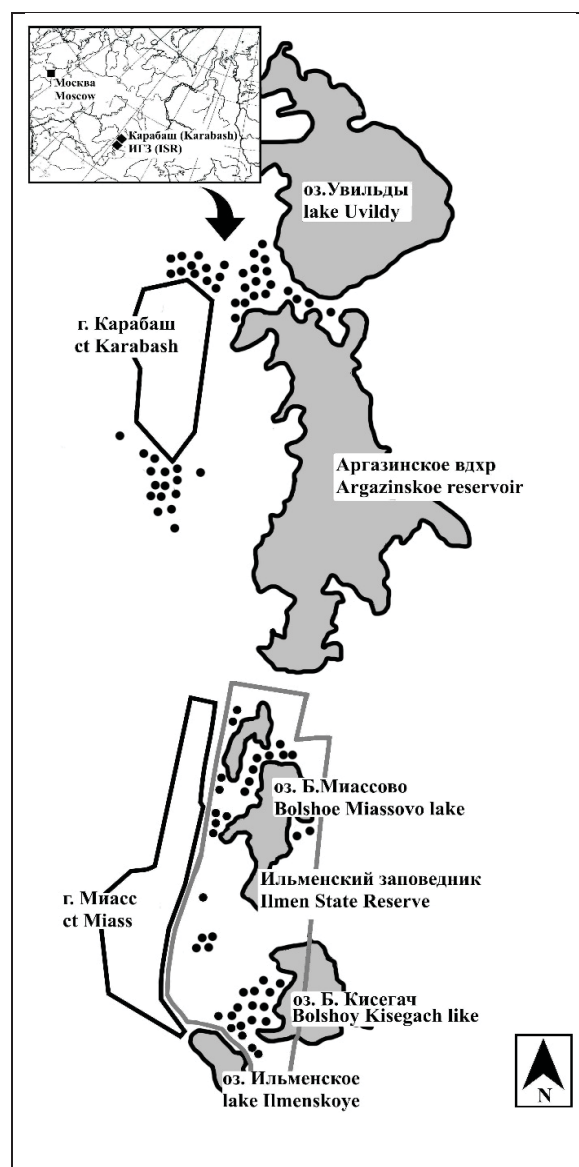


Рис. 1. Карта-схема расположения пробных площадей (черные круги) в сосновых лесах Ильменского заповедника и в окрестностях г. Карабаш

Fig. 1. Schematic map of the location of sample plots (black circles) in the pine forests of the Ilmen Reserve and in the vicinity of the city of Karabash



На каждой ПП (таблица) оценивали сомкнутость крон деревьев, индекс жизненного состояния древостоя (ИЖС) [24], общее проективное покрытие травяно-кустарничкового яруса (ОПП ТКЯ), проективное покрытие мохового яруса. Плотность однолетних всходов сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) определяли на 15 учетных площадках 2×2 м [25]. Расчеты проводили с логарифмированными величинами плотности всходов. При анализе данных использовали разные варианты GLM, включая дисперсионный анализ (ANOVA), корреляцию (коэффициент корреляции Пирсона, r) и регрессию, линейную и нелинейную.

Результаты и их обсуждение

В зеленомошных типах леса, в сравнении с разнотравно-вейниковыми и широколиственными, под пологом приспевающих, спелых и перестойных древостоев в ИГЗ формируются более благоприятные условия для естественного возобновления сосны. При сравнении территорий ИГЗ и КМК выявлено (см. таблицу), что на недавно горелых ПП в среднем в 1,1–1,3 раза

число всходов выше, чем на давно горелых при достаточно большом размахе варьирования данных. В результате разрушения живого почвенного покрова после пожара на начальных этапах лесовосстановления в экосистемах формируются субстраты с открытыми минеральными почвенными горизонтами, которые способствуют успешному возобновлению сосны.

Качественное состояние взрослых особей сосны, участвующих в репродукции, отражает комплексный показатель ИЖС. ИЖС сосновых древостоев уменьшается при увеличении ИТН ($r = -0,4530$; $P < 0,0001$) и увеличивается при увеличении возраста древостоя ($r = 0,3105$; $P = 0,0045$). ИЖС положительно связан с ОПП ТКЯ ($r = 0,4587$; $P < 0,0001$) и покрытием мхов ($r = 0,4053$; $P = 0,0002$), что характеризует полнотенность нижних ярусов лесных сообществ. ИЖС выше в давно горевших сосняках ($F_{(1;80)} = 6,64$; $P = 0,0118$); зависит от района: больше в ИГЗ по сравнению с КМК ($F_{(1;80)} = 22,03$; $P < 0,0001$). С уменьшением степени загрязнения территории (в градиенте сосновых лесов от КМК до ИГЗ) достоверно увеличивается число видов ТКЯ ($F_{(1;80)} = 104,86$; $P < 0,0001$).

Характеристика пробных площадей района исследований

Table. Characteristics on the sample plots of the research area

| Район / Areas | N | ИТН / TLI | Давность пожара / Period of fire | ИЖС / VSI | Численность всходов, экз./га / Number of seedlings, individual/ha | Сомкнутость крон, % / Crown density, % | Число видов ТКЯ / ОПП, % / Number of species HSL / PC, % | Проективное покрытие мхов, % / Projective cover of bryophytes, % |
|---------------|----|-----------|----------------------------------|-------------------------|---|--|--|--|
| ИГЗ / ISR | 12 | 2,0 | Ндгор / RB | $\frac{0,6}{0,58-0,81}$ | $\frac{12800}{0-62000}$ | 50–60 | $\frac{37}{40-50}$ | 30–40 |
| | 28 | 5,7 | Дгор / LB | $\frac{0,7}{0,44-0,82}$ | $\frac{9500}{0-41500}$ | | | |
| КМК / KCS | 16 | 83,1 | Ндгор / RB | $\frac{0,6}{0,37-0,73}$ | $\frac{16600}{0-80000}$ | 30–40 | $\frac{16}{5-10}$ | <1 |
| | 25 | 67,4 | Дгор / LB | $\frac{0,6}{0,35-0,74}$ | $\frac{14400}{0-60000}$ | | | |

Примечание. ИГЗ – Ильменский государственный заповедник, КМК – Карабашский медеплавильный комбинат; N – число пробных площадей; ИТН – индекс техногенной нагрузки; Ндгор – «недавно горелые», Дгор – «давно горелые» пробные площади; ИЖС – индекс жизненного состояния древостоя; ТКЯ – травяно-кустарничковый ярус; ОПП – общее проективное покрытие травяно-кустарничкового яруса; над чертой – средний показатель, под чертой – размах варьирования данных.

Note. ISR – Ilmen State Reserve, KCS – Karabash copper smelter; N – number of sample plots; TLI – technogenic load index; RB – “recently burned” on the sample plots, LB – “long burned” on the sample plots; VSI – vital status index; HSL – number of species of herb-shrub layer on the sample plots; PC – projective cover of the herb-shrub layer; above the line is the average, below the line is the range of data variation.



Сильных или однозначных детерминантов плотности всходов сосны в изученных древостоях не было установлено. В нашем массиве данных плотность всходов сосны оказалась не связанной ни с состоянием древостоев (сомкнутость крон, возраст древостоя, ИЖС; рис. 2), ни с характеристиками состояния растительности на пробных площадях (общее число видов на ПП, ОПП ТКЯ, проективное покрытие мохового яруса; рис. 3), ни с внешними воздействиями (уровень загрязнения, расстояние от источника эмиссии, давность пожарного нарушения; рис. 4), ни с погодными особенностями лет проведения исследований. Не удалось установить значимого влияния этих факторов на успешность естественного возобновления ни по отдельности, ни при учете их совместного влияния. Одно из объяснений этого – высокая изменчивость оценок плотности всходов, которая в зависимости от района исследования составляла 3–5 порядков (см. таблицу).

Установлена зависимость плотности всходов сосны только от проективного покрытия травяно-кустарничкового яруса. Эта связь по-разному проявлялась в разных частях изучаемого градиента. На ПП вблизи КМК плотность всходов с ростом ОПП ТКЯ увеличивалась (рис. 5, а; $r = 0,32$; $P = 0,0409$; $n = 41$). На ПП в ИГЗ плотность всходов с ростом ОПП ТКЯ уменьшалась ($r = -0,22$; $P = 0,1644$; $n = 40$). Несмотря на то что в районе ИГЗ обсуждаемая корреляционная связь статистически незначима, можно доказать, что зависимости между ОПП ТКЯ и плотностью всходов в разных частях изучаемого градиента различны. Для этого использовали общие линейные модели (GLM) с непрерывным предиктором «ОПП ТКЯ» ($dF = 1$), дискретным предиктором «часть градиента» (ИГЗ или КМК, $dF = 1$) и оценкой взаимодействия между ними. Установлены следующие эффекты: для фактора «ОПП ТКЯ»: $F = 0,02$; $P = 0,8844$; для фактора «часть

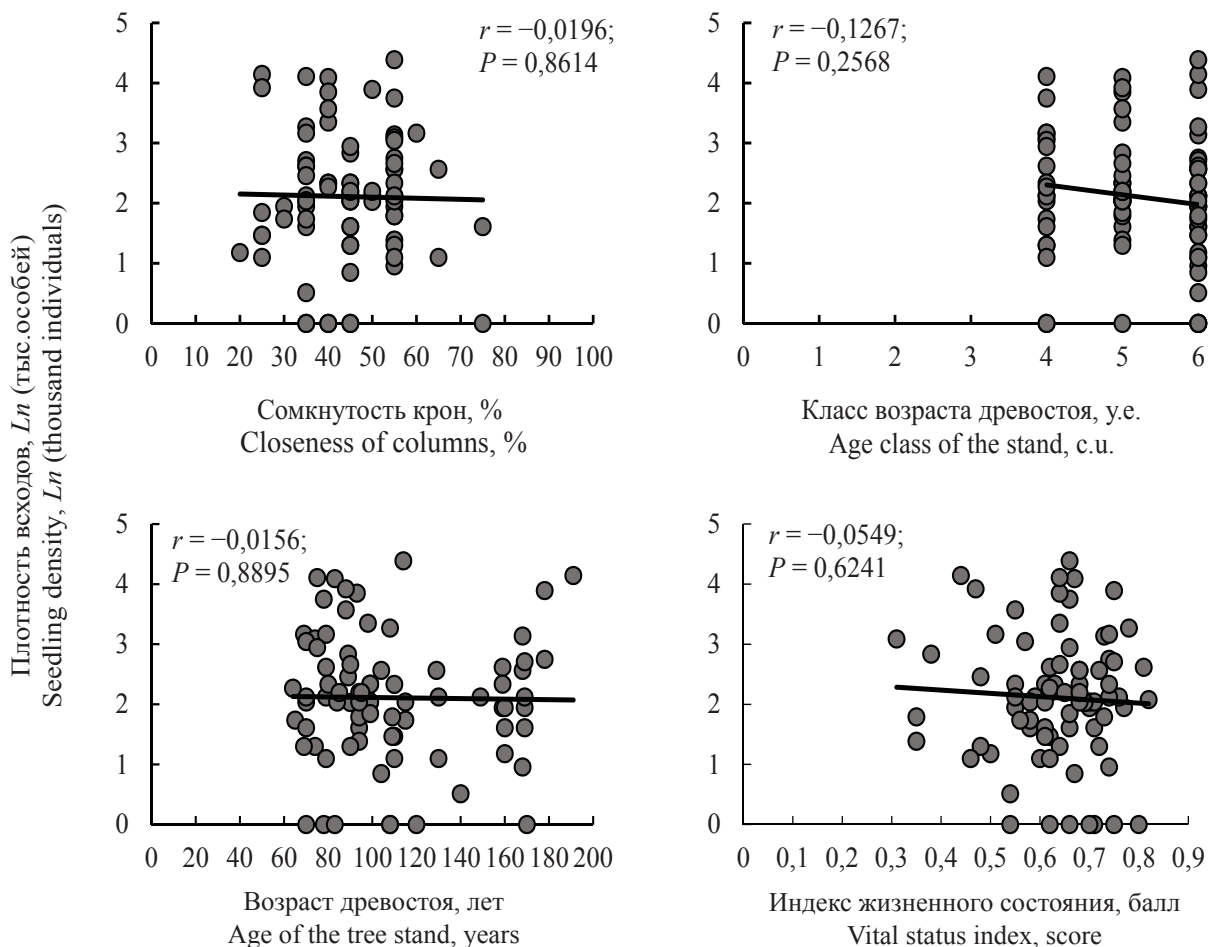


Рис. 2. Зависимость плотности всходов сосны от характеристик состояния древостоев на пробных площадях
Fig. 2. Dependence of the density of pine seedlings on the characteristics of the state of forest stands on the sample plots

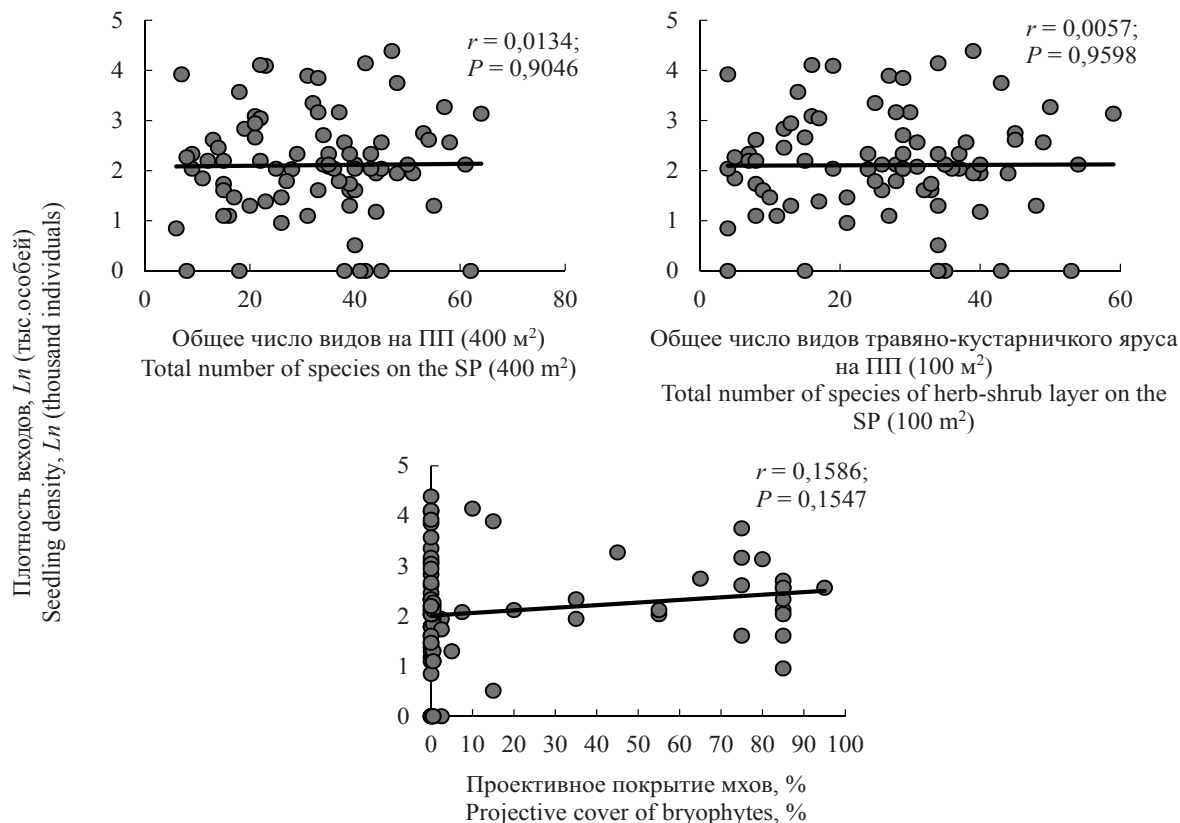


Рис. 3. Зависимость плотности всходов сосны от характеристик состояния растительности на пробных площадях
Fig. 3. Dependence of the density of pine seedlings on the characteristics of the state of vegetation in the sample plots

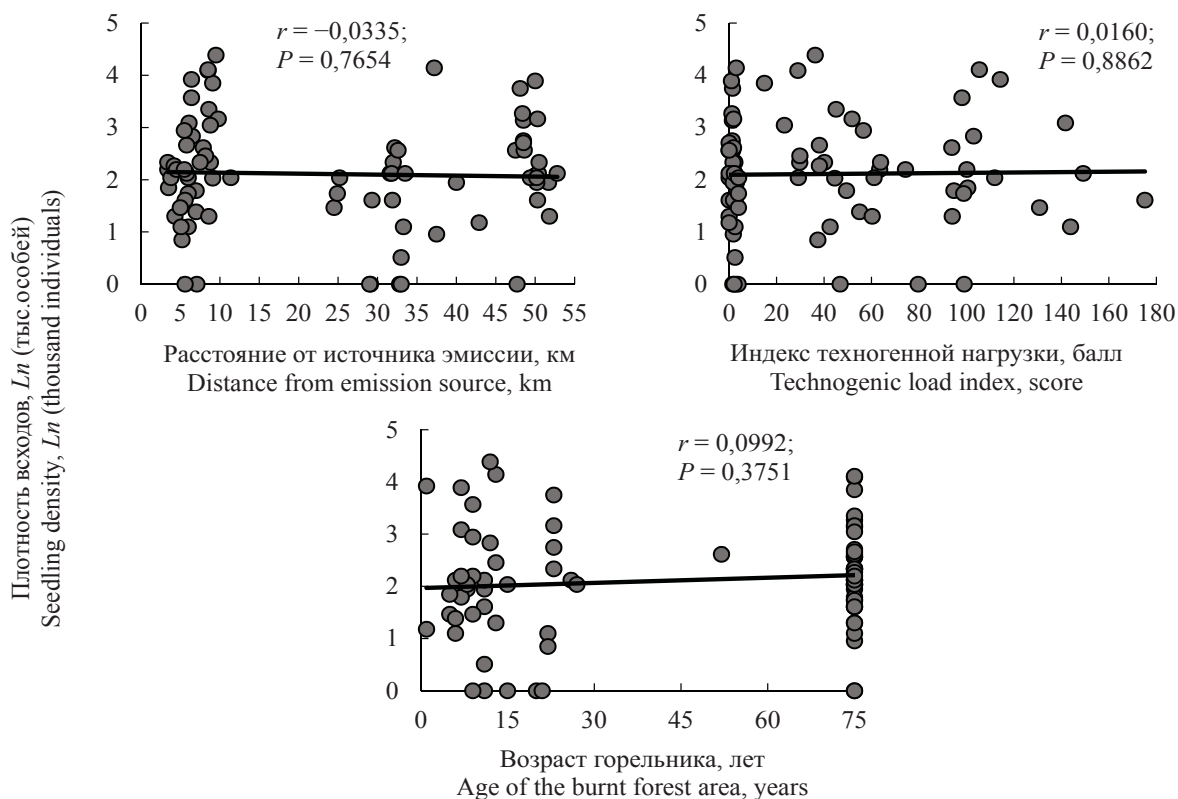


Рис. 4. Зависимость плотности всходов сосны от характеристик внешнего воздействия на пробных площадях
Fig. 4. Dependence of the density of pine seedlings on the characteristics of external influence on the sample plots

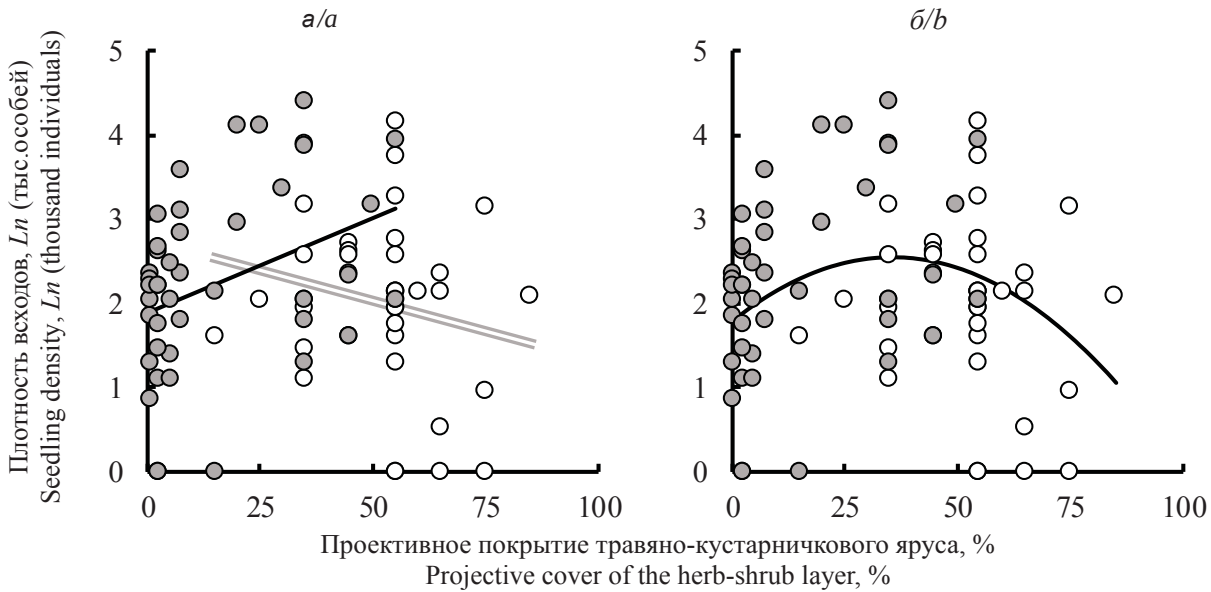


Рис. 5. Зависимость плотности всходов сосны в районе КМК (серые круги; одиночная черная линия) и ИГЗ (белые круги; сдвоенная линия) от проективного покрытия травяно-кустарничкового яруса с отдельной аппроксимацией зависимостей в районах КМК и ИГЗ (а) и с общей параболической аппроксимацией (б)

Fig. 5. Dependence of the density of pine seedlings in the KCS area (gray circles; single black line) and ISR (white circles; double line) on the projective cover of the herb-shrub layer with separate approximation of the dependencies in the KCS and ISR areas (a) and with a general parabolic approximation (b)

градиента»: $F = 0,45$; $P = 0,5066$; для взаимодействия «ОПП ТКЯ» × «часть градиента»: $F = 5,58$; $P = 0,0207$. Значимое взаимодействие указывает, что направления связей между проективным покрытием ТКЯ и плотностью всходов разные в двух частях изучаемого градиента. Другим образом иллюстрируется нелинейность связи между проективным покрытием ТКЯ (x) и логарифмированной плотностью всходов (y) с использованием параболической аппроксимации (рис. 5, б):

$$y = 1,8176 + 0,0422 \times x - 0,0006 \times x^2$$

(коэффициенты при x и x^2 статистически значимы: $P = 0,0082$ и $P = 0,0054$ соответственно). Следовательно, в полном массиве наших оценок связь между проективным покрытием ТКЯ и плотностью всходов сосны действительно нелинейна. Близкие закономерности для возобновления хвойных показаны в техногенном градиенте возле Среднеуральского медеплавильного завода [26].

Заключение

Оценивали особенности естественного возобновления сосны в разновозрастных горельниках на Южном Урале в зависимости

от уровня загрязнения тяжелыми металлами. Низкая плотность всходов сосны при низком покрытии травяно-кустарничкового яруса в градиенте техногенного воздействия между Карабашским медеплавильным комбинатом и Ильменским заповедником обусловлена, вероятно, последствиями техногенного загрязнения. Низкая плотность всходов сосны при высоком покрытии травяно-кустарничкового яруса может быть объяснена его прямым конкурентным воздействием на всходы. Мы полагаем, что для начальных этапов восстановления сосны в изученном градиенте условий в основном критичны косвенные эффекты, связанные с ценотическими перестройками, обусловленными техногенным воздействием. Таким образом, наше рабочее предположение не подтвердилось: прямые токсические эффекты для плотности всходов сосны не подтверждены, как и какие-либо эффекты, связанные с периодическими пожарными нарушениями сосновых лесов.

Список литературы

1. Санников С. Н. Экология и география естественного возобновления сосны обыкновенной. М. : Наука, 1992. 264 с.



2. Dawe D. A., Peters V. S., Flannigan M. D. Post-fire regeneration of endangered limber pine (*Pinus flexilis*) at the northern extent of its range // *Forest Ecol. Manag.* 2020. Vol. 457. P. 117725. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2019.117725>
3. Cater T. C., Chapin III F. S. Differential effects of competition or microenvironment on boreal tree seedling establishment after fire // *Ecology*. 2000. Vol. 81, № 4. P. 1086–1099. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(2000\)081\[1086:DEOCOM\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(2000)081[1086:DEOCOM]2.0.CO;2)
4. Wang B., Gu Z., Shu L., Shi C., Chen F., Bai Y., Liu X. The characteristics of seedling regeneration and its influencing factors of *Pinus tabulaeformis* under different wildfire severity of Liaoheyuan Nature Reserve // *Nat. Hazards Res.* 2021. Vol. 1, № 3. P. 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.nhres.2021.06.002>
5. Korb J. E., Fornwalt P. J., Stevens-Rumann C. S. What drives ponderosa pine regeneration following wildfire in the western United States? // *Forest Ecology and Management*. 2019. Vol. 454, № 15. P. 117663. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2019.117663>
6. Черненкова Т. В. Реакция лесной растительности на промышленное загрязнение. М. : Наука, 2002. 191 с.
7. Горшков В. В., Ставрова Н. И. Возрастная структура популяций *Pinus sylvestris* L. в северотаежных сосновых лесах с различной давностью пожара // *Растительные ресурсы*. 2002. Т. 38, № 1. С. 3–24.
8. Менщиков С. Л., Барановский В. В., Кузьмина Н. А. Плотность подроста сосны обыкновенной после низовых пожаров в зоне аэротехногенного загрязнения // *Экология*. 2013. № 5. С. 330–333. <https://doi.org/10.7868/s0367059713050107>
9. Ярмишко В. Т., Игнатьева О. В. Сообщества *Pinus sylvestris* L. в техногенной среде на Европейском Севере России: структура, особенности роста, состояние // *Сибирский лесной журнал*. 2021. № 3. С. 44–55. <https://doi.org/10.15372/SJFS20210305>
10. Гаврилова О. И., Грязькин А. В. Особенности самовозобновления сосны на гари // *Лесной вестник*. 2022. Т. 26, № 3. С. 69–74. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-3-69-74>
11. Жучков Е. Л., Степанов А. С., Стародубцева Н. И., Павловский С. А. Приживаемость лесных культур сосны в условиях Джабык-Карагайского бора // *Лесной комплекс: состояние и перспективы развития* : сб. науч. тр. Брянск, 2002. Вып. 3. С. 27–28.
12. Хатмуллин Р. З., Кулагин А. Ю., Уразгильдин Р. В. Оценка естественного возобновления сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в естественных и антропогенно-нарушенных ландшафтах Южного Урала // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2009. № 6. С. 412–414.
13. Дубинин А. Е., Залесов С. В. Горимость сосновых лесов Ильменского заповедника и послепожарные последствия в них // *Вестник БГАУ*. 2016. № 3 (39). С. 101–107.
14. Дубинин А. Е., Мумбер А. Г., Григорьев В. В., Платонов Е. Ю., Ольховка И. Э. Хронология лесных пожаров в Ильменском заповеднике // *Лесной вестник*. 2007. № 8. С. 7–11.
15. Чибилев А. А., Веселкин Д. В., Куянцева Н. Б., Чащина О. Е., Дубинин А. Е. Динамика лесных пожаров и климата Ильменского заповедника в 1948–2013 гг. // *Доклады Академии наук*. 2016. Т. 468, № 5. С. 575–578. <https://doi.org/10.7868/S0869565216170187>
16. Veselkin D., Pustovalova L., Kuyantseva N., Mumber A. Trends in forest fire occurrence in the Ilmensky nature reserve, Southern Urals, Russia, between 1948 and 2014 // *Forests*. 2022. Vol. 13, № 4. P. 528. <https://doi.org/10.3390/f13040528>.
17. Коротева Е. В., Веселкин Д. В., Куянцева Н. Б., Мумбер А. Г., Чащина О. Е. Накопление тяжелых металлов в разных органах березы повислой возле Карабашского медеплавильного комбината // *Агрохимия*. 2015. № 3. С. 88–96.
18. Коротева Е. В., Веселкин Д. В., Куянцева Н. Б., Чащина О. Е. Подход к зонированию нарушенных территорий на основе содержания тяжелых металлов в органах сосны обыкновенной (на примере региона Карабашского медеплавильного комбината) // *Вестник СВНЦ ДВО РАН*. 2015. № 3. С. 86–93.
19. Чащина О. Е., Куянцева Н. Б., Мумбер А. Г., Потапкин А. Б., Веселкин Д. В. Живой напочвенный покров сосновых лесов под влиянием лесных пожаров в районе выбросов Карабашского медеплавильного комбината // *Вестник ОГПУ. Электронный научный журнал [Электронный ресурс]*. 2017. № 4 (24). С. 44–53.
20. Чащина О. Е., Чибилев А. А., Веселкин Д. В., Куянцева Н. Б., Мумбер А. Г. Содержание тяжелого изотопа азота ¹⁵N в растениях увеличивается возле крупного медеплавильного комбината // *Доклады Академии наук*. 2018. Т. 482, № 3. С. 355–358 <https://doi.org/10.31857/S086956520003147-4>
21. Веселкин Д. В., Чащина О. Е., Куянцева Н. Б., Мумбер А. Г. Стабильные изотопы углерода и азота в древесных и травянистых растениях возле крупного медеплавильного комбината // *Геохимия*. 2019. Т. 64, № 5. С. 529–537. <https://doi.org/10.31857/S0016-7525645529-537>
22. Veselkin D., Kuyantseva N., Mumber A., Molchanova D., Kiseleva D. $\delta^{15}\text{N}$ in birch and pine leaves in the vicinity of a large copper smelter indicating a change in the conditions of their soil nutrition // *Forests*. 2022. Vol. 13, № 8. P. 1299. <https://doi.org/10.3390/f13081299>
23. Воробейчик Е. Л., Садыков О. Ф., Фарафонов М. Г. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем (локальный уровень). Екатеринбург : УИФ «Наука», 1994. 280 с.
24. Алексеев В. А. Диагностика жизненного состояния деревьев и древостоев // *Лесоведение*. 1989. № 4. С. 51–57.



25. Побединский А. В. Изучение лесовосстановительных процессов. М.: Наука, 1966. 64 с.
26. Веселкин Д. В. Изменение численности всходов и подроста *Picea obovata* Ledeb. и *Abies sibirica* Ledeb. в темнохвойных южно-таежных лесах в условиях загрязнения выбросами Среднеуральского медеплавильного завода (Свердловская область) // Растительные ресурсы. 2004. Т. 40, № 1. С. 28–38.

References

1. Sannikov S. N. *Ekologiya i geografiya estestvennogo vozobnovleniya sosny obyknovennoy* [Ecology and geography of natural regeneration of Scots pine]. Moscow, Nauka, 1992. 264 p. (in Russian).
2. Dawe D. A., Peters V. S., Flannigan M. D. Post-fire regeneration of endangered limber pine (*Pinus flexilis*) at the northern extent of its range. *Forest Ecol. Manag.*, 2020, vol. 457, pp. 117725. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2019.117725>
3. Cater T. C., Chapin III F.S. Differential effects of competition or microenvironment on boreal tree seedling establishment after fire. *Ecology*, 2000, vol. 81, no. 4, pp. 1086–1099. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(2000\)081\[1086:DEOCOM\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(2000)081[1086:DEOCOM]2.0.CO;2)
4. Wang B., Gu Z., Shu L., Shi C., Chen F., Bai Y., Liu X. The characteristics of seedling regeneration and its influencing factors of *Pinus tabulaeformis* under different wildfire severity of Liaoheyuan Nature Reserve. *Nat. Hazards Res.*, 2021, vol. 1, no. 3, pp. 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.nhres.2021.06.002>
5. Korb J. E., Fornwalt P. J., Stevens-Rumann C. S. What drives ponderosa pine regeneration following wildfire in the western United States? *Forest Ecol. Manag.*, 2019, vol. 454, no. 15, pp. 117663. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2019.117663>
6. Chernenkova T. V. *Reaktsiya lesnoy rastitel'nosti na promyshlennoye zagryazneniye* [Response of forest vegetation to industrial pollution]. Moscow, Nauka, 2002. 191 p. (in Russian).
7. Gorshkov V. V., Stavrova N. I. Age structure of *Pinus sylvestris* L. populations in north taiga pine woods which were exposed to forest fires at various periods. *Plant Resources*, 2002, vol. 38, no. 1, pp. 3–24 (in Russian).
8. Menshchikov S. L., Baranovskii V. V., Kuzmina N. A. Density of scots pine undergrowth after ground fires in a zone of industrial air pollution. *Russ. J. Ecol.*, 2013, vol. 44, no. 5, pp. 367–370. <https://doi.org/10.1134/S106741361305010X>
9. Yarmishko V. T., Ignatieva O. V. Communities of *Pinus sylvestris* L. in the technogenic environment in the European north of Russia: Structure, features of growth, condition. *Siberian Journal of Forest Science*, 2021, no. 3, pp. 44–55 (in Russian). <https://doi.org/10.15372/SJFS20210305>
10. Gavrilova O. I., Gryazkin A. V. Pine self-regeneration in burnt forest area. *Forestry Bulletin*, 2022, vol. 26, no. 3, pp. 69–74 (in Russian). <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-3-69-74>
11. Zhuchkov E. L., Stepanov A. S., Starodubtseva N. I., Pavlovsky S. A. Survival of pine forest crops in the conditions of Jabyk-Karagai forest. *Lesnoy kompleks: sostoyaniye i perspektivy razvitiya: sbornik nauchnykh trudov* [Forest complex: State development prospects: Coll. of sci. arts]. Bryansk, 2002, no. 3, pp. 27–28 (in Russian).
12. Khatmullin R. Z., Kulagin A. Yu., Urazgildin R. V. Assessment of the natural renewal of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) in natural and anthropogenically disturbed landscapes of the Southern Urals. *Bulletin of Orenburg State University*, 2009, no. 6, pp. 412–414 (in Russian).
13. Dubinin A. E., Zalesov S. V. Fire occurrence in Ilmen Reserve pine forest and after-fire effects in them. *Bulletin of the Bashkir State Agrarian University*, 2016, no. 3 (39), pp. 101–107 (in Russian).
14. Dubinin A. E., Mumber A. G., Grigoriev V. V., Platonov E. Yu., Olkhovka I. E. Chronology of forest fires in the Ilmen Reserve. *Forestry Bulletin*, 2007, no. 8, pp. 7–11 (in Russian).
15. Chibilev A. A., Veselkin D. V., Kuyantseva N. B., Chashchina O. E., Dubinin A. E. Dynamics of forest fires and climate in Ilmen nature reserve, 1948–2013. *Dokl. Earth Sci.*, 2016, vol. 468, no. 2, pp. 619–622. <https://doi.org/10.1134/S1028334X16060106>
16. Veselkin D., Pustovalova L., Kuyantseva N., Mumber A. Trends in forest fire occurrence in the Ilmensky nature reserve, Southern Urals, Russia, between 1948 and 2014. *Forests*, 2022, vol. 13, no. 4, pp. 528. <https://doi.org/10.3390/f13040528>.
17. Koroteeva E. V., Veselkin D. V., Kuyantseva N. B., Mumber A. G., Chashchina O. E. Accumulation of heavy metals in the different *Betula pendula* Roth organs near the Karabash copper smelter. *Agrohimia*, 2015, no. 3, pp. 88–96 (in Russian).
18. Koroteeva E. V., Veselkin D. V., Kuyantseva N. B., Chashchina O. E. Approach to the industrially polluted area zoning based on heavy metals concentrations in the common pine organs (example of the Karabash copper smelter area). *Bull. North-East Sci. Cent. FEB RAS*, no. 3, pp. 86–93 (in Russian).
19. Chashchina O. E., Kuyantseva N. B., Mumber A. G., Potapkin A. B., Veselkin D. V. Ground vegetation of the pine forest affected by forest fires in the gradient of emissions of the Karabash Copper Smelter. *Bull. Orenbg. State Pedagog. Univ. Electron. Sci. J.*, 2017, no. 4 (24), pp. 44–53 (in Russian).
20. Chashchina O. E., Chibilev A. A., Veselkin D. V., Kuyantseva N. B., Mumber A. G. The natural abundance of heavy nitrogen isotope (^{15}N) in plants increases near a large copper smelter. *Doklady Biological Sciences*, 2018, vol. 482, no. 1, pp. 198–201. <https://doi.org/10.1134/S0012496618050083>



21. Veselkin D. V., Chashchina O. E., Kuyantseva N. B., Mumber A. G. Stable carbon and isotopes in woody plants and herbs the large copper smelting plant. *Geochem. Int.*, 2019, vol. 57, no. 5, pp. 575–582. <https://doi.org/10.1134/S0016702919050124>
22. Veselkin D., Kuyantseva N., Mumber A., Molchanova D., Kiseleva D. $\delta^{15}\text{N}$ in birch and pine leaves in the vicinity of a large copper smelter indicating a change in the conditions of their soil nutrition. *Forests*, 2022, vol. 13, no. 8, pp. 1299. <https://doi.org/10.3390/f13081299>
23. Vorobeychik E. L., Sadykov O. F., Farafontov M. G. *Ekologicheskoe normirovanie tekhnogennykh zagryazneniy nazemnykh ekosistem (lokal'nyy uroven')* [Ecological standardization of terrestrial ecosystems technogenic pollution (local scale)]. Yekaterinburg, UIF "Nauka", 1994. 280 p. (in Russian).
24. Alekseev V. A. Diagnostics of the vital state of trees and forest stands. *Lesovedenie*, 1989, no. 4, pp. 51–57 (in Russian).
25. Pobedinsky A. V. *Izucheniye lesovosstanovitelnykh protsessov* [Study of forest restoration processes]. Moscow, Nauka, 1966. 64 p. (in Russian).
26. Veselkin D. V. Change in the number of seedlings and undergrowth of *Picea obovata* Ledeb. and *Abies sibirica* Ledeb. in dark coniferous southern taiga forests under conditions of pollution from emissions from the Sredneuralsk copper smelter (Sverdlovsk region). *Plant Resources*, 2004, vol. 40, no. 1, pp. 28–38 (in Russian).

Поступила в редакцию: 24.12.2023; одобрена после рецензирования 21.02.2024;
принята к публикации 22.02.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 24.12.2023; approved after reviewing 21.02.2024;
accepted for publication 22.02.2024; published 30.09.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 302–314

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 302–314

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-302-314>, EDN: UOMRGQ

Научная статья

УДК 573.581

Особенности развития генеративных структур некоторых цветковых растений

С. В. Шевченко ✉, Ю. В. Плугатарь



Ордена Трудового Красного Знамени Никитский ботанический сад – Национальный научный центр РАН, Россия, Крым, 298648, г. Ялта, пгт. Никита

Шевченко Светлана Васильевна, доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории биохимии, физиологии и репродуктивной биологии растений, shevchenko_nbs@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-2345-6789>

Плугатарь Юрий Владимирович, доктор сельскохозяйственных наук, член-корреспондент РАН, директор Никитского ботанического сада – Национального научного центра, plugatar.y@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5262-8957>

Аннотация. Обобщены результаты сравнительного изучения различных аспектов репродуктивной биологии 12 видов растений из 11 семейств (Magnoliaceae, Annonaceae, Ericaceae, Campanulaceae, Anacardiaceae, Lamiaceae, Ranunculaceae, Davidiaceae, Nyssaceae, Onagraceae, Papaveraceae); представлены некоторые закономерности формирования системы репродукции, заключающиеся в сопряженности развития мужских и женских элементов, созревании гамет и в процессе опыления. Сделано заключение о высоком репродуктивном потенциале изученных видов, выражающемся в нормальном развитии генеративных структур и успешных процессах опыления и оплодотворения. Показана возможность использования знаний о репродуктивных процессах цветковых растений и антекологических аспектов их репродукции при селекции сельскохозяйственных растений, в определении стратегии размножения и сохранении фиторазнообразия.

Ключевые слова: мужские и женские генеративные структуры, микроспорангий, семязачаток, зародышевый мешок, опыление, эмбриогенез, зародыш, эндосперм

Благодарности. Работа выполнена в рамках темы № FNNS-2022-0009 научных исследований ФГБУН «Никитский ботанический сад – Национальный научный центр РАН».

Для цитирования: Шевченко С. В., Плугатарь Ю. В. Особенности развития генеративных структур некоторых цветковых растений // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 302–314. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-302-314>, EDN: UOMRGQ

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Features of development of generative structures of some flowering plants

S. V. Shevchenko ✉, Yu. V. Plugatar

The Labour Red Banner Order Nikita Botanical Gardens – National Scientific Center RAS, Nikita, Yalta 29648, Crimea, Russia

Svetlana V. Shevchenko, shevchenko_nbs@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-2345-6789>

Yuri V. Plugatar, plugatar.y@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5262-8957>

Abstract. The paper presents the results of a comparative study of the reproductive biology of a number of Crimean flora species and valuable plants introduced to the south of Russia belonging to various families (Magnoliaceae, Annonaceae, Ericaceae, Campanulaceae, Anacardiaceae, Lamiaceae, Ranunculaceae, Davidiaceae, Nyssaceae, Onagraceae, Papaveraceae), which made it possible to establish some features and regularities in the formation of the generative structures of the reproductive system, consisting in the conjugation of the development of male and female elements, the maturation of sexual gametes and the process of pollination in entomophilous plants. A conclusion was drawn concerning the high reproductive potential of the studied species, which is expressed in the formation of a sufficient number of full-fledged seeds to reproduce. The possibilities of using the knowledge of the reproductive processes of flowering plants in solving certain issues of taxonomy, determining the strategy of reproduction and conservation of phytodiversity, and showing the importance of antecological aspects in plant reproduction, breeding and nature protection were demonstrated. The material is of scientific interest to botanists, ecologists, breeders and other specialists.

Keywords: male and female generative structures, microsporangium, ovule, embryo sac, pollination, embryogenesis, embryo, endosperm

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of topic No. FNNS-2022-0009 of scientific research of the Federal State Budgetary Institution “Nikita Botanical Gardens – National Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”.



For citation: Shevchenko S. V., Plugatar Yu. V. Features of development of generative structures of some flowering plants. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 302–314 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-302-314>, EDN: UOMRGQ

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Как известно, репродуктивная биология растений – отрасль ботанической науки, изучающая процессы развития цветка и его элементов, опыление, семяобразование, диссеминацию и прорастание семян. По мнению известного ученого-теоретика и практика Эдуарда Семеновича Терехина, изучению процессов воспроизведения и размножения растений в современной ботанике уделяется явно недостаточное внимание [1]. Этот вывод основывается на сознании того исключительного значения, которое процессы репродукции имеют не только в регулярном возобновлении растительного покрова, но и при восстановлении нарушений вследствие антропогенного воздействия. К мнению Э. С. Терехина присоединяется ряд других ученых [2–4], поскольку знание репродуктивных процессов позволяет выявить критические периоды в развитии и учитывать их при разработке приемов оптимизации размножения растений.

Следует также подчеркнуть, что знания процессов репродуктивной биологии растений приобретают особое значение для решения вопросов, связанных не только с проблемой сохранения фиторазнообразия [5–7], но и для решения спорных вопросов систематики и филогении [8–10], а также в связи с задачами создания новых форм и сортов ресурсных растений [11], выявления закономерностей формирования генеративных структур [10, 12–14], особенностей анэкологии, семяобразования и диссеминации [15–58]. Цель данной работы состояла в том, чтобы на основании полученных эмбриологических данных выявить особенности развития генеративных структур, опыления, оплодотворения и образования семян у ряда редких и интродуцированных растений Крыма в связи с проблемой сохранения фиторазнообразия.

Материалы и методы

В качестве объектов для сравнительного анализа были взяты редкие виды флоры Крыма (*Arbutus andrachne* L. (Ericaceae), *Pistacia mutica* Fisch. et Mey. (Anacardiaceae), *Campanula taurica* Juz., *Adenophora taurica* (Campanulaceae), *Aspho-*

deline taurica (Pall.) Endl., *Asphodeline lutea* (L.) Rchb (Asphodelaceae), *Adonis vernalis* L. (Ranunculaceae), *Paeonia tenuifolia* L. (Paeoniaceae), *Fumana thymifolia* L. (Cistaceae), *Scilla bifolia* (Asparagaceae), *Lamium glaberrimum* (C.Koch) Taliev (Lamiaceae), *Glaucium flavum* Grantz (Papaveraceae), а также некоторые ценные декоративные виды, интродуцированные на Южный берег Крыма (*Davidia involucrata* Baill. (Davidiaceae), *Camptotheca acuminata* Decne (Nyssaceae), *Magnolia kobus* var. *boreales* Sarg. (Magnoliaceae), *Olea europaea* L. (Oleaceae), *Asimina triloba* (L.) Dunal. (Annonaceae), *Oenothera speciosa* Nutt и *Oenothera missouriensis* Sims (Onagraceae).

При определении типов тех или иных структур и процессов использовали соответствующие классификации. При определении типа микроспорангия ориентировались на классификацию Т. Б. Батыгиной [2, 18–20], строение тапетума описывали по классификации О. П. Камелиной [11, 12], особенности развития семязачатков определяли по классификациям М. И. Савченко [23] и И. И. Шамрова [42, 43], при описании анэкологии ориентировались на работы А. Н. Пономарева, Е. И. Демьяновой [24, 25], Р. Е. Левиной [26], А. Л. Тахтаджяна [27, 28].

Наблюдения за процессами цветения и опыления осуществляли согласно методикам А. Н. Пономарева [22, 25], В. Н. Голубева и Ю. С. Волокитина [30, 31].

Изучение эмбриологических процессов проводили на постоянных препаратах, приготовленных по общепринятым методикам [32, 33]. Для фиксации бутонов, цветков и завязей использовали фиксаторы Карнуа (96% этиловый спирт – 6, хлороформ – 3 части, уксусная кислота ледяная – 1 часть) и Чемберлена (спирт этиловый 70% – 90 частей, формалин 40% – 5 частей и ледяная уксусная кислота – 5 частей). Парафиновые срезы толщиной 8–10 μm получали с помощью ротационного полуавтоматического микротомы RMD-3000 («МедТехникаПоинт» Россия). Срезы окрашивали гематоксилином по Гейденгайну и метилгрюнпиронином с подкраской алциановым синим [34, 35]. Анализ постоянных препаратов проводили с помощью микроскопа AxioScope A.1 (Carl Zeiss). Микрофотографии получены с помощью системы анализа изображения AxioCam-ERc 5s (Carl Zeiss).



Результаты и их обсуждение

В процессе изучения развития элементов репродуктивной сферы установлены особенности генеративных структур, а также специфические приспособления, обеспечивающие эффективность опыления, оплодотворения и формирования полноценных плодов и семян. Известно, например, что одной из важнейших структурно-функциональных частей цветка является андроцей, представляющий собой совокупность тычинок, состоящих из тычиночной нити и пыльника, строение и расположение которых могут быть различными. Так, у *Raemonia tenuifolia* тычинки располагаются спирально,

у *Davidia involucrata* – мутовчато и, поскольку раскрываются пыльники постепенно, такое расположение тычинок увеличивает возможности эффективного опыления. Крепиться пыльники могут к тычиночной нити своей центральной частью, обеспечивая большие возможности опыления, например, у *Asphodeline lutea*, *Scilla bifolia* (рис. 1, а, б) и *Oenothera speciosa* [4]. У некоторых видов, например, у *Magnolia kobus* и *Asimina triloba*, четкая граница между тычиночной нитью и пыльником отсутствует, тычиночная нить у них плавно переходит в связник, при этом может формироваться крупный надсвязник, как, например, у *Asimina triloba* (см. рис. 1, в).

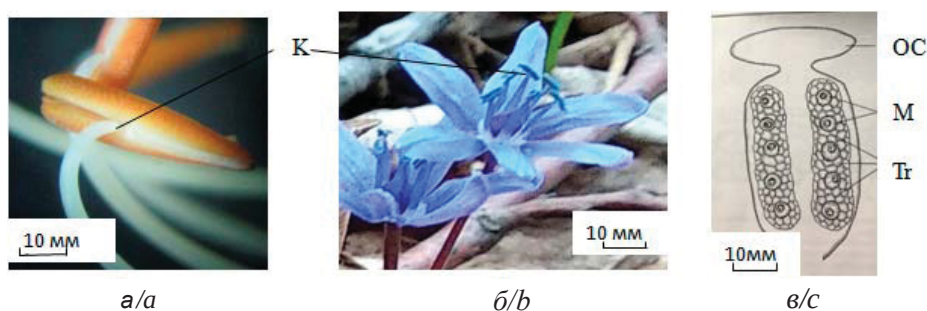


Рис. 1. Приспособления тычинок для опыления: К – прикрепление тычиночной нити к центральной части пыльника у *Asphodeline lutea* (а), *Scilla bifolia* (б), в – формирование массивного надсвязника в пыльнике тычинок у *Asimina triloba* (в): ОС – надсвязник, М – микроспороциты, Тр – трабекулы

Fig. 1. Adaptations of stamens for pollination: К – Attachment of filament and anther in *Asphodeline lutea* (а), *Scilla bifolia* (б) and scheme of microsporangium in *Asimina triloba* (с): ОС – overconnective, М – microsporocytes, Тр – trabeculas

Развитие андроцея начинается с заложения примордиев тычинок на начальных этапах формирования цветка. У большинства изученных нами видов пыльник 4-гнездный (но может быть и двугнездный, как, например, у видов родов *Canna* или *Fumana*), 2-тековый, стенка микроспорангия развивается либо в центростремительном, либо в центробежном направлении. При центростремительном типе развития тапетум образуется в результате деления вторичной париетальной ткани, средний слой обычно представлен несколькими рядами клеток (у *Magnolia kobus*, *Asimina triloba*, *Adonis vernalis*, *Camptotheca acuminata*, *Arbutus andrachne* средний слой представлен тремя-четырьмя рядами). При центробежном типе тапетум является результатом развития первичного париетального слоя, стенка микроспорангия представлена меньшим числом средних слоев, как, например, у видов рода *Campanula*, у *Adonis vernalis* или *Oenothera missouriensis* одним, редко – двумя рядами (рис. 2).

Обычно сформированная стенка микроспорангия состоит из эпидермиса, эндотеция, среднего слоя и тапетума. Спорогенная ткань представлена довольно крупными клетками по сравнению с другими, густой цитоплазмой и четко выраженным ядром. После прекращения делений спорогенной ткани клетки ее обособляются, формируются микроспороциты, вокруг которых происходит отложение каллозы и начинается мейоз.

Микроспорогенез может быть сукцессивного или симультанного типов. При сукцессивном типе первое деление мейоза сопровождается заложением клеточных перегородок и образованием двух клеток, последующее деление которых формируют тетраду микроспор, как происходит, например, у *Oenothera speciosa*, *Asphodeline lutea*, *Asphodeline taurica*, *Scilla bifolia*. При симультанном типе после первого деления мейоза клеточные перегородки не образуются, и формирование четырех микроспор происходит одновременно

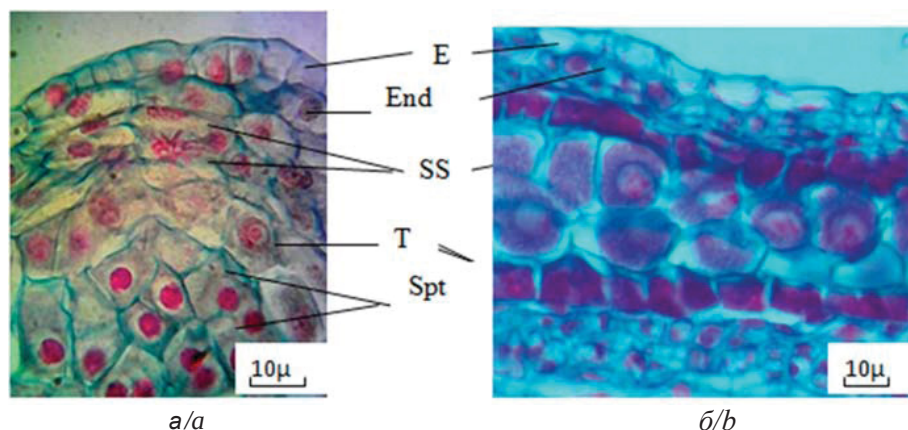


Рис. 2. Фрагменты микроспорангиев *Adonis vernalis* (а) и *Oenothera missouriensis* (б): E – эпидермис; End – эндотеций; SS – средний слой; T – тапетум; Spt – спорогенная ткань
 Fig. 2. Fragments of microsporangium of *Adonis vernalis* (a) and *Oenothera missouriensis* (b): E – epidermis; End – endothecium; SS – middle layer; T – tapetum; Spt – sporogenic tissue

путем заложения борозд от периферии к центру и перешнуровывания протопласта микроспороцита (*Paeonia tenuifolia*, *Arbutus andrachne*).

Расположение микроспор (в соответствии с классификацией Г. Эрлмана [36]) может быть тетрадральное, изобилатеральное и крестообразное, как, например, у *Oenothera speciosa*. В период мейоза в стенке микроспорангия происходят значительные изменения, приводящие к деструкции клеток среднего слоя. После распада тетрад микроспоры постепенно увеличиваются в размерах, ядра в них четко определяются и сдвигаются к оболочке, где и происходит дифференцирующее деление, приводящее к образованию двух неравных клеток – вегетативной и генеративной. Чаще всего дальнейшее развитие 2-клеточных пыльцевых зерен происходит в тканях столбика, когда спермиогенное деление происходит на рыльце пестика или в пыльцевой трубке с образованием двух спермиев [13]. У некоторых видов спермиогенное деление с образованием двух спермиев происходит в пыльцевом зерне, как, например, у *Arbutus andrachne*, тетрады микроспор не распадаются, они объединены между собой висциновыми нитями, которыми пыльцевые зерна в процессе опыления крепятся к насекомым. Вскрываются пыльники чаще всего продольной щелью (*Magnolia kobus*, *Asimina triloba*), но иногда и апикальными порами, как у *Arbutus andrachne* [4].

Одним из основных и наиболее защищенных от воздействия внешних факторов среды элементов цветка является женская генеративная сфера (гинецей), представляющая собой сложную интегрированную систему, нормальное развитие которой в значительной

степени определяет успешность последующего оплодотворения и формирования полноценных семян [2, 43]. Как известно, гинецей у цветковых растений – это совокупность плодолистиков (мегаспорофиллов), образующих один или несколько пестиков [44]. Плодолистики могут быть свободными, не сросшимися друг с другом (апокарпный гинецей) или сросшимися в единое целое (ценокарпный гинецей). Например, у *Adonis vernalis* гинецей – апокарпный, представлен множеством свободных плодолистиков, расположенных спирально на коническом удлинённом цветоложе, а у *Lamium glaberrimum* ценокарпный гинецей, представленный двумя плодолистиками, которые срастаются до рыльца и образуют один сложный пестик. Ценокарпный гинецей может быть синкарпным, когда плодолистики срастаются боковыми стенками (*Campanula taurica*), паракарпным (плодолистики срастаются краями) (*Brassica taurica*) или лизикарпным, когда срастаются края и боковые стенки, образуя колонку.

На плаценте завязи закладываются семязачатки, которые в зависимости от формы фуникулуса и расположения оси нуцеллуса и микропиле по отношению к плаценте и фуникулусу могут быть ортотропными, или атропными, анатропными (рис. 3, а, б), гемитропными, кампилотропными или амфитропными [23].

Например, у *Fumana thymifolia* семязачатки атропные, у *Arbutus andrachne* и *Paeonia tenuifolia* они анатропные. У *Pistacia mutica* зрелый семязачаток анатропный, но после оплодотворения по мере последующего развития структура семени меняется, семя становится кампилотропным, а затем цирцинтотропным (рис. 4), что, по мнению

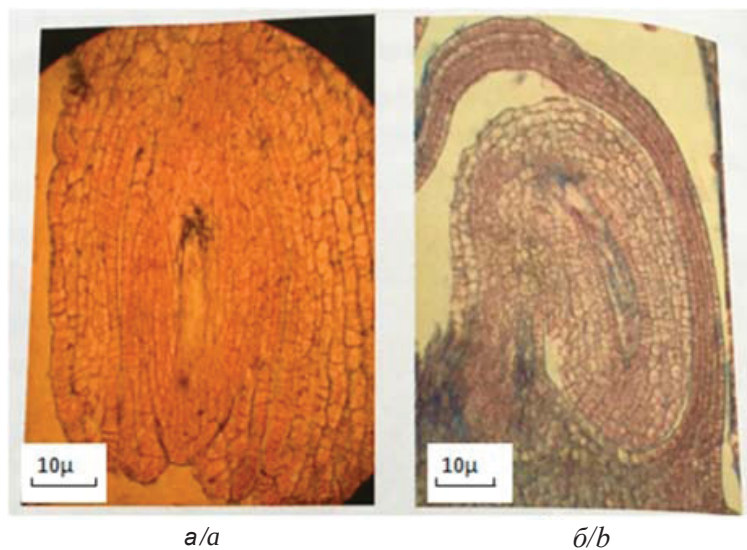


Рис. 3. Анатропные семязачатки у *Magnolia kobus* (а) и у *Lamium glaberrimum* (б) (цвет онлайн)

Fig. 3. Anatropic in *Magnolia kobus* (a) and in *Lamium glaberrimum* (b) ovules (color online)

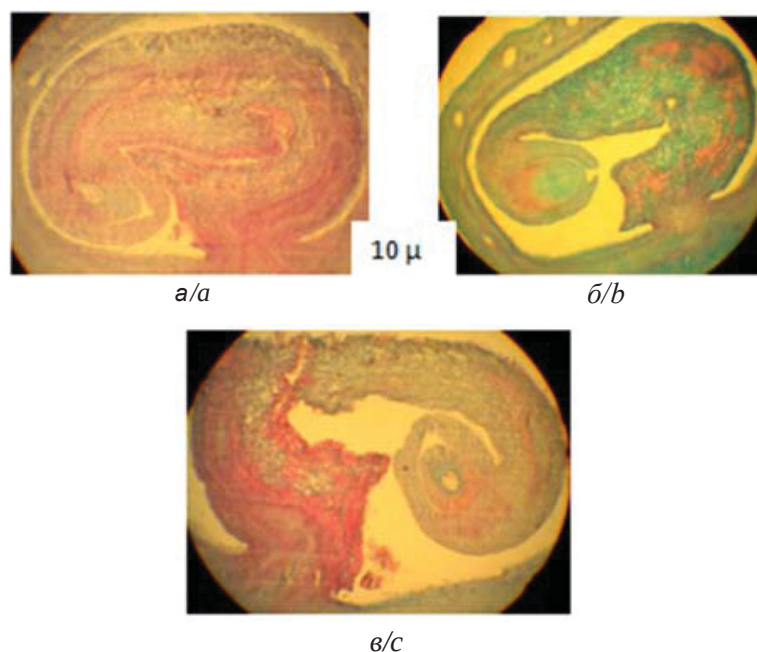


Рис. 4. Семязачаток *Pistacia mutica* на разных стадиях развития семени: а – на стадии зиготы, б – эндоспермогенеза и в – эмбриогенеза (цвет онлайн)

Fig. 4. *Pistacia mutica* ovule at different stages of seed development: a – at the stage of zygote, b – endospermogenesis and c – embryogenesis (color online)

некоторых исследователей [45–47], создает более благоприятные условия для дальнейшего развития зародыша. Необходимо подчеркнуть, что тип семязачатка следует определять перед оплодотворением, так как после оплодотворения уже начинает развиваться семя, и часто его структура и положение меняется.

Семязачатки различаются по степени массивности нуцеллуса: красси нуцеллятные, тену нуцеллятные и медио нуцеллятные, по количеству интегументов: битегмальные (двупокровные) (рис. 5), унитегмальные (однопокровные) и атегмальные (беспокровные) [42, 43].

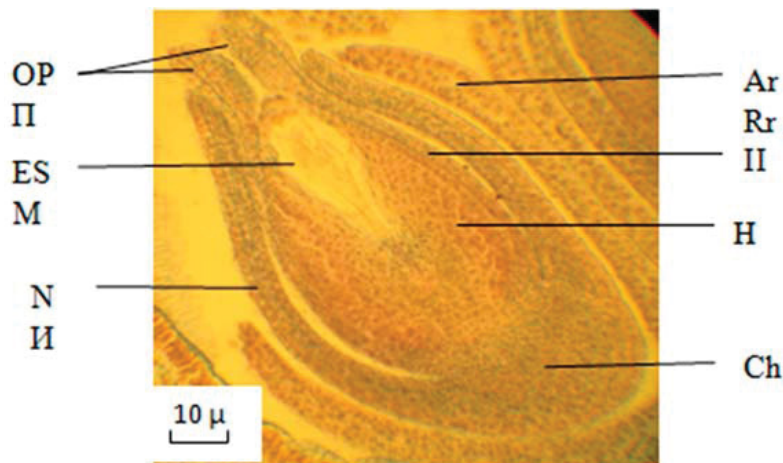


Рис. 5. Общий вид битегмального семязачатка *Asphodeline lutea*: OP – оперкулум; ES – зародышевый мешок; П – наружный интегумент; Ar – ариллус; И – внутренний интегумент; N – нуцеллус; Ch – халаза

Fig. 5. General view of the bitegmal ovule of *Asphodeline lutea*: OP – operculum; ES – embryo sac; EI external integument; Ar – aryllus; II – internal integument; N – nucellus; Ch – chalase

У изученных нами видов растений встречаются семязачатки различных типов. Так, у *Magnolia kobus*, *Asimina triloba*, *Ziziphus jujuba* и др. семязачаток анатропный, битегмальный, крассиуцеллятный, у *Camptotheca acuminata* – унитегмальный, тенуинуцеллятный, у *Davidia involucrata* – анатропный, крассиуцеллятный, унитегмальный [4, 11, 12, 17].

Зародышевый мешок у изученных нами видов чаще всего моноспорический Polygonum-типа, у *Oenothera speciosa* зародышевый мешок моноспорический Oenothera-типа, у *Olea europaea* зародышевый мешок биспорический Allium-типа. У *Olea europaea* в результате гетеротипического деления образуется диада мегаспор, микропилярная мегаспора постепенно дегенерирует, а из халазальной после второго деления мейоза формируется двуядерная клетка, дающая начало зародышевому мешку.

Следует заметить, что почти на всех этапах репродуктивного процесса происходит элиминация некоторого числа генеративных элементов. Так, в процессе формирования мужских генеративных структур наиболее уязвимым является период мейоза, который проходит в довольно узком диапазоне температуры воздуха (различной для разных видов) и резкие колебания ее приводят к нарушениям нормального хода. Например, у *Paeonia tenuifolia* и *Brassica taurica* при среднесуточной температуре воздуха ниже 13°C аномалии выражались в выбросе хромосом за пределы метафазной пластинки

на стадии метафазы 1 и отставании хромосом при их расхождении на стадии метафазы. Наблюдались также нарушения и в процессе дифференцирующего митоза, что в конечном итоге приводило к снижению числа морфологически нормальных пыльцевых зерен. Женская генеративная сфера менее подвержена действию экстремальных условий, и нарушения в ее развитии встречаются значительно реже. Однако, например, у *Brassica taurica* только 38–62% (изредка 84%) семязачатков развиваются в полноценные семена. Поддержанию успешной репродукции может способствовать образование большого количества пыльцы, а также увеличение числа репродуктивных клеток (археспориальных клеток, мегаспороцитов, функциональных мегаспор) в женских структурах. Например, у *Lamium glaberrimum* дифференцируется две, а у *Paeonia tenuifolia* несколько клеток археспория, хотя зародышевый мешок часто формируется только один [55, 56].

Необходимо особо подчеркнуть, что одним из важнейших этапов репродуктивного цикла является период цветения, во время которого происходят процессы опыления и оплодотворения, обуславливающие последующее формирование плодов и семян. Наиболее прогрессивным является биотическое опыление, поскольку при таком опылении в процессе эволюции происходит сопряженная трансформация обоих компонентов – цветка и опылителя. Выделяют разные формы биотического опыления, среди



которых наиболее распространено опыление насекомыми (энтомофилия). Привлекают насекомых чаще всего аромат нектара и окраска цветков. Но у некоторых растений цветки лишены нектарников, например, у *Glaucium flavum* насекомых привлекает ярко-желтая окраска цветков, жиросодержащая пыльца, высыпаящаяся на лепестки, и движение тычинок. Также в качестве обманного аттрактанта может служить аромат цветков *Melilotus tauricus* L. (Fabaceae), растущего рядом с *Glaucium flavum*. Все это способствует эффективности опыления данного растения.

Следует заметить, что обычно для обеспечения эффективного опыления имеются специфические приспособления – особые механизмы для обеспечения переноса пыльцы насекомыми у энтомофильных растений или строение и размеры пыльцевых зерен у анемофильных растений. Например, у *Arbutus andrachne* опыление обеспечивается особым механизмом, при котором насекомые, посещая цветок, задевают

имеющиеся на пыльниках отростки (рис. 6) и этим способствуют «выстреливанию» пыльцы через апикальные поры (см. рис. 6, б) и ее попаданию на тело насекомых (см. рис. 6, б) [19]. Особым приспособлением к энтомофилии у *Lamium glaberrimum* является гладкая экзина пыльцевых зерен, покрытая полленкитом, способствующим склеиванию пыльцевых зерен и прикреплению их к насекомым-опылителям. У *Paeonia tenuifolia* приспособлениями для эффективного аллогамного опыления служат яркая окраска цветка, наличие нектарного диска у основания плодолистиков, двулопастное раскрытое рыльце, имеющее наполненный слизью канал и трихомы, которые счесывают с тела насекомых и удерживают пыльцевые зерна. Кроме того, для *Paeonia tenuifolia* также характерно самоопыление, которое обеспечивается такой характерной особенностью, связанной с возможностью пыльников тычинок центрального круга, которая, раскрываясь, наклоняется к рыльцам, густо осыпая их пыльцой [48].

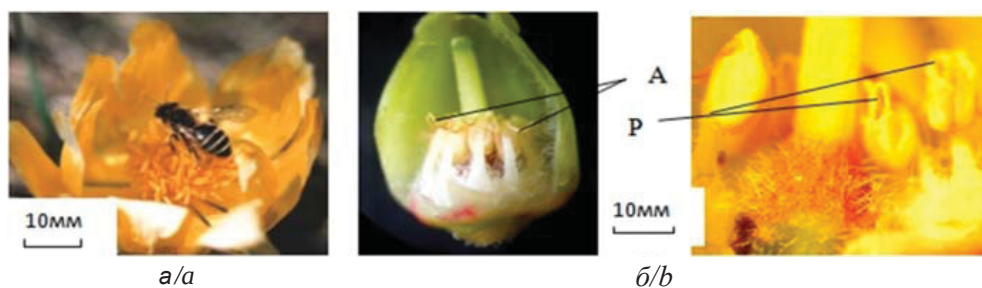


Рис. 6. Раскрытый цветок *Adonis vernalis* (а) с насекомым на нем; фрагмент цветка *Arbutus andrachne* (б): А – отростки на верхушке пыльников, П – апикальные поры пыльников
Fig. 6. An open flower of the *Adonis vernalis* (a) with an the insect on it; fragments of an *Arbutus andrachne* flower (b): A – appendages at the top of the anthers, P – apical pores of the anthers

Для анемофильных растений характерны иные приспособления для эффективного опыления. Например, у *Pistacia mutica* это мелкая (15–20 μm), легкая пыльца, с гладкой поверхностью экзины, толщина которой незначительная, что облегчает перенос пыльцы ветром, в то время, как у энтомофильной *Asimina triloba* пыльцевые зерна в диаметре могут быть более 300 μm . Для анемофильных растений также немаловажную роль в процессе опыления играют погодные условия, которые могут способствовать опылению или, напротив, препятствовать ему. Немаловажное значение в период опыления имеют погодные условия: для энтомофильных растений необходимо наличие насекомых-опылителей и возможность переноса ими пыльцы, а

для анемофильных – солнечные ветреные дни. Следует заметить, что синдром опыления представлен также такими приспособлениями, как одновременное созревание мужских и женских элементов в цветке (протандрия у *Magnolia kobus* и протогиния у *Adonis vernalis*), а также геркогамией (пространственное разграничение мужских и женских элементов цветка у *Arbutus andrachne*, *Pistacia mutica*), которые препятствуют самоопылению или ограничивают его. У некоторых видов цветковых растений наблюдается смешанный способ опыления, как, например, у *Olea europaea* и *Camptotheca acuminata*, у которых обычно в начале цветения пыльца переносится насекомыми, а затем ветром. Зрелая пыльца их мелкая (25–30 μm), экзина тонкая с простым



рельефом, покрыта тонким слоем полленкита, способствующим прикреплению пыльцы к насекомым. Полленкит с течением времени подвергается ферментативному расщеплению, в результате чего остается на поверхности экзины в столь незначительном количестве, что пыльца подсыхает, становится сыпучей и может легко переноситься ветром. Цветение у *Olea europaea* и *Camptotheca acuminata* продолжается в течение нескольких дней и указанные приспособления обеспечивают процесс опыления и насекомыми (в начале цветения), и затем ветром. Эти особенности цветения и опыления у данных видов служат показателем адаптивной эволюции их репродуктивной сферы, свидетельствующим о достижении равновесия с условиями окружающей среды [4].

Ключевыми этапами репродуктивного процесса цветковых растений являются оплодотворение, эндоспермо- и эмбриогенез. Нарушение данных процессов может существенно повлиять на показатели воспроизведения вида и его возобновление в условиях природного ареала.

У изучаемых нами видов растений оплодотворение порогамное, за исключением *Pistacia mutica*, которой свойственна халазогамия. После попадания пыльцы на рыльце пестика пыльцевые зерна прорастают, образуя пыльцевую трубку, которая по тканям пестика растет и входит сначала в семязачаток, а затем в зародышевый мешок, где вскрывается, освобождая спермии, участвующие в оплодотворении. Эффективному процессу прорастания пыльцы и росту пыльцевой трубки способствуют различные приспособления, например, фуникулярные и интегументальные обтураторы, тяжи вертикально вытянутых клеток в микропилярной зоне нуцеллуса крассиуцеллярных семязачатков, нуцеллярные колпачки, нитчатый аппарат синергид, открытый пестик с каналом внутри, как, например, у *Campanula taurica*, *Adenophora taurica* [13, 24, 49, 51].

Последующие эффективно протекающие процессы развития эндосперма и зародыша приводят к формированию полноценных семян и плодов. Типы формирования эндосперма и последующее его развитие могут быть различными. Например, у *Paeonia tenuifolia* и *Pistacia mutica* эндосперм нуклеарный, а у *Magnolia kobus*, *Asimina triloba*, *Arbutus andrachne*, *Davidia involucrata* он целлюлярный [4, 11, 37, 38]. У одних видов эндосперм используется зародышем полностью и в зрелом семени отсутствует (*Pistacia mutica*), у других вследствие неодинаковой активности роста интегументов и эндосперма может форми-

роваться руминированный эндосперм (*Asimina triloba*) [52]. У *Lamium glaberrimum* и *Campanula taurica* в процессе развития эндосперма формируются терминальные гаустории, способствующие питанию зародыша и эндосперма в процессе развития полноценного семени.

Для *Magnolia kobus*, *Asimina triloba* и *Pistacia mutica* свойствен Onagrad-тип эмбриогенеза, для *Olea europaea* и *Arbutus andrachne* – Solanad-тип, для *Lamium glaberrimum* характерен Asterad-тип, а для *Paeonia tenuifolia* свойствен описанный М. С. Яковлевыми и М. Д. Иоффе [53] специфический Раеонад-тип эмбриогенеза, при котором зигота сперва делится без цитокинеза, т.е. формируется ценоцитная структура, в которой в ходе развития ядра начинают концентрироваться по периферии и между ними закладываются клеточные стенки. Из клеток этого периферического слоя формируется зародыш, который и развивается дальше в семени [13, 17, 47, 53].

Отмечена низкая семенная продуктивность у *Arbutus andrachne* и *Pistacia mutica*, которая составляет 2–3% и обусловлена различными причинами. Так, у *Arbutus andrachne* – это результат увеличения гомозиготности в ценопопуляциях, вызванной малочисленностью и изоляцией популяций на северной границе ареала данного вида, и незначительным числом особей в популяциях, а также долговечностью особей (до 800–1000 лет) и близкородственным скрещиванием. У *Pistacia mutica* пустосемянность является результатом поедания зародышей семян фисташковым семейством [57]. Немаловажными причинами снижения семенной продуктивности некоторых видов и малочисленности их популяций могут быть также нарушения в репродуктивном процессе, как результат аномалий в закладке генеративных почек при формировании генеративных структур, отсутствие насекомых-опылителей, недостаточно эффективного опыления и оплодотворения, слабого обмена генетической информацией вследствие прерывистости ареала, его изоляции. Антропогенное воздействие (физическое уничтожение при освоении и распашке земель, сборы на букеты, техногенное загрязнение), а также повреждения и поедание частей растений животными приводят к снижению численности особей тех или иных видов. Однако, несмотря на возможные нарушения, приводящие к снижению семенного размножения, у некоторых растений возобновление особей и сохранение популяций обеспечивается не только семенным размножением (семенная продуктивность 30–45% у *Paeonia tenuifolia* и *Adonis vernalis*, 60–70% у *La-*



mium glaberrimum, до 84% у *Brassica taurica*), но поддерживается и вегетативным размножением.

Следует отметить возможность развития дополнительных зародышей в результате истинной полиэмбрионии (функционирование двух мегаспороцитов у *Ziziphus jujuba*, в отдельные годы у зизифуса сорта Китайский-60 до 50% семян содержали по два зародыша), адвентивной полиэмбрионии (*Ziziphus jujuba*, *Olea europaea*), апогаметии (*Ziziphus jujuba*), которые могут увеличить число полноценных семян с развитым зародышем и дать жизнеспособные проростки.

Улучшению естественного возобновления редких видов способствует увеличение численности особей в популяциях за счет образования дополнительных генеративных побегов (*Brassica taurica*, *Adonis vernalis*), вегетативного разрастания (*Pistacia mutica*, *Arbutus andrachne*, *Paeonia tenuifolia*). Рядом специфических приспособлений обеспечивается процесс диссеминации, при котором семена могут распространяться, например, с помощью птиц (*Arbutus andrachne*, *Paeonia tenuifolia*), муравьев (*Adonis vernalis*), спирально закручивающихся створок стручка (*Cardamine graeca*), механического воздействия ветров или животных (*Lamium glaberrimum*, *Pistacia mutica*).

Заключение

Проблема сохранения биологического разнообразия, в том числе фиторазнообразия, в настоящее время является одной из наиболее важных, поскольку «... угроза сохранению отдельных видов и экосистем еще никогда не была так велика, как сегодня, когда рост населения и последствия его хозяйственной деятельности приводят к необратимым изменениям природы нашей планеты» [58, с. 5].

На основании полученных эмбриологических данных у ряда редких и интродуцированных растений выявлены особые черты развития генеративных структур, опыления, оплодотворения, образования семян и их диссеминации. Знания процессов репродуктивной биологии растений приобретают особое значение для решения вопросов, связанных не только с проблемой сохранения фиторазнообразия [2–5], но и для решения спорных вопросов систематики и филогении [7–12], выявления закономерностей формирования генеративных структур [6, 13–15, 58], особенностей антропоэкологии, семяобразования и диссеминации [16, 17, 29, 30, 48, 49], а также в связи с задачами создания новых форм и сортов

ресурсных растений [14]. Наблюдаемые нами приспособления для обеспечения эффективного процесса опыления, специфичные практически для каждого вида растений, свидетельствуют о надежности системы воспроизведения и различных способах ее проявления. Обеспечивается она как морфологическими системами несовместимости (дихогамия, геркогамия), так и морфофизиологическими особенностями цветка. Чрезвычайно важную роль для успешности опыления играет сопряженность процессов формирования элементов цветка, генеративных структур, цветения растений и особенностей развития опылителей, а также параллельными им эволюционными преобразованиями.

Система репродукции цветковых растений обладает большими потенциальными возможностями и репродуктивным успехом, которые в значительной степени мобилизуются при воздействии неблагоприятных условий окружающей среды и проявляются в особых стратегиях выживания и размножения. Например, описываемые приспособления для опыления и диссеминации являются дополнительной иллюстрацией своего рода адаптаций, направленных на обеспечение этих процессов. Тем не менее, современное состояние природных ценопопуляций многих цветковых растений указывает на необходимость строгого соблюдения мер их охраны и определения условий антропогенного воздействия и репатриации [5, 6, 50, 57].

Развитие и размножение растений чрезвычайно важны для сохранения жизни на земле, и основополагающими при этом являются процессы их воспроизведения и распространения. Реализацию репродуктивного успеха растений обуславливает нормальное развитие генеративных структур, эффективные антропоэкология и последующие процессы оплодотворения, семяобразования и диссеминации, которые обеспечивают преемственность поколений и сохранение вида.

Список литературы

1. Терехин Э. С. Репродуктивная биология // Эмбриология цветковых растений: Терминология и концепции : в 3 т. / под ред. Т. Б. Батыгиной. Т. 3 : Системы репродукции. СПб. : Мир и семья, 2000. С. 21–24.
2. Батыгина Т. Б., Титова Г. Е., Васильева В. Е. Репродукция растений: теоретические разработки и инновационные технологии // Инновационная Россия – опыт Санкт-Петербурга (наука и образование как основа будущего). 2007. № 2 (100). С. 39–46.
3. Кордюм Е. Л. 2010. К 200-летию Никитского ботанического сада. Предисловие // Шевченко С. В.,



- Кузьмина Т. Н., Марко Н. В., Ярославцева А. Д. Репродуктивная биология некоторых редких видов флоры Крыма. Киев : Аграрная наука, 2010. С. 3–5.
4. Шевченко С. В., Кузьмина Т. Н., Марко Н. В., Ярославцева А. Д. Репродуктивная биология некоторых редких видов флоры Крыма. Киев : Аграрная наука, 2010. 392 с.
5. Плугатарь Ю. В., Шевченко С. В. Репродуктивная биология цветковых растений для решения теоретических и практических задач // Эмбриология. Генетика и биотехнология : материалы VI Международной школы-конференции (Ялта, Республика Крым, 19–23 сентября 2022 г.). Ялта, 2022. С. 6–8.
6. Шевченко С. В. Особенности репродуктивной биологии цветковых растений // 200 лет Никитскому ботаническому саду : сб. науч. тр. Т. 134. Симферополь, 2012. С. 192–206.
7. Шевченко С. В., Гафарова М. А. Репродуктивная биология *Fumana thymifolia* (L.) Spach et Webb (сем. Cistaceae) // Бот. журн. 2015. Т. 100, № 1. С. 39–43.
8. Красная книга Республики Крым. Растения, водоросли, грибы / отв. ред. А. В. Ена, А. В. Фатерыга. Симферополь : ИТ «Ариал», 2015. 480 с.
9. Крайнюк Е. С., Шевченко С. В., Багрикова Н. А. Ценопопуляционная структура и особенности воспроизведения *Asphodeline lutea* (L.) Rchb (Asphodelaceae) в Крыму // Бюл. ГНБС. 2018. Вып. 12. С. 30–38.
10. Шевченко С. В., Крайнюк Е. С. Биология развития и распространение *Adenophora taurica* в Крыму // Бот. журн. 2019. Т. 104, № 8. С. 47–56.
11. Шевченко С. В., Камелина О. П. Семейство *Davidiaceae* // Сравнительная эмбриология цветковых растений. *Davidiaceae – Asteraceae* / под ред. Т. Б. Батыгиной, М. С. Яковлева. Л. : Наука, Ленингр. отд-ние, 1987. С. 7–12.
12. Камелина О. П., Шевченко С. В. К эмбриологии *Davidia involucrata* (Davidiaceae) // Бот. журн. 1988. Т. 73, № 2. С. 203–213.
13. Шевченко С. В. Репродуктивная биология декоративных и субтропических плодовых растений Крыма. Киев : Аграрная наука, 2009. 336 с.
14. Синько Л. Т., Литвинова Т. В., Шевченко С. В. Селекция зизифуса // Сб. науч. тр. гос. Никит. бот. сада. 1999. Т. 188. С. 78–83.
15. Shevchenko S. Reproduction and Propagation of some rare species of the Crimean flora // Agriculture and Forestry. 2017. Т. 63, № 4. С. 99–106.
16. Шевченко С. В., Кузьмина Т. Н., Мирошниченко Н. Н. Структурно-функциональная организация генеративной сферы цветковых растений. Симферополь : ИТ « АРИАЛ », 2020. 164 с.
17. Кузьмина Т. Н., Шевченко С. В. Формирование мужской и женской генеративных сфер *Brassica taurica* (Tzvel.) Tzvel. (сем. Brassicaceae) // Эмбриологические и физиологические исследования семенных растений. Труды Никит. бот. сада. 2008. Т. 129. С. 71–86.
18. Батыгина Т. Б. Системный подход к проблеме дифференциации зародыша покрытосеменных растений // Проблемы гаметогенеза, оплодотворения и эмбриогенеза : материалы VIII Всесоюз. совещания по эмбриологии растений (12–13 октября 1982 г., Ташкент). Ташкент : Фан, 1983. С. 25–26.
19. Батыгина Т. Б. Феномен двойного оплодотворения // Эмбриология цветковых растений. Терминология и концепции : в 3 т. Т. 1. Генеративные органы цветка. СПб. : Мир и семья, 1997. С. 31–45.
20. Батыгина Т. Б. Завязь и семяпочка – сложная интегрированная система и сопряженность развития структур и некоторые аспекты транспорта веществ в генеративных структурах // Морфофизиологические аспекты развития женских генеративных структур семенных растений : материалы Всесоюз. симп. Телави, 1984. С. 6–8.
21. Батыгина Т. Б., Шамров И. И. Новый подход к трактовке базальной области семязачатка // Эмбриология цветковых растений. Терминология и концепции : в 3 т. Т. 1. Генеративные органы цветка. СПб. : Мир и семья, 1994. С. 166–167.
22. Пономарев А. Н. Изучение цветения и опыления растений // Полевая геоботаника : в 5 т. / под ред. Е. М. Лавренко, А.А. Корчагина. М. : Наука, 1960. Т. 2. С. 9–19.
23. Савченко М. И. Морфология семяпочки покрытосеменных растений. Л. : Наука, Ленингр. отд-ние, 1973. 112 с.
24. Пономарев А. Н., Демьянова Е. И. Опыление // Жизнь растений : в 6 т. / гл. ред. Ал. А. Федоров. М. : Просвещение, 1980. Т. 5, ч. 1. С. 55–77.
25. Пономарев А. Н., Демьянова Е. И. Антэкология // Эмбриология цветковых растений. Терминология и концепции : в 3 т. Т. 3. СПб. : Мир и семья, 2000. С. 72–73.
26. Левина Р. Е. Репродуктивная биология семенных растений. М. : Наука, 1981. 96 с.
27. Тахтаджян А. Л. Система и филогения цветковых растений. М. ; Л. : Наука, 1966. 612 с.
28. Тахтаджян А. Л. Система магнолиофитов. Л. : Наука, Ленингр. отд-ние, 1987. 440 с.
29. Голубев В. Н., Волокитин Ю. С. Морфологическое описание репродуктивной структуры : методические рекомендации по изучению антэкологических особенностей цветковых растений. Ялта : ГНБС, 1986. 44 с.
30. Голубев В. Н., Волокитин Ю. С. Функционально – экологические принципы репродуктивной структуры : методические рекомендации по изучению антэкологических особенностей цветковых растений. Ялта : ГНБС, 1986. 38 с.
31. Паушева З. П. Практикум по цитологии растений. 4-е изд. М. : Агропромиздат, 1988. 271 с.
32. Ромейс Б. Микроскопическая техника. М. : Изд-во иностр. лит., 1954. 718 с.
33. Жинкина Н. А., Воронова О. Н. К методике окраски эмбриологических препаратов // Бот. журн. 2000. Т. 86, № 6. С. 168–171.
34. Шевченко С. В., Ругузов И. А., Ефремова Л. М. Методика окраски постоянных препаратов мегилловым зеленым и пиронином // Бюл. Никит. бот. сада. 1986. Вып. 66. С. 99–101.



35. Шевченко С. В., Чеботарь А. А. Особенности эмбриологии маслины европейской (*Olea europaea*) // Труды Никит. бот. сада: Цитолого-эмбриологические исследования высших растений. 1992. Вып. 113. С. 52–61.
36. Эрдтман Т. Морфология пыльцы и систематика растений (введение в палинологию). 1. Покрытосеменные. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 486 с.
37. Марко Н. В. Эмбриология и особенности естественного возобновления *Adonis vernalis* L. и *Raeonia tenuifolia* L. в Крыму: дис. ... канд. биол. наук. Ялта, 2008. 194 с.
38. Шевченко С. В., Марко Н. В. Ранние этапы онтогенеза и размножения *Adonis vernalis* (Ranunculaceae) в условиях Крыма // Бот. журн. 2021. Т. 106, № 5. С. 494–507.
39. Шевченко С. В., Плугатарь Ю. В. Исследования репродуктивной биологии семенных растений в Никитском ботаническом саду // Труды Никит. бот. сада. 2019. Вып. 149. С. 210–231.
40. Марко Н. В., Шевченко С. В. Оплодотворение, эндоспермогенез и эмбриогенез у *Raeonia tenuifolia* L. // Черноморский бот. журн. 2008. Т. 4, № 1. С. 76–83.
41. Марко Н. В., Шевченко С. В. Особенности мужской генеративной сферы *Raeonia tenuifolia* L. (Raeoniaceae) // Украинский ботанический журнал. 2008. Т. 65, № 2. С. 252–262.
42. Шамров И. И. Интегумент // Эмбриология цветковых растений: Терминология и концепции: в 3 т. Т. 1. Генеративные органы цветка. СПб.: Мир и семья, 1994. С. 150–153.
43. Шамров И. И. Семязачаток цветковых растений: строение, функции, происхождение. М.: Т-во науч. изд. КМК, 2008. 358 с.
44. Корчагина И. А. Семязачаток // Эмбриология цветковых растений. Терминология и концепции: в 3 т. Т. 1. Генеративные органы цветка. СПб.: Мир и семья, 2008. С. 122–131.
45. Боумэн Ф. Семязачаток // Эмбриология растений. Т. 1. М.: Агропромиздат, 1990. С. 147–187.
46. Vouman F. Structure and function of the campylo-tropous ovule // Embryology and Seed Reproduction. St. Petersburg, Nauka, 1992. P. 88–89.
47. Ярославцева А. Д. Репродуктивная биология некоторых видов семейства Lamiaceae Lindley: дис. ... канд. биол. наук. Ялта, 2009. 252 с.
48. Марко Н. В. Антэкология и семенная продуктивность *Raeonia tenuifolia* L. (Raeoniaceae) в Крыму // Вісник Запорізького державного університету. Біологічні науки. 2004. № 1. С. 136–140.
49. Шевченко С. В., Мирошниченко Н. Н. Антэкологические аспекты репродуктивного процесса некоторых видов рода *Campanula* L. // Бюл. ГНБС. 2013. Вып. 109. С. 69–79.
50. Шевченко С. В., Одинцова А. В. Краткий словарь терминов по репродуктивной биологии цветковых растений. Симферополь: АРИАЛ, 2016. 168 с.
51. Шевченко С. В., Крайнюк Е. С. Биология развития и распространение *Adenophora taurica* в Крыму // Бот. журн. 2019. Т. 104, № 8. С. 47–56.
52. Шевченко С. В. Оплодотворение и ранний эмбриогенез у *Asimina triloba* L. (DUN) // Вісті Біосферного заповідника «Асканія-Нова». 2003. Т. 5. С. 67–70.
53. Яковлев М. С., Иоффе М. Д. Особенности эмбриогенеза рода *Raeonia* L. // Бот. журн. 1957. Т. 42, № 10. С. 1491–1502.
54. Shevchenko S. V., Gorina V. M., Mitrofanova I. V. Characteristics of apricot male generative sphere for creation of its new forms // Agriculture and Forestry. 2017. Vol. 63, iss. 1. P. 87–93.
55. Шевченко С. В. Репродуктивная биология ряда ценных субтропических плодовых и декоративных растений Крыма: дис. ... д-ра биол. наук. Ялта, 2001. 297 с.
56. Шевченко С. В., Коростылев А. А., Шевчук О. М. Особенности развития *Orthosiphon aristatus* на Южном берегу Крыма // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 4. С. 437–444. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-4-437-444>
57. Шевченко С. В. К эмбриологии *Pistacia mutica* F. et M. // Бот. журн. 1994. Т. 79, № 4. С. 52–62.
58. Андреев Л. Н., Горбунов Ю. Н. Роль ботанических садов России в сохранении биологического разнообразия растений // Биологическое разнообразие. Интродукция растений: материалы третьей междунар. науч. конф. (23–25 сентября 2003 г., г. Санкт-Петербург). СПб.: [б. и.], 2003. С. 5–7.

References

1. Terekhin E. S. Reproductive biology. In: *Embriologiya tsvetkovykh rasteniy: Terminologiya i kontseptsii: v 3 t. Pod red. T. B. Batyginoy. T. 3: Sistemy reproduktivnoy* [T. B. Batygina, ed. Embryology of flowering plants: Terminology and concepts: in 3 vols. Vol. 3: Reproduction systems]. St. Petersburg, Mir i sem'ya, 2000, pp. 21–24 (in Russian).
2. Batygina T. B., Titova G. E., Vasilieva V. E. Reproduction of plants: Theoretical developments and innovative technologies. *Innovative Russia – the experience of St. Petersburg (science and education as the basis of the future)*, 2007, no. 2 (100), pp. 39–46 (in Russian).
3. Kordyum E. L. To the 200th anniversary of the Nikita Botanical Gardens. Foreword. In: Shevchenko S. V., Kuzmina T. N., Marco N. V., Yaroslavtseva A. D. *Reproductive biology some rare species of Crimean flora*. Kyiv, Agrarnaya nauka, 2010, pp. 3–5 (in Russian).
4. Shevchenko S. V., Kuzmina T. N., Marco N. V., Yaroslavtseva A. D. *Reproduktivnaya biologiya nekotorykh redkikh vidov flory Kryma* [Reproductive biology some rare species of Crimean flora]. Kyiv, Agrarnaya nauka, 2010. 392 p. (in Russian).
5. Plugatar Yu. V., Shevchenko S. V. *Reproductive Biology of Flowering Plants: For to Solve Theoretical and Practical Problems. Embryology. Genetics and Biotechnology:*



- Materials of the VI international conference schools* (Yalta, Republic of Crimea, September 19–23, 2022). Yalta, 2022, pp. 6–8 (in Russian).
6. Shevchenko S. V. Features of the reproductive biology of flowering plants. *200 years the Nikita Botanical Gardens: Collection of scientific papers*. Vol. 134. Simferopol, 2012, pp. 192–206 (in Russian).
 7. Shevchenko S. V., Gafarova M. A. Reproductive biology *Fumana thymifolia* (L.) Spach et Webb (fam. Cistaceae). *Botanicheskii Zhurnal*, 2015, vol. 100, no. 1, pp. 39–43 (in Russian).
 8. *Krasnaya kniga Respubliki Krym. Rasteniya, vodorosli, griby. Otv. red. A. V. Yena, A. V. Fatyryda* [Yena A. V., Fatoryga A. V., eds. Red book of the Republik of Crimea. Plants, algae and fungi]. Simferopol, IT "ARIAL", 2015. 480 p. (in Russian).
 9. Krainyuk E. S., Shevchenko S. V., Bagrikova N. A. Cenopopulation structure and reproduction features of *Asphodeline lutea* (L.) Rchb (Asphodelaceae) in the Crimea. *Bulletin of the State Nikitsky Botanical Gardens*, 2018, iss. 12, pp. 30–38 (in Russian).
 10. Shevchenko S. V., Krainyuk E. S. Developmental biology and distribution of *Adenophora taurica* in the Crimea. *Botanicheskii Zhurnal*, 2019, vol. 104, no. 8, pp. 47–56 (in Russian).
 11. Shevchenko S. V., Kamelina O. P. Family Davidiaceae. In: Batygina T. B., Yakovlev M. S., eds. *Comparative embryology of flowering plants. Davidiaceae – Asteraceae*. Leningrad, Nauka, Leningr. otd-nie, 1987, pp. 7–12 (in Russian).
 12. Kamelina O. P., Shevchenko S. V. On the embryology of *Davidia involucrata* (Davidiaceae). *Botanicheskii Zhurnal*, 1988, vol. 73, no. 2, pp. 203–213 (in Russian).
 13. Shevchenko S. V. *Reproduktivnaya biologiya dekorativnykh i subtropicheskikh plodovykh rasteniy Kryma* [Reproductive biology of ornamental and subtropical fruit plants of the Crimea]. Kyiv, Agrarnaya nauka, 2009. 336 p. (in Russian).
 14. Sinko L.T., Litvinova T. V., Shevchenko S. V. Breeding jujube. *Collection of scientific works of the State Nikita Botan. Gardens*, 1999, vol. 188, pp. 78–83 (in Russian).
 15. Shevchenko S. Reproduction and Propagation of some rare species of the Crimean flora. *Agriculture and Forestry*, 2017, vol. 63, no. 4, pp. 99–106.
 16. Shevchenko S. V., Kuzmina T. N., Miroshnichenko N. N. *Strukturno-funktsional'naya organizatsiya generativnoy sfery tsvetkovykh rasteniy* [Structural-functional organization of the generative sphere of flowering plants]. Simferopol, IT "ARIAL", 2020. 164 p. (in Russian).
 17. Kuzmina T. N., Shevchenko S. V. Formation of male and female generative spheres of *Brassica taurica* (Tzvel.) Tzvel. (Brassicaceae). *Physiological and Embryological Studies of Flowering Plants: Proceeding of Nikit. Bot. Gardens*, 2008, vol. 129, pp. 71–86 (in Russian).
 18. Batygina T. B. A systematic approach to the problem of embryo differentiation angiosperms. *Problems of Gametogenesis, Fertilization and Embryogenesis: Materials of the VIII all-Union Meeting on Plant Embryology*. Tashkent, October 12–13, 1982. Tashkent, Fan, 1983, pp. 25–26 (in Russian).
 19. Batygina T. B. The phenomenon of double fertilization. In: *Embryology of flowering plants. Terminology and concepts: in 3 vols. Vol. 1. The generative organs of the flower*. St. Petersburg, Mir i semiya, 1997, pp. 31–45 (in Russian).
 20. Batygina T. B. The ovary and ovule are a complex integrated system conjugation of the development of structures and some aspects of the transport of substances in generative structures. In: *Morphophysiological Aspects of the Development of Female Generative Structures of Seed Plants: Materials of the all-Union symposium*. Telavi, 1984, pp. 6–8 (in Russian).
 21. Batygina T. B., Shamrov I. I. A new approach to the interpretation of the basal region ovule. In: *Embryology of flowering plants. Terminology and concepts: in 3 vols. Vol. 1. Generative organs of a flower*. St. Petersburg, Mir i semiya, 1994, pp. 166–167 (in Russian).
 22. Ponomarev A. N. The study of flowering and pollination of plants. In: Lavrenko E. M., Korchagin A. A., eds. *Field Geobotany: in 5 vols*. Moscow, Nauka, 1960, vol. 2, pp. 9–19 (in Russian).
 23. Savchenko M. I. *Morfologiya semyapochki pokrytosemnykh rasteniy* [Morphology of the ovule of angiosperms]. Leningrad, Nauka, Leningr. otd-nie, 1973. 112 p. (in Russian).
 24. Ponomarev A. N., Demyanova E. I. Pollination. In: Fedorov A. I., ch. ed. *Plant life: in 6 vols*. Moscow, Prosveshchenie, 1980, vol. 5, part 1, pp. 55–77 (in Russian).
 25. Ponomarev A. N., Demyanova E. I. Antecology In: *Embryology of flowering plants. Terminology and concepts: in 3 vols. Vol. 3*. St.-Petersburg, Mir i semiya, 2000, pp. 72–73 (in Russian).
 26. Levina R. E. *Reproduktivnaya biologiya semennykh rasteniy* [Reproductive Biology of Seed Plants]. Moscow, Nauka, 1981. 96 p. (in Russian).
 27. Takhtajan A. L. *Sistema i filogeniya tsvetkovykh rasteniy* [Systema et Phylogenia Magnoliophytorum]. Moscow, Leningrad, Nauka, 1966. 612 p. (in Russian).
 28. Takhtajan A. L. *Sistema magnoliifitov* [Systema Magnoliophytorum]. Moscow, Leningrad, Nauka, Leningr. otd-nie, 1987. 440 p.
 29. Golubev V. N., Volokitin Yu. S. *Morfologicheskoye opisaniye reproductivnoy struktury: metodicheskiye rekomendatsii po izucheniyu ant-ekologicheskikh osobennostey tsvetkovykh rasteniy* [Morphological description of the reproductive structure: Guidelines for study of antecological features of flowering plants]. Yalta, State Nikitsky Botanical Gardens Publ., 1986. 44 p. (in Russian).
 30. Golubev V. N., Volokitin Yu. S. *Funktsional'no-ekologicheskiye printsipy reproductivnoy struktury: metodicheskiye rekomendatsii po izucheniyu ant-ekologicheskikh osobennostey tsvetkovykh rasteniy* [Functional ecological principles of the reproductive structure: Guidelines for study of antecological features of flowering plants]. Yalta, State Nikitsky Botanical Garden Publ., 1986. 38 p. (in Russian).
 31. Pausheva Z. P. *Praktikum po tsitologii rasteniy. 4-e izd.* [Workshop on Plant Cytology]. Moscow, Agropromizdat, 1988. 271 p. (in Russian).



32. Romeis B. *Mikroskopicheskaya tekhnika* [Microscopic technique]. Moscow, Izd-vo inostr. lit., 1954. 718 p. (in Russian).
33. Zhinkina N. A., Voronova O. N. To the staining technique embryological preparations. *Botanicheskii Zhurnal*, 2000, vol. 86, no. 6, pp. 168–171 (in Russian).
34. Shevchenko S. V., Ruguzov I. A., Efremova L. M. The technique of coloring permanent preparations with methyl green and pyronine. *Bulletin of the State Nikitsky Botanical Gardens*, 1986, iss. 66, pp. 99–101 (in Russian).
35. Shevchenko S. V., Chebotar A. A. Features of the European olive (*Olea europaea*) embryology. In: *Works of the Nikitsky Botanical Garden. Cytological and Embryological Studies of Higher Plants*, 1992, iss. 113, pp. 52–61 (in Russian).
36. Erdtman T. *Morfologiya pyl'tsy i sistematika rasteniy (vvedeniye v palinologiyu). 1. Pokrytosemnyye* [Pollen Morphology and Plant Systematics (Introduction to palynology). 1. Angiosperms]. Moscow, Izd-vo inostr. lit., 1956. 486 p. (in Russian).
37. Marko N. V. *Embryology and Features of the Natural Renewal of Adonis Vernalis L. and Paeonia tenuifolia L. in the Crimea*. Diss. Cand. Sci. (Biol.). Yalta, 2008. 193 p. (in Russian).
38. Shevchenko S. V., Marko N. V. Early stages of ontogenesis and reproduction *Adonis vernalis* (Ranunculaceae) in the Crimea. *Botanicheskii Zhurnal*, 2021, vol. 106, no. 5, pp. 494–507 (in Russian).
39. Shevchenko S. V., Plugatar Yu. V. Reproductive studies biology of seed plants in the Nikita Botanical Gardens. *Proceedings of Nikita Bot. Gardens*, 2019, iss. 149, pp. 210–231 (in Russian).
40. Marko N. V., Shevchenko S. V. Fertilization, endospermogenesis and embryogenesis of *Paeonia tenuifolia* L. *Black Sea Botanicheskii Zhurnal*, 2008, vol. 4, no. 1, pp. 76–83 (in Ukrainian).
41. Marko N. V., Shevchenko S. V. Features of the male generative sphere of *Paeonia tenuifolia* L. (Paeoniaceae). *Ukrainian Botanical Journal*, 2008, vol. 65, no. 2, pp. 252–262 (in Ukrainian).
42. Shamrov I. I. Integument. In: *Embryology of Flowering Plants: Terminology and Concepts: in 3 vols. Vol. 1. Generative Organs of a Flower*. St. Petersburg, Mir i semiya, 1994, pp. 150–153 (in Russian).
43. Shamrov I. I. *Semyazachatok tsvetkovykh rasteniy: stroyniye, funktsii, proiskhozhdeniye* [The ovule of flowering plants: structure, functions, origin]. Moscow, KMK Scientific Press, 2008. 358 p. (in Russian).
44. Korchagina I. A. Ovule. In: *Embryology of Flowering Plants: Terminology and Concepts: in 3 vols. Vol. 1. Generative Organs of a Flower*. St. Petersburg, Mir i semiya, 1994, pp. 122–131 (in Russian).
45. Bouman F. Ovule. *Plant Embryology. Vol. 1*. Moscow, Agropromizdat, 1990, pp. 147–187 (in Russian).
46. Bouman F. Structure and function of the campylotropous ovule. In: *Embryology and Seed Reproduction*. St. Petersburg, Nauka, 1992, pp. 88–89.
47. Yaroslavtseva A. D. *Reproductive Biology of Some Species of the Lamiaceae Lindley family*. Diss. Cand. Sci. (Biol.). Yalta, 2009. 21 p. (in Russian).
48. Marko N. V. Antecology and seed productivity of *Paeonia tenuifolia* L. (Paeoniaceae) in the Crimea. *Bulletin of the Zaporizky State University. Biological Sciences*, 2004, no. 1, pp. 136–140 (in Russian).
49. Shevchenko S. V., Miroshnichenko N. N. Antecological aspects of the reproductive process of some species of the genus *Campanula* L. *Bulletin of the State Nikitsky Botanical Gardens*, 2013, iss. 109, pp. 69–79 (in Russian).
50. Shevchenko S. V., Odinzova A. B. *Kratkiy slovar' terminov po reproduktivnoy biologii tsvetkovykh rasteniy* [Brief Glossary of Terms Reproductive Biology of Flowering Plants]. Simferopol, ARIAL, 2016. 168 p. (in Russian).
51. Shevchenko S. V., Krajnyuk E. S. Developmental biology and distribution of *Adenophora taurica* in the Crimea. *Botanicheskii Zhurnal*, 2019, vol. 104, no. 8, pp. 47–56 (in Russian).
52. Shevchenko S. V. Fertilization and early embryogenesis in *Asimina triloba* L. (DUN). *Wisti of the Askania-Nova Biosphere Reserve*, 2003, vol. 5, pp. 67–70 (in Russian).
53. Yakovlev M. S., Joffe M. D. Peculiarities of embryogenesis of the genus *Paeonia* L. *Botanicheskii Zhurnal*, 1957, vol. 42, no. 10, pp. 1491–1502 (in Russian).
54. Shevchenko S. V., Gorina V. M., Mitrofanova I. V. Characteristics of apricot male generative sphere for creation of its new forms. *Agriculture and Forestry*, 2017, vol. 63, iss. 1, pp. 87–93.
55. Shevchenko S. V. *Reproductive Biology of a Number of Valuable Subtropical Fruit and Ornamental Plants of the Crimea*. Diss. ... Dr. Sci. (Biol.). Yalta, 2001. 297 p. (in Russian).
56. Shevchenko S. V., Korostylev A. A., Shevchuk O. M. Features of the developmental biology of *Orthosiphon aristatus* (Lamiaceae) under the conditions of introduction on the Southern coast of the Crimea. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 4, pp. 437–444 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-4-437-444>
57. Shevchenko S. V. To the embryology of *Pistacia mutica* F. et M. *Botanicheskii Zhurnal*, 1994, vol. 79, no. 4, pp. 52–62 (in Russian).
58. Andreev L. N., Gorbunov Ju. N. The role of Russian botanical gardens in the conservation of plant biological diversity. In: *Biological Diversity. Plant Introduction. Materials of the Third Intern. scientific conf. (September 23–25, 2003, St. Petersburg)*. St. Petersburg, [б. и.], 2003, pp. 5–7 (in Russian).

Поступила в редакцию: 05.02.2024; одобрена после рецензирования 01.03.2024; принята к публикации 03.03.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 05.02.2024; approved after reviewing 01.03.2024; accepted for publication 03.03.2024; published 30.09.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 315–320
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 315–320
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-315-320>, EDN: VVXPO

Научная статья
УДК 582.572.22+581.92+58.009

Разнообразие форм отгибов листочков околоцветника *Colchicum laetum* L., *C. ancymense* B. L. Burtт и *C. bulbocodium* var. *versicolor* (Ker Gawl.) K. Perss



В. С. Епифанов, А. С. Пархоменко, А. О. Кондратьева, А. Д. Орлова, А. С. Кашин ✉

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Епифанов Владимир Сергеевич, аспирант биологического факультета, epifanov.v2015@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-5229-8151>

Пархоменко Алена Сергеевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры генетики, parkhomenko_as@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9948-7298>

Кондратьева Анна Олеговна, ведущий биолог лаборатории микрклонального размножения растений УНЦ «Ботанический сад», popova.ao@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5000-8914>

Орлова Анастасия Дмитриевна, биолог отдела биологии и экологии растений УНЦ «Ботанический сад», nastya.orlowa2014@yandex.ru

Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор кафедры генетики, kashinas2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2342-2172>

Аннотация. Объектом исследования были *C. laetum* L., *C. ancymense* B. L. Burtт и *C. bulbocodium* var. *versicolor* (Ker Gawl.) K. Perss. Исследовали изменчивость формы отгибов листочков околоцветника методом геометрической морфометрии. В каждой из 30 популяций, расположенных на территории Европейской России, исследовали по 30 образцов. Для визуализации исходных данных для выявления закономерностей изменчивости формы отгибов листочков околоцветника использовали анализ главных компонент (PCA). Относительно хорошо отделены друг от друга по этому признаку только *C. bulbocodium* subsp. *versicolor* и *C. ancymense*, в то время как *C. laetum* не отделяется ни от того, ни от другого вида за счёт гораздо большей амплитуды полиморфизма. Подобное пространственное распределение морфологических параметров у исследованных видов может быть связано с воздействием биогеографических факторов.

Ключевые слова: геометрическая морфометрия, морфологическая изменчивость, средняя форма, форма отгиба листочка околоцветника, *Colchicum*

Для цитирования: Епифанов В. С., Пархоменко А. С., Кондратьева А. О., Орлова А. Д., Кашин А. С. Разнообразие форм отгибов листочков околоцветника *Colchicum laetum* L., *C. ancymense* B. L. Burtт и *C. bulbocodium* var. *versicolor* (Ker Gawl.) K. Perss // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 315–320. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-315-320>, EDN: VVXPO

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

The variety of shapes perianth leaflet of *Colchicum laetum* L., *C. ancymense* B. L. Burtт and *C. bulbocodium* var. *versicolor* (Ker Gawl.) K. Perss

V. S. Epifanov, A. S. Parkhomenko, A. O. Kondratieva, A. D. Orlova, A. S. Kashin ✉

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Vladimir S. Epifanov, epifanov.v2015@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-5229-8151>

Alyona S. Parkhomenko, parkhomenko_as@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9948-7298>

Anna O. Kondratieva, popova.ao@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5000-8914>

Anastasya D. Orlova, nastya.orlowa2014@yandex.ru

Aleksandr S. Kashin, kashinas2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2342-2172>

Abstract. The objects of the study were *C. laetum* L., *C. ancymense* B. L. Burtт and *C. bulbocodium* var. *versicolor* (Ker Gawl.) K. Perss. The variability of the shape of the bends of the sepals was studied by geometric morphometry. In each of the 30 populations located on the territory of European Russia, 30 samples were examined. To visualize the initial data, principal component analysis (PCA) was used to identify patterns of variability



in the shape of the bends of the perianth leaflets. Only *C. bulbocodium* subsp. are relatively well separated from each other on this basis. *versicolor* and *C. ancyrense*, while *C. laetum* is not separated from either species due to a much larger amplitude of polymorphism. Such spatial distribution of morphological parameters in the studied species may be associated with the influence of biogeographic factors.

Keywords: geometric morphometry, morphological variability, average shape, shape of the bend of the perianth leaf, *Colchicum*

For citation: Epifanov V. S., Parkhomenko A. S., Kondratieva A. O., Orlova A. D., Kashin A. S. The variety of shapes perianth leaflet of *Colchicum laetum* L., *C. ancyrense* B. L. Burt and *C. bulbocodium* var. *versicolor* (Ker Gawl.) K. Perss. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 315–320 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-315-320>, EDN: VVXPO

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Род *Colchicum* sensu lato включает около 160 видов, а sensu stricto около 80 [1]. Уже этот разброс представлений о числе видов в роде указывает на большое число нерешённых вопросов в отношении его таксономической структуры. Связано это, прежде всего, с проблемой современного понимания критериев понятия «род». Очень красноречиво это видно на примере комплекса близких родов *Colchicum*, *Merendera*, *Bulbocodium*, *Androcymbium*. Эти таксоны некоторыми авторами объединяются в один род *Colchicum* s.l. Основанием для подобного понимания объёма рода служат результаты молекулярно-генетических исследований последнего времени [2].

У многих видов рода, в частности у *C. laetum*, являющимся объектом данного исследования, имеет место особый цикл вегетации, когда листья образуются весной одновременно с плодами, а цветки распускаются осенью до появления листьев [3].

Виды рода *Colchicum* произрастают на равнинах и в горах, поднимаясь до 3 тыс. метров над уровнем моря, в степях, кустарниковых средиземноморских формациях, в лесах (преимущественно горных), на лугах в Средиземноморье, Передней Азии, на Кавказе; некоторые виды встречаются в Западной Европе, южных районах европейской части бывшего СССР, в Средней и Центральной Азии.

В настоящей работе мы предприняли попытку выявить основные направления межвидовой изменчивости форм отгибов листочков околоцветника внутри рода *Colchicum* s. l. на примере трёх видов, произрастающих в Европейской России с использованием метода геометрической морфометрии [4]. При этом в анализ взяты два вида *Colchicum*, традиционно относимых к этому роду в понимании s. str. (*C. laetum* L., *C. ancyrense* B. L. Burt) и один вид – включённый в этот род в понимании s. l., а до этого понимаемый в качестве представителя самостоятельного рода *Bulbocodium* (*C. bulbocodium* subsp. *versicolor* (Ker Gawl.) K. Perss.

Материалы и методы

Объектом исследования были *C. laetum*, *C. ancyrense* и *C. bulbocodium* var. *versicolor*.

Сбор материала проводился в 2021–2023 гг. в 4 крымских популяциях *C. ancyrense*, 14 популяциях *C. laetum* из Волгоградской и Ростовской областей, Республики Калмыкия и Ставропольского края, 12 популяциях *C. bulbocodium* var. *versicolor* из Воронежской, Волгоградской, Саратовской и Тамбовской областей (таблица).

Отгибы листочков околоцветника фотографировались при одинаковом увеличении на белом фоне с масштабной линейкой. На полученных изображениях с помощью программ «tpsUtil» и «tpsDig2» [5] размещались 3 фиксированных метки, а также 2 контура. Метки № 1, 3 обозначали основание отгиба листочка; метка № 2 – верхнюю его часть. Контур состоял из 50 равноудалённых друг от друга полуметок.

В каждой популяции образцы отбирались у 30 растений. Если в популяции количество генеративных особей было меньше 30, анализировалось имеющееся количество растений. Объём исследуемой выборки для *C. ancyrense* составил 117 образцов, для *C. laetum* – 401 и для *C. bulbocodium* var. *versicolor* – 247 образцов. В качестве входных данных для анализа формы использовались координаты меток и полуметок.

Для выявления основных направлений изменчивости использовался анализ главных компонент (Principal Component Analysis) [6], выполненный в программе «MorphoJ» [7].

Результаты и их обсуждение

Были получены схемы-каркасы, дающие представление о средней форме отгибов листочков околоцветника в видовых выборках (рис. 1).

Средние формы у видов *C. bulbocodium* subsp. *versicolor* и *C. ancyrense* заметно отличаются между собой и от каркаса средней формы



Местоположение исследованных популяций трёх видов рода *Colchicum* s.l.
Table. The location of the studied populations of three species of the genus *Colchicum* s.l.

| Условное сокращение / Conditional abbreviation | Координаты / Coordinates | | Географическое расположение / Geographical location |
|--|--|--|--|
| | Северная широта, ° / Northern latitude ° | Восточная долгота, ° / Eastern longitude ° | |
| Klb | 49.01559 | 44.19995 | Волгоградская обл., Городищенский р-н, окр. с. Котлубань / Volgograd region, Gorodishchenskiy district, near Kotluban village |
| Bel | 48.38049 | 43.64795 | Волгоградская обл., Калачёвский р-н, окр. х. Белоглинский / Volgograd region, Kalachevsky district, near Beloglinsky farmstead |
| Wod | 47.97566 | 43.42131 | Волгоградская обл., Октябрьский р-н, окр. х. Водянский / Volgograd region, Oktyabrsky district, near Vodyansky farmstead |
| Aks | 47.92638 | 43.89695 | Волгоградская обл., Октябрьский р-н, окр. с. Аксай / Volgograd region, Oktyabrsky district, near Aksai village |
| Abg | 48.05287 | 44.15841 | Волгоградская обл., Октябрьский р-н, окр. с. Абганерово / Volgograd region, Oktyabrsky district, near Abganerovo village |
| Yab | 49.17008 | 41.25116 | Ростовская обл., Боковский р-н, окр. с. Яблоновский / Rostov region, Bokovsky district, near Yablonovsky village |
| Erg | 46.98703 | 44.37356 | Республика Калмыкия, Кетченеровский р-н, окр. п. Ергенинский / Republic of Kalmykia, Ketchenerovsky district, near Ergeninsky village |
| Ket | 47.17955 | 44.34176 | Республика Калмыкия, Кетченеровский р-н, окр. с. Кетченеры / Republic of Kalmykia, Ketchenerovsky district, near Ketchenery village |
| Ash | 47.36396 | 44.42502 | Республика Калмыкия, Сарпинский р-н, окр. п. Аршань-Зельмень / Republic of Kalmykia, Sarpinsky district, near Arshan-Zelmen village |
| Tro | 46.55786 | 44.27310 | Республика Калмыкия, Целинный р-н, окр. с. Троицкое / Republic of Kalmykia, Tselinny district, near Troitskoye village |
| Els | 44,2901 | 44,333491 | Республика Калмыкия, Целинный р-н, окр. г. Элиста / Republic of Kalmykia, Tselinny district, near the city of Elista |
| Nad | 44.53664 | 41.41764 | Ставропольский край, Кочубеевский р-н, окр. с. Надзорное / Stavropol territory, Kochubeevsky district, near Supervisory village |
| Sve | 45.31200 | 42.90948 | Ставропольский край, Петровский р-н, окр. г. Светлоград / Stavropol Territory, Petrovsky district, near the city of Svetlograd |
| Arz | 45.23132 | 44.13869 | Ставропольский край, Арзгирский р-н, левый берег р. Чограй, окр. с. Арзгир / Stavropol Territory Arzgir district, near Arzgir village |
| Alx | 45.63005 | 33.70740 | Республика Крым, Первомайский р-н, окр. с. Алексеевка / Republic of Crimea, Pervomaisky district, near Alekseevka village |
| Blk | 44.49674 | 33.60584 | Республика Крым, Севастопольский р-н, окр. г. Балаклава, гора Крепостная / Republic of Crimea, Sevastopol district, near the city of Balaclava, Krepostnaya Mountain |
| Bog | 44.85584 | 35.06432 | Республика Крым, Судакский р-н, окр. с. Богатовка / Republic of Crimea, Sudaksky district, near Bogatovka village |
| Kok | 44.96260 | 35.20385 | Республика Крым, окр. г. Коктебель / Republic of Crimea, near the city of Koktebel |
| Dob | 50.38334 | 45.45577 | Волгоградская обл., Камышинский р-н, окр. с. Верхняя Добринка / Volgograd region, Kamyshinsky district, near Verkhnyaya Dobrinka village |
| Kot | 50.18816 | 44.53865 | Волгоградская обл., Котовский р-н, окр. х. Попки / Volgograd region, Kotovskiy district, near Popki farmstead |
| Nech | 50.36596 | 41.7291 | Волгоградская обл., Нехаевский р-н, окр. ст. Нехаевская / Volgograd region, Nekhaevsky district, near Nekhaevskaya village |



Окончание таблицы / Continuation of the Table

| Условное сокращение / Conditional abbreviation | Координаты / Coordinates | | Географическое расположение / Geographical location |
|--|--|--|---|
| | Северная широта, ° / Northern latitude ° | Восточная долгота, ° / Eastern longitude ° | |
| Val | 50.37181 | 46.40454 | Волгоградская обл., Старополтавский р-н, окр. с. Валувка / Volgograd region, Staropoltavsky district, near Valuevka village |
| Ekt | 50.10709 | 39.32205 | Воронежская обл., Рассошанский р-н, окр. с. Екатериновка / Voronezh region, Rossoshansky district, near Ekaterinovka village |
| Kri | 49.71678 | 40.60508 | Воронежская обл., Богучарский р-н, окр. с. Криница / Voronezh region, Bogucharsky district, near Krinitza village |
| Per | 50.31216 | 40.69651 | Воронежская обл., Калачеевский р-н, окр. с. Переволочное / Voronezh region, Kalacheevsky district, near Perevolochnoye village |
| Elv | 51.09143 | 43.66314 | Саратовская обл., Самойловский р-н, окр. с. Еловатка / Saratov region, Samoylovsky district, near Elovatka village |
| Eng | 51.19001 | 46.06225 | Саратовская обл., Энгельсский р-н, окр. с. Красноармейское / Saratov region, Engelsky district, near Krasnoarmeyskoye village |
| Kur | 51.68612 | 45.76315 | Саратовская обл., Татищевский р-н, окр. ж/д ст. Курдюм / Saratov region, Tatishchevsky district, near railway station Kurdyum |
| Krl | 52.00021 | 41.26578 | Тамбовская обл., Токаревский р-н, окр. д. Красные Лужки / Tambov region, Tokarevsky district, near Krasnye Luzhki village |
| Pkr | 52.38308 | 42.71713 | Тамбовская обл., Инжавинский р-н, окр. д. Покровка, «Воронинский заповедник» / Tambov region, Injavinsky district, near Pokrovka village, «Voroninsky Nature Reserve» |

по генеральной совокупности. Максимальные различия имеют место в средней части, а также в основании отгибов листочка околоцветника.

C. laetum же, напротив, имеет максимальное сходство со средним показателем всех исследованных видов.

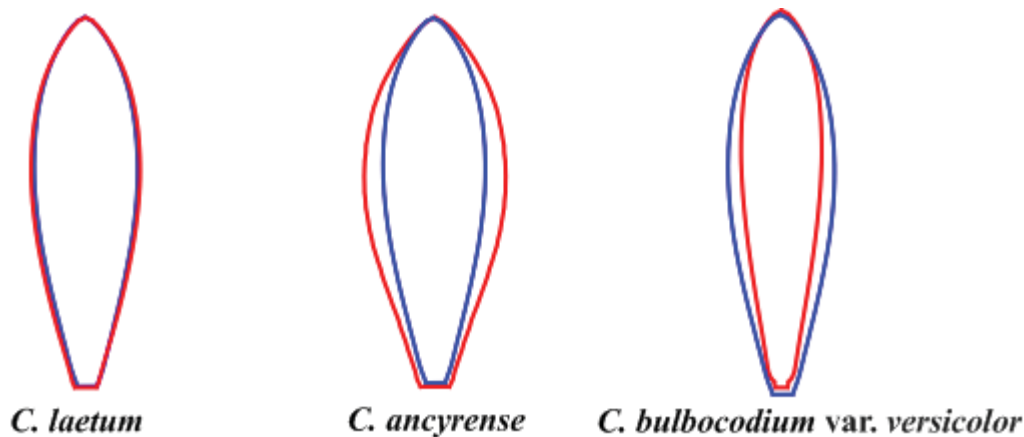


Рис. 1. Сравнение средних каркасных форм (синий контур) отгибов листочков околоцветника трёх видов рода *Colchicum* s.l. с индивидуальными средними формами отдельного вида (красный контур) (цвет онлайн)

Fig. 1. Comparison of the average skeletal forms (blue contour) of the perianth leaflet of three species of the genus *Colchicum* s.l. with individual average forms of a separate species (red contour) (color online)

В результате проведенного анализа было установлено, что первые две главные компоненты объясняют 96.3% вариации формы

(рис. 2). Наблюдаемое общее облако рассеяния указывает на нечеткое разделение образцов по видам.

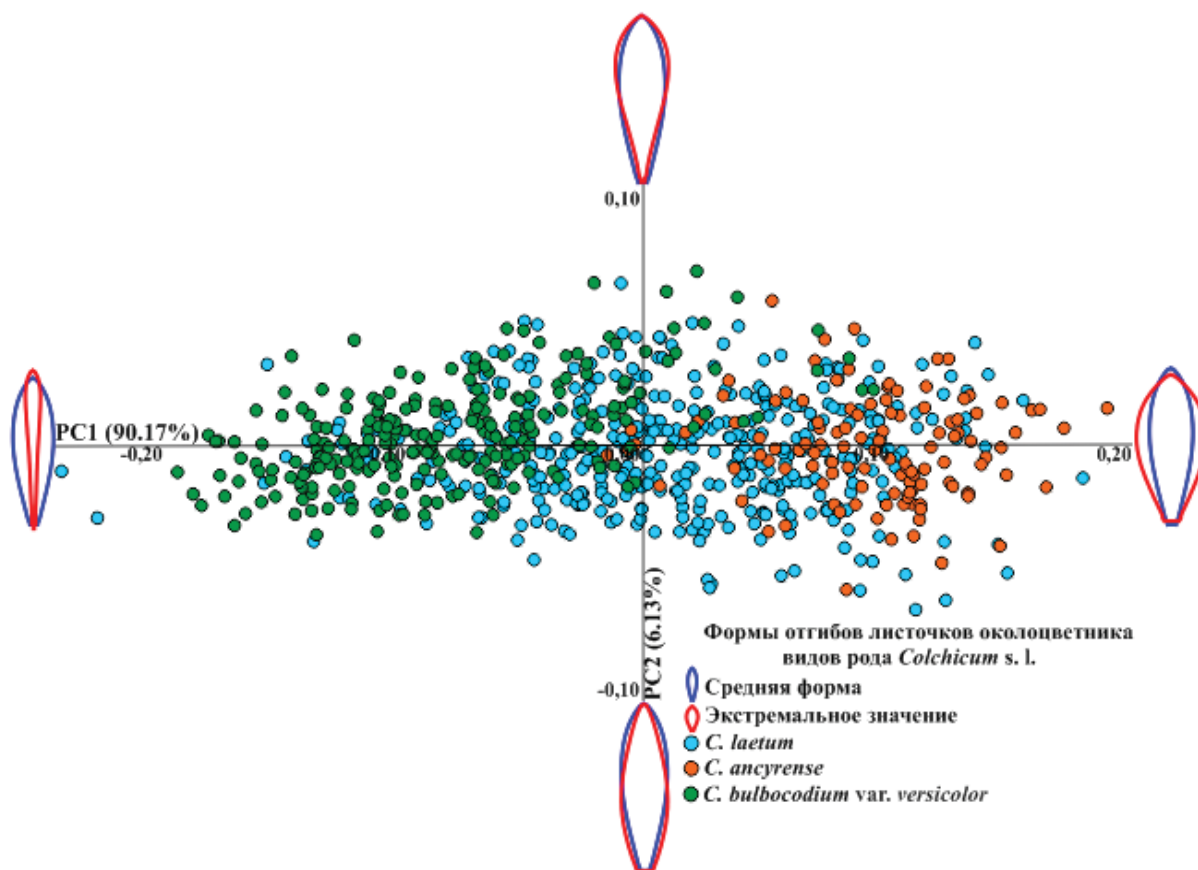


Рис. 2. Изменчивость формы отгибов листочков околоцветника в пространстве первых двух главных компонент (цвет онлайн)

Fig. 2. Variability of the shape of the perianth leaflet in the space of the first two main components (color online)

Точки, соответствующие образцам *C. bulbocodium* subsp. *versicolor*, находятся в области отрицательных значений первой компоненты, соответствующей более узкой и вытянутой форме отгиба листочка околоцветника. В правой части области ординации расположились точки, соответствующие образцам *C. ancyrense*, имеющим более широкие отгибы листочка околоцветника в средней части и у основания. При этом форма отгибов листочков околоцветника *C. laetum* более вариабельна, так как точки, соответствующие образцам этого вида, распределяются фактически по всему общему облаку рассеяния трёх исследованных видов.

Таким образом, относительно хорошо отделены друг от друга по форме отгиба листочков околоцветника только *C. bulbocodium* subsp. *versicolor* и *C. ancyrense*, в то время как *C. laetum* по этому признаку не отделяется ни от того, ни от другого вида.

По первой компоненте от средней формы влево области ординации заметно сужение основания отгиба листочка околоцветника, верхняя

часть при этом становится более заостренной. Вдоль области ординации главных компонент от средней формы вправо наблюдается расширение средней и верхней частей отгиба листочка околоцветника. Изменение вдоль второй компоненты от нулевой точки вниз сопряжено с расширением средней части ближе к основанию и сужением к верхушке отгиба листочка околоцветника. От нулевой точки вверх наблюдается обратное: верхушка листочка околоцветника расширяется, а его основание сужается. При этом очевидно, что различия и изменения в целом прослеживаются у основания и в средней части отгиба при условии, что верхняя его часть почти всегда остаётся без изменений.

Заключение

Попарные сравнения показали, что *C. ancyrense* имеет минимальное сходство с двумя другими видами. Наиболее полиморфным по исследованному признаку оказался *C. laetum*. Вероятно, это связано с более широким его



ареалом, пересекающимся с ареалом *C. bulbocodium* subsp. *versicolor*. Предполагается, что в пространственном распределении морфологической изменчивости исследованных видов существенная роль принадлежит биогеографическим факторам. По крайней мере, нами было показано это на примере изменчивости количественных и качественных морфологических признаков данных видов.

Полученные данные служат дополнительным аргументом в пользу справедливости объединения *Colchicum* и *Bulbocodium* в один род *Colchicum* s.l.

Список литературы

1. Оганезова Г. Г. Проблемы рода *Colchicum* L. *Colchicum sensu lato* или *Colchicum sensu stricto* в свете категорий прерывности и непрерывности. Ереван : НАН РА, Институт ботаники им. А. Тахтаджяна, 2019. 176 с.
2. Vinnersten A., Manning Jo. A new classification of Colchicaceae // *Taxon*. 2007. Vol. 56. P. 171–178.
3. Флора Нижнего Поволжья. Т. 1 / отв. ред. А. К. Скворцов; Главный ботанический сад им. Н. В. Цицина РАН. М. : Товарищество научных изданий КМК, 2006. 435 с.
4. Васильев А. Г., Васильева И. А., Шкурин А. О. Геометрическая морфометрия: от теории к практике. М. : Товарищество научных изданий КМК, 2018. 471 с.
5. Rohlf F. J. The tps series of software // *Hystrix*. 2015. Vol. 26, № 1. P. 9–12. <https://doi.org/10.4404/hystrix-26.1-11264>
6. Кашин А. С., Богослов А. В., Пархоменко А. С., Шулова И. В., Крицкая Т. А., Муртазалиев Р. А. Геометрическая морфометрия и филогенетический анализ таксонов рода *Delphinium* юга России // *Turczaninowia*. 2023. № 2. С. 59–81. <https://doi.org/10.14258/turczaninowia.26.2.4>
7. Klingenberg C. P. MorphoJ: An integrated software package for geometric morphometrics // *Mol. Ecol. Resour.* 2011. Vol. 11, № 2. P. 353–357. <https://doi.org/10.1111/j.1755-0998.2010.02924.x>

Поступила в редакцию: 07.05.2024; одобрена после рецензирования 10.05.2024; принята к публикации 28.05.2024; опубликована 30.09.2024

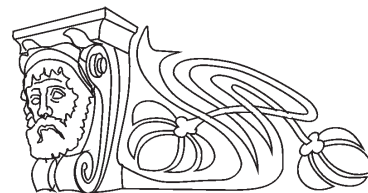
The article was submitted 07.05.2024; approved after reviewing 10.05.2024; accepted for publication 28.05.2024; published 30.09.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 321–327
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 321–327
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-321-327>, EDN: WPLNAG

Научная статья
УДК 581.8

Адаптивный потенциал твердой пшеницы сортов саратовской селекции в условиях Нижнего Поволжья



Э. Г. Хачатуров , В. В. Коробко, А. А. Гребенкина

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Хачатуров Эдуард Гариевич, аспирант биологического факультета, sitnikov.edick@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4391-8909>

Коробко Валерия Валерьевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии и физиологии растений, v.v.korobko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0444-8238>

Гребенкина Анастасия Алексеевна, студент кафедры микробиологии и физиологии растений, griebionkina02@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-0100-2480>

Аннотация. Объектами исследования служили растения 14 сортов твердой пшеницы *Triticum durum* Desf. Проведен структурный анализ элементов продуктивности растений, культивируемых в полевых условиях в 2020, 2021 и 2023 гг. Выявлены сортовые особенности формирования элементов продуктивности сортов твердой пшеницы саратовской селекции в разных метеорологических условиях. Основываясь на особенностях формирования основных элементов продуктивности колоса, выделены сорта со сбалансированным типом морфогенетических систем. В 2020 г. сортом со сбалансированным типом морфогенетических систем по элементам продуктивности колоса – числу колосков, числу зерновок и их массе является сорт Луч 25, в 2021 г. – Николаша и Золотая волна. В условиях 2023 г. сбалансированных сортов по всем элементам продуктивности колоса – числу колосков, числу зерновок и их массе – не обнаружено. Определены сбалансированные сорта по двум элементам продуктивности: сорта Николаша, Золотая волна сбалансированы по количеству колосков и массе зерновки, сорт Лилек – по количеству зерновок и массе зерновки. Определены значения селекционных индексов – мексиканского, канадского, индекса линейной плотности колоса. Выделен сорт, у которого значения селекционных индексов за весь период исследования были неизменными – сорт Саратовская 40 мексиканского индекса. Сорт Елизаветинская среди всех 14 сортов характеризуется минимальными значениями индекса линейной плотности колоса в течение трех лет.

Ключевые слова: *Triticum durum* Desf., селекционные индексы, структурный анализ продуктивности, элементы продуктивности колоса

Для цитирования: Хачатуров Э. Г., Коробко В. В., Гребенкина А. А. Адаптивный потенциал твердой пшеницы сортов саратовской селекции в условиях Нижнего Поволжья // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 321–327. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-321-327>, EDN: WPLNAG

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

The adaptive potential of durum wheat varieties of Saratov breeding in the conditions of the Lower Volga region

E. G. Hachaturov , V. V. Korobko, A. A. Grebenkina

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Eduard G. Hachaturov, sitnikov.edick@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4391-8909>

Valeria V. Korobko, v.v.korobko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0444-8238>

Anastasia A. Grebenkina, griebionkina02@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-0100-2480>

Abstract. The objects of the study were plants of 14 varieties of durum wheat *Triticum durum* Desf. A structural analysis of the productivity elements of plants cultivated in the field in 2020, 2021 and 2023 was carried out. The varietal features of the formation of productivity elements of durum wheat varieties of Saratov breeding in different meteorological conditions are revealed. Based on the peculiarities of the formation of the main elements of ear productivity, varieties with a balanced type of morphogenetic systems have been identified. In 2020, the variety with a balanced type of morphogenetic systems in terms of ear productivity elements – the number of spikelets, the number of grains and their weight is the Luch 25 variety, in 2021 – Nikolasha and Zolotaya Volna. In the conditions of 2023, balanced varieties were not found for all elements of ear productivity – the number of cones, the number of grains and their weight. Balanced varieties were determined according to two productivity elements: Nikolasha and Zolotaya Volna varieties are balanced in terms of the number of spikelets and the weight of the grain, the Lilac variety is



balanced in terms of the number of grains and the weight of the grain. The values of the breeding indices – Mexican, Canadian, and the index of linear ear density – were determined. A variety was identified in which the values of the breeding indices for the entire period of the study were unchanged – the Saratov 40 variety of the Mexican index. The Elizabethan variety among all 14 varieties is characterized by the minimum values of the linear density index of the ear for three years.

Keywords: *Triticum durum* Desf., breeding indices, structural analysis of productivity, ear productivity elements

For citation: Hachaturov E. G., Korobko V. V., Grebenkina A. A. The adaptive potential of durum wheat varieties of Saratov breeding in the conditions of the Lower Volga region. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 321–327 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-321-327>, EDN: WPLNAG

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Для любой агроклиматической зоны характерен определенный уровень выраженности элементов структуры урожайности пшеницы и, при наличии общих тенденций в формировании продуктивности в том или ином регионе, всегда имеет место сортоспецифичность [1]. Использование селекционных индексов является эффективным методом выявления основных физиологических и генетических систем, обеспечивающих высокую урожайность в конкретных условиях среды. Известно, что при оценке продуктивности с учетом «генотип-среда» особенно информативными являются мексиканский, канадский и индекс линейной плотности колоса [2, 3], а для изучения потенциала сорта и, соответственно, его урожайности – морфогенетический индекс продуктивности [4, 5].

Целью настоящего исследования является изучение морфогенетических особенностей продуктивности яровой твердой пшеницы сортов саратовской селекции. Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи: провести структурный анализ элементов продуктивности и рассчитать селекционные индексы сортов саратовской селекции; основываясь на особенностях формирования основных элементов продуктивности колоса, выделить сорта со сбалансированным типом морфогенетических систем; выявить сортовые особенности формирования элементов продуктивности сортов твердой пшеницы саратовской селекции в разных метеорологических условиях.

Материалы и методы

Исследования проводились в 2020, 2021 и 2023 гг. на кафедре микробиологии и физиологии растений Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского.

Объектами исследования служили растения 14 сортов яровой твердой пшеницы, созданные сотрудниками лаборатории твердой пшеницы

ФГБУ «ФАНЦ ЮГО-ВОСТОКА»; из них три сорта – Крассар, Лилёк, Николаша – совместно с ГНУ Краснодарский НИИСХ им. П. П. Лукьяненко. Культивирование растений осуществлялось в полевых условиях в 2020, 2021 и 2023 гг. Отбор проб проведен в конце вегетационного периода, объем выборки – по 30 растений каждого сорта.

Учитывали следующие параметры: длину целого растения, длину главного побега и длину колоса главного побега, количество колосков в колосе, количество озёрнённых и неозёрнённых колосков, массу зерновки и 1000 зерновок. По данным параметрам рассчитывали селекционные индексы: мексиканский, канадский, индекс линейной плотности колоса [3], а также морфогенетический индекс продуктивности по количеству колосков, количеству зерновок, массе зерновок, длине побега, длине колоса. Морфогенетический индекс продуктивности (МИП) рассчитывали по формуле: $МИП = (n_1 \times k_1 + n_2 \times k_2 + \dots + n_6 \times k_6) / n_1 + n_2 + \dots + n_6$, где n – число растений соответствующего класса вариационного ряда элемента продуктивности побега, k – класс вариационного ряда [4].

Для оценки метеорологических условий в период вегетации яровой твердой пшеницы был рассчитан гидротермический коэффициент увлажнения Селянинова (ГКУ) [2] по декадам мая, июня, июля.

Результаты и их обсуждение

Сравнительный анализ данных, полученных в 2020, 2021 и 2023 гг., показал, что условия 2023 г. оказали положительное влияние на некоторые количественные показатели структурной организации колоса, в частности на количество колосков в колосе. Минимальным количеством колосков в колосе в 2020–2021, 2023 гг. характеризуется сорт Елизаветинская. В исследуемый период у всех изученных сортов анализируемый показатель варьирует в значительной степени (коэффициент варьирования от 22–24% у сортов Лилек и Саратовская 40 до 40% у сорта Аннушка).



Количество неозернённых колосков в 2023 г. значительно ниже, чем в предыдущий период исследования. Исключение составил сорт Саратовская 59, колос которого в 2020 г. содержал на 12% больше неозернённых колосков от общего количества по сравнению с данными 2023 г., а в 2021 – на 2% меньше. Выявлен сорт, характеризующийся большей по сравнению с другими сортами стабильностью анализируемого показателя организации колоса. У растений сорта Золотая волна в период 2020, 2021, 2023 гг. доля неозернённых колосков в колосе варьирует средне ($C_v = 13\%$), тогда как количество неозернённых колосков, выраженное в % от общего количества, у растений других сортов варьирует в значительной степени. Отметим, что если в условиях 2021 г. у ряда сортов встречались растения с полностью неозернённым колосом (их количество составило 3–7% у сортов Аннушка, Валентина, НИК, Саратовская 40, Саратовская 57), то в 2020 и 2023 гг. экземпляров растений с неозернённым колосом не выявлено.

Количество зерновок в колосе за весь период исследования варьирует незначительно у растений сорта Людмила ($C_v = 8\%$), в средней степени – у растений сортов Лилек, Золотая волна, Валентина (коэффициент варьирования 18–20%) и значительно – у других изученных сортов твердой пшеницы. Сравнительный анализ данных, полученных в период исследования,

показал, что минимальное количество зерновок в колосе отмечено в условиях 2021 г. (минимальным среди изученных сортов значением данного параметра – 22 ± 3 шт. характеризуется сорт Аннушка, максимальным – 33–34 шт. сорта Людмила и Золотая волна. Данный показатель в условиях 2020 г. варьировал от 35 ± 4 шт. (сорт Саратовская 57) до 48 ± 6 шт. (сорт Аннушка).

В условиях 2023 г. масса 1000 зерновок у изученных сортов варьирует незначительно ($C_v = 4\%$) и составляет от 44–45 г у сортов Золотая волна и Аннушка до 50–51 г у сортов Людмила, Валентина и Крассар. Несмотря на незначительные различия по массе одной зерновки – от $0,044 \pm 0,003$ до $0,054 \pm 0,03$ г, коэффициент варьирования 4% – ряд сортов характеризуется максимальным значением массы зерновок в колосе, что обусловлено большим по сравнению с другими сортами количеством зерновок в колосе. К таким сортам относятся Николаша и Ник, в колосе которых насчитывается 48 ± 4 и 49 ± 4 зерновок соответственно, а их совокупная масса в колосе составляет $2,3 \pm 0,3$ г. Минимальными значениями анализируемых показателей характеризуется сорт Елизаветинская, в колосе которой в 2023 г. насчитывалось 37 ± 3 зерновок общей массой $1,8 \pm 0,2$ г.

Данные структурного анализа были использованы для расчета селективных индексов продуктивности (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Характеристика сортов *T. durum* Desf. по селекционным индексам
Characteristics of *T. durum* Desf. varieties by breeding indices

| Сорт / The wheat variety | 2020 г. | | | 2021 г. | | | 2023 г. | | |
|---|---------|------|------|---------|------|------|---------|------|------|
| | Mx | LDE | Ki | Mx | LDE | Ki | Mx | LDE | Ki |
| Саратовская 40 / Saratovskaya 40 | 0,02 | 0,21 | 4,45 | 0,02 | 0,14 | 3,35 | 0,02 | 0,27 | 5,56 |
| Саратовская 57 / Saratovskaya 57 | 0,03 | 0,21 | 3,86 | 0,01 | 0,09 | 3,06 | 0,02 | 0,26 | 5,39 |
| Саратовская 59 / Saratovskaya 59 | 0,02 | 0,23 | 5,10 | 0,01 | 0,10 | 3,67 | 0,02 | 0,27 | 5,56 |
| Саратовская золотистая / Saratovskaya zolotistaya | 0,02 | 0,25 | 4,44 | 0,01 | 0,08 | 3,11 | 0,02 | 0,24 | 5,49 |
| Людмила / Lyudmila | 0,03 | 0,30 | 5,34 | 0,01 | 0,17 | 4,66 | 0,01 | 0,24 | 4,91 |
| Валентина / Valentina | 0,02 | 0,24 | 4,64 | 0,01 | 0,10 | 3,39 | 0,02 | 0,28 | 5,39 |
| Ник / Nik | 0,02 | 0,21 | 4,74 | 0,01 | 0,10 | 3,22 | 0,01 | 0,29 | 6,15 |
| Елизаветинская / Yelizavetinskaya | 0,02 | 0,21 | 4,64 | 0,01 | 0,08 | 2,79 | 0,01 | 0,22 | 4,62 |
| Золотая волна / Zolotaya volna | 0,02 | 0,27 | 4,35 | 0,01 | 0,09 | 4,0 | 0,02 | 0,26 | 5,81 |
| Аннушка / Annushka | 0,02 | 0,26 | 6,44 | 0,01 | 0,11 | 2,99 | 0,01 | 0,28 | 6,27 |
| Крассар / Krassar | 0,04 | 0,38 | 5,59 | 0,01 | 0,14 | 3,62 | 0,02 | 0,30 | 5,86 |
| Лилек / Lilyok | 0,03 | 0,28 | 5,27 | 0,02 | 0,16 | 3,78 | 0,02 | 0,26 | 5,62 |
| Николаша / Nikolasha | 0,03 | 0,31 | 5,36 | 0,01 | 0,16 | 3,92 | 0,02 | 0,30 | 6,42 |
| Луч 25 / Luch 25 | 0,02 | 0,24 | 5,44 | 0,01 | 0,16 | 3,25 | 0,02 | 0,27 | 5,77 |

Примечание. Mx – мексиканский индекс; LDE – индекс линейной плотности колоса; Ki – канадский индекс.
Note. Mx – mexican index; LDE – the index of the linear density of the ear; Ki – canadian index.



Зерновая продуктивность генотипа во многом определяется накоплением и утилизацией продуктов фотосинтеза. Оценить специфичность сорта в данном аспекте можно при помощи мексиканского индекса (Мх). В условиях 2020 г. вегетации наибольшими значениями Мх – 0,03 и 0,04 г/см – характеризуются растения сортов Крассар, Саратовская 57, Людмила, Лилек и Николаша, тогда как в 2021 г. максимальное значение данного показателя – 0,02 г/см – отмечено у растений сортов Лилек, Саратовская 40 и Саратовская 59. В 2023 г. максимальный показатель был обнаружен у всех растений, за исключением сортов Людмила, Ник, Елизаветинская, Аннушка (см. табл. 1). Для определения характера взаимосвязи «генотип-среда» используют ЛПК, который определяют урожайность конкретного растения в биоценозе по соотношению количества зерновок и массы каждой зерновки. В условиях 2020 г. наименьшими значениями ЛПК обладают сорта Елизаветинская, НИК, Саратовская 40, Саратовская 57 (0,21 г/шт.), наибольшим (0,38 г/шт.) – сорт Крассар; в 2021 г. – минимальное значение имеют сорта Елизаветинская, Саратовская золотистая (0,08 г/шт.), максимальное – сорт Людмила (0,17 г/шт.); в 2023 г. минимальное значение установлено также у сорта Елизаветинская (0,22 г/шт.), максимальное – у сортов Крассар, Николаша (0,30 г/шт.).

Отмечено, что сорт Елизаветинская среди всех 14 сортов характеризуется минимальными значениями данного индекса в течение трех лет.

Канадский индекс (Кі) характеризует удельный урожай колоса. Выделены сорта с наиболее высоким его значением: в 2020 г. это сорта Аннушка, Крассар, Луч 25; в 2021 г. – Людмила и Золотая волна; в 2023 г. – Николаша, Аннушка, Ник. Наименьшее значение удельного урожая колоса в 2020 г. свойственно сорту Саратовская 57, в 2021 г. – сортам Аннушка, Елизаветинская, Саратовская 57; в 2023 г. – сортам Елизаветинская, Людмила.

Таким образом, на основании полученных показателей селективных индексов наименее благоприятными являются условия 2021 г. В условиях 2021 г. период посева и всходов твердой пшеницы был засушливым (ГТК = 0,6), а сухой период приходился на вторую и третью декады мая (ГТК = 0,5), когда растения находились в фазах всходов, кущения и выхода в трубку. Именно эти фенофазы, по данным Куперман [6], определяют формирование таких элементов продуктивности, как высота растения, количество фитомеров, длина колоса.

Колошение, цветение и фаза молочной спелости зерна, обуславливающие формирование таких элементов продуктивности, как плотность колоса, число зерновок, в 2021 г. приходится на третью декаду июня – первую декаду июля; метеорологические условия в этот период на основании значений ГТК характеризуются как периоды с недостаточным увлажнением (ГТК = 0,8) и сухой период (ГТК = 0,5).

Анализ динамики показателей по каждому из сортов выявил, что селекционные индексы в 2021 г. были минимальными у большинства из изученных сортов. Исключение составили сорта, у которых Мх индекс (сорт Саратовская 40) и Кі (сорт Людмила) оставались неизменными за весь период исследования; ЛПК (сорт Елизаветинская) и Мх (Людмила, Елизаветинская, Ник, Аннушка) в условиях 2021 и 2023 гг. имели одинаковое (минимальное для сорта в период исследования) значение и Кі в условиях 2020 и 2021 гг. (Золотая волна) имели одинаковое (минимальное) значение. Отметим, что в условиях 2021 г., когда фаза цветения растений приходилась на период недостаточного увлажнения (ГТК = 0,8), у ряда сортов встречались растения с полностью неозернённым колосом: их количество составило 3–7% (у сортов Аннушка, Валентина, НИК, Саратовская 40, Саратовская 57). В 2020 и 2023 гг. экземпляров растений с неозернённым колосом не выявлено.

На основании данных структурного анализа продуктивности были рассчитаны морфогенетические индексы продуктивности (табл. 2). Выявлены сорта, для формирования элементов продуктивности которых условия 2020 г. были неблагоприятны: сорт Золотая волна, характеризующийся минимальным среди изученных сортов значением МИП по числу колосков в колосе и по числу зерновок в колосе, и сорт Луч 25, имеющий наименьшее среди изученных сортов значение МИП по массе зерновки и по числу зерновок. Несмотря на то что многие сорта обладают высокими значениями селективных индексов и некоторых МИП, сбалансированным сортом в условиях 2020 г. являлся сорт Луч 25.

В 2021 г. к сортам со сбалансированным типом морфогенетических систем по элементам продуктивности колоса – числу колосков, числу зерновок и их массе можно отнести сорта Николаша и Золотая волна. Данные сорта также обладают максимальными или близким к максимальным показателям МИП по всем элементам продуктивности: по количеству колосков, зерновок, по массе зерновки, по длине побега и



Таблица 2 / Table 2

Элементы продуктивности *T. durum* Desf. сортов саратовской селекции
Elements of productivity *T. durum* Desf. varieties of Saratov selection

| Сорт / The wheat variety | Морфогенетический индекс продуктивности / Morphogenetic index of productivity | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|------|------|---|------|------|--|------|------|---|------|------|---|------|------|
| | По количеству колосков / by the number of spikelets | | | По количеству зерновок / by the number of grains | | | По массе зерновок / by weight of the grains | | | По длине побега / by the length of the shoot | | | По длине колоса / by the length of the ear | | |
| | 2020 | 2021 | 2023 | 2020 | 2021 | 2023 | 2020 | 2021 | 2023 | 2020 | 2021 | 2023 | 2020 | 2021 | 2023 |
| Саратовская 40 / Saratovskaya 40 | 3,5 | 3,9 | 3,1 | 3,9 | 3,8 | 3,0 | 3,3 | 4,2 | 3,1 | 3,6 | 3,9 | 2,3 | 2,9 | 3,4 | 2,4 |
| Саратовская 57 / Saratovskaya 57 | 3,2 | 3,6 | 3,8 | 3,7 | 2,8 | 3,0 | 3,4 | 3,7 | 3,7 | 3,1 | 4,1 | 3,3 | 3,4 | 3,5 | 4,3 |
| Саратовская 59 / Saratovskaya 59 | 4,2 | 3,4 | 2,8 | 3,4 | 3,5 | 4,2 | 3,4 | 4,2 | 4,6 | 3,8 | 3,6 | 2,3 | 4,4 | 3,7 | 2,3 |
| Саратовская золотистая / Saratovskaya zolotistaya | 3,8 | 4,8 | 2,9 | 3,5 | 3,3 | 2,6 | 3,7 | 3,8 | 3,7 | 2,9 | 1,6 | 3,1 | 3,6 | 3,0 | 2,8 |
| Людмила / Lyudmila | 3,8 | 2,8 | 2,9 | 3,8 | 2,8 | 2,4 | 3,3 | 3,2 | 5,0 | 3,7 | 3,6 | 3,1 | 3,4 | 3,5 | 3,6 |
| Валентина / Valentina | 3,4 | 3,6 | 2,8 | 3,6 | 3,6 | 2,5 | 4,1 | 3,8 | 4,3 | 2,7 | 3,0 | 3,9 | 3,4 | 3,3 | 3,9 |
| Ник / Nik | 4,3 | 3,2 | 3,5 | 3,4 | 3,1 | 3,6 | 3,4 | 3,4 | 4,4 | 3,6 | 3,1 | 2,7 | 3,2 | 3,7 | 3,5 |
| Елизаветинская / Yelizavetinskaya | 3,4 | 2,4 | 2,6 | 3,2 | 3,1 | 2,4 | 3,2 | 2,5 | 3,7 | 3,6 | 3,7 | 3,9 | 3,3 | 2,7 | 3,4 |
| Золотая волна / Zolotaya volna | 3,0 | 4,4 | 3,4 | 3,2 | 3,3 | 2,9 | 4,0 | 2,9 | 4,0 | 3,8 | 2,4 | 4,1 | 3,0 | 3,7 | 2,7 |
| Аннушка / Annushka | 3,2 | 3,2 | 3,0 | 4,0 | 4,0 | 3,4 | 4,1 | 3,4 | 4,4 | 4,8 | 3,1 | 3,7 | 3,6 | 2,8 | 3,0 |
| Крассар / Krassar | 4,1 | 3,3 | 3,0 | 3,5 | 4,4 | 2,7 | 3,3 | 3,0 | 4,0 | 3,2 | 4,0 | 3,0 | 4,1 | 3,9 | 3,1 |
| Лилек / Lilyok | 3,8 | 4,6 | 3,2 | 3,7 | 3,9 | 3,8 | 3,5 | 3,6 | 4,0 | 3,5 | 3,8 | 3,4 | 3,5 | 3,3 | 3,5 |
| Николаша / Nikolasha | 3,4 | 4,4 | 3,5 | 4,5 | 4,1 | 3,7 | 4,3 | 4,4 | 4,3 | 4,2 | 5,3 | 2,9 | 3,7 | 3,6 | 3,0 |
| Луч 25 / Luch 25 | 4,0 | 2,8 | 3,2 | 3,2 | 3,6 | 3,1 | 3,2 | 3,0 | 4,4 | 3,5 | 4,7 | 2,8 | 3,5 | 3,5 | 2,8 |



длине колоса; по всем селекционным индексам: канадскому, мексиканскому, индексу линейной плотности колоса. Тогда как у сорта Луч 25, сбалансированного в 2020 г., данные показатели близки к минимальным значениям.

В условиях 2023 г. сбалансированных сортов по всем элементам продуктивности колоса – числу колосков, числу зерновок и их массе – не обнаружено, но выявлены сорта, сбалансированные по двум элементам продуктивности: сорта Николаша и Золотая волна сбалансированы по количеству колосков и массе зерновки, а сорт Лилек – по количеству зерновок и массе зерновки. Эти три сорта характеризуются также высокими показателями МИП и селекционных индексов: сорт Золотая волна имеет максимальное значение МИП по длине побега и мексиканскому селекционному индексу; сорт Лилек – близкое к максимальному значению МИП по количеству зерновок, по длине колосу; сорт Николаша – максимальные значения мексиканского, канадского и индекса линейной плотности колоса и близкое к максимальному МИП по количеству зерновок.

Заключение

Анализ динамики значений селекционных индексов – мексиканского, канадского и индекса линейной плотности колоса – каждого из сортов показал, что наименее благоприятные погодные условия сложились в 2021 г.: анализируемые показатели были минимальными у большинства из изученных сортов. Исключение составил сорт, у которого за весь период исследования были неизменными значения мексиканского индекса (Саратовская 40); в условиях 2021 и 2023 гг. имели одинаковое (минимальное для сорта в период исследования) значение индекс ЛПК (сорт Елизаветинская) и Мх индекс (Людмила, Елизаветинская, Ник, Аннушка) в условиях 2020 и 2021 гг. имели одинаковое (минимальное) значение К_i индекс (Золотая волна).

На основе данных структурного анализа элементов продуктивности колоса определены морфогенетические индексы продуктивности. Выявлены сорта, обладающие высокими значениями МИП по каждому элементу продуктивности на протяжении всего периода исследования: по количеству колосков (Саратовская 40, Аннушка, Крассар, Лилек, Николаша, Луч 25); по количеству зерновок (Саратовская 40, Аннушка, Лилек); по массе зерновок (Саратовская золо-

тистая, Валентина, Золотая волна, Аннушка, Лилек, Николаша); по длине побега (все сорта за исключением Саратовская 40, Саратовская 59, Саратовская золотистая, Валентина, Аннушка); по длине колоса (Саратовская 57, Людмила, Валентина, Крассар, Лилек, Николаша, Луч 25). Установлено, что сортом с наиболее высокими значениями по всем элементам МИП на протяжении трех лет исследований (2020, 2021 и 2023 гг.) характеризуется сорт Лилек. Сорт Николаша обладает наибольшими значениями по всем показателям, за исключением МИП по количеству зерновок, и характеризуется постоянными показателями МИП на протяжении трех лет вегетации по массе зерновки (4.3–4.4). При этом сорт Елизаветинская отличается наименьшими значениями МИП по количеству зерновок по всем периодам исследования.

Выявлены сорта, которые в условиях 2020, 2021, 2023 гг. характеризовались сбалансированным типом морфогенетических систем. В условиях 2020 г. это сорт Луч 25; в 2021 г. – сорта Николаша и Золотая волна; в 2023 г. сбалансированных сортов по основным элементам продуктивности колоса – числу колосков, числу зерновок и их массе – не обнаружено, выявлены сбалансированные сорта по двум элементам продуктивности – сорта Николаша, Золотая волна (являются сбалансированными по количеству колосков и массе зерновки) и сорт Лилек (сбалансирован по количеству зерновок и массе зерновки).

Полученные сведения могут быть использованы в селекционной работе для определения характеристики сорта, мониторинга состояния растений и целенаправленного воздействия на формирование определенных компонентов структуры урожайности.

Список литературы

1. Беленков А. И., Зеленёв А. В., Амантаев Б. О. Приёмы биологизации в севооборотах Нижнего Поволжья // Земледелие. 2014. № 1. С. 23–26.
2. Драгавцев В. А. Эколого-генетическая организация количественных признаков растений и теория селекционных индексов // Экологическая генетика культурных растений : сб. докладов на школе молодых ученых по экологической генетике. Краснодар : ВНИИ риса, 2012. С. 31–50.
3. Плиско Л. Г., Пакуль В. Н. Оценка селекционных линий яровой мягкой пшеницы по селекционным индексам // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. № 12, ч. 3 (66). С. 127–130.



4. Степанов С. А., Сигнаевский В. Д., Касаткин М. Ю., Ивлева М. В. Формирование элементов продуктивности колоса яровой мягкой пшеницы // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 1. С. 65–70.
5. Гребенкина А. А., Коробко В. В. Морфогенетический индекс продуктивности некоторых сортов твердой пшеницы саратовской селекции // Живые системы-2023 : сб. науч. ст. Саратов : СГУ имени Н. Г. Чернышевского, 2023. С. 34–37.
6. Куперман Ф. М., Ремесло В. Н., Сабардин Н. А. Влияние продолжительности этапов органогенеза на формирование потенциальной и реальной продуктивностей сортов яровой пшеницы // Селекция, семеноводство и сорт, агротехника зерновых культур : сб. науч. ст. М. : Колос, 1985. С. 32–42.
- In: *Ecological Genetics of Cultural Plants: Collection of Reports on School of Young Scientists on Ecological Genetics*. Krasnodar, All-Russian Research Institute of rice, 2012, pp. 31–50 (in Russian).
3. Plisko L. G., Pakul V. N. Assessment of breeding lines of spring soft wheat by breeding indices. *International Scientific Research Journal*, 2017, no. 12, part 3 (66), pp. 127–130 (in Russian).
4. Stepanov S. A., Signaevsky V. D., Kasatkin M. Yu., Ivleva M. V. Formation of productivity elements of an ear of spring soft wheat. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2013, vol. 13, iss. 1, pp. 65–70 (in Russian).
5. Grebenkina A. A., Korobko V. V. Morphogenetic index of productivity of some varieties of durum wheat of Saratov selection. In: *Live Systems-2023: Collection of scientific articles*. Saratov, Saratov State University Publ., 2023, pp. 34–37 (in Russian).
6. Kuperman F. M., Remeslo V. N., Sabadin N. A. The effect of the duration of the stages of organogenesis on the formation of potential and real productivity of spring wheat varieties. In: *Breeding, Seed Production and Varieties, Agricultural Technology of Grain Crops: Collection of Scientific Articles*. Moscow, Kolos, 1985, pp. 32–42 (in Russian).

References

Поступила в редакцию: 29.04.2024; одобрена после рецензирования 08.05.2024; принята к публикации 10.06.2024; опубликована 30.09.2024
The article was submitted 29.04.2024; approved after reviewing 08.05.2024; accepted for publication 10.06.2024; published 30.09.2024



ЭКОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 328–333

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 328–333

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-328-333>

EDN: WXNEKL

Article

The role of unequilibrium dynamics of the number and genetic structure of populations in interspecific interactions of the russet (*Spermophilus major* Pall.) and the speckled (*Spermophilus suslicus* Güld.) ground squirrels in a wide zone of sympatry

N. A. Kartavov , O. V. Chernyshova, S. S. Zaks, S. V. Titov

Penza State University, 40 Krasnaya St., Penza 440026, Russia

Nikita A. Kartavov, nikitakartavov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9480-7523>

Olga V. Chernyshova, oliarabbit@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-8287-9221>

Svetlana S. Zaks, s.s.zaks@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0000-7305-5916>

Sergey V. Titov, svtitov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9634-1157>

Abstract. The dynamics of the number and genetic structure of populations is one of the leading factors determining the success of the existence of populations in time and space. Based on observations (changes in numbers) and molecular genetic analysis data (*CR* and *cyt b*), the dynamics of the demographic and genetic structure of the populations of russet (*Spermophilus major* Pall.) and speckled (*S. suslicus* Güld.) ground squirrels in the sympatry zone were studied. A similar cyclical nature of the temporal dynamics of the genetic structure of populations in both sympatric species is shown. In the russet ground squirrel, a more ecologically plastic species and prone to migratory activity, population genetic processes occur on a large scale. The explosive demographic situation associated with the passage of populations through the “bottleneck” state is one of the factors leading to interspecific hybridization.

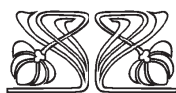
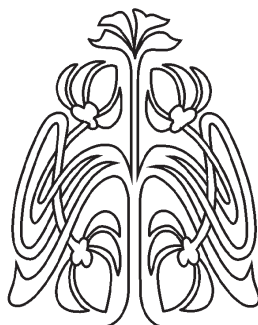
Key words: population dynamics, russet ground squirrel, speckled ground squirrel, hybridization

Acknowledgements. The study was supported by Russian Science Foundation project No. 22-24-00108, <https://rscf.ru/project/22-24-00108/>.

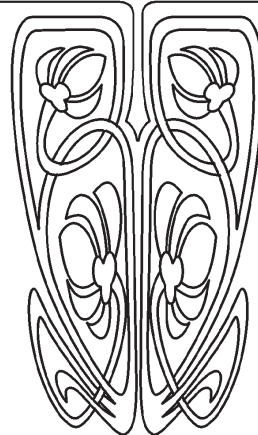
For citation: Kartavov N. A., Chernyshova O. V., Zaks S. S., Titov S. V. The role of unequilibrium dynamics of the number and genetic structure of populations in interspecific interactions of the russet (*Spermophilus major* Pall.) and the speckled (*Spermophilus suslicus* Güld.) ground squirrels in a wide zone of sympatry. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 328–333 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-328-333>, EDN: WXNEKL

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

© Kartavov N. A., Chernyshova O. V., Zaks S. S., Titov S. V., 2024



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Научная статья
УДК 591.158.1

Роль неравновесной динамики численности и генетической структуры популяций в межвидовых взаимодействиях большого (*Spermophilus major* Pall.) и крапчатого (*Spermophilus sulicus* Güld.) сусликов в широкой зоне симпатрии

Н. А. Картавов ✉, **О. В. Чернышова**, **С. С. Закс**, **С. В. Титов**

Пензенский государственный университет, Россия, 440026, г. Пенза, ул. Красная, д. 40

Картавов Никита Александрович, аспирант кафедры «Зоология и экология», nikitakartavov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9480-7523>

Чернышова Ольга Валерьевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры «Зоология и экология», oliarabbit@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-8287-9221>

Закс Светлана Сергеевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры «Зоология и экология», s.s.zaks@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0000-7305-5916>

Титов Сергей Витальевич, доктор биологических наук, профессор, декан факультета физико-математических и естественных наук, заведующий кафедрой "Зоология и экология", svtitov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9634-1157>

Аннотация. Динамика численности и генетической структуры популяций являются одними из ведущих факторов, определяющих успешность существования популяций во времени и пространстве. На основе наблюдений (изменения численности) и данных молекулярно-генетического анализа (*CR* и *cyt b*) изучена динамика демографической и генетической структуры популяций большого (*Spermophilus major* Pall.) и крапчатого (*S. suslicus* Güld.) сусликов в зоне симпатрии. Показана схожая цикличность временной динамики генетической структуры популяций у обоих симпатрических видов. У большого суслика, как экологически более пластичного вида и склонного к миграционной активности, популяционно-генетические процессы происходят в больших масштабах. Взрывная демографическая ситуация, связанная с прохождением популяций состояния «бутылочного горлышка», является одним из факторов, приводящих к межвидовой гибридизации.

Ключевые слова: динамика популяции, большой суслик, крапчатый суслик, гибридизация

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-24-00108, <https://rscf.ru/project/22-24-00108/>).

Для цитирования: Kartavov N. A., Chernyshova O. V., Zaks S. S., Titov S. V. The role of unequilibrium dynamics of the number and genetic structure of populations in interspecific interactions of the russet (*Spermophilus major* Pall.) and the speckled (*Spermophilus suslicus* Güld.) ground squirrels in a wide zone of sympatry [Картавов Н. А., Чернышова О. В., Закс С. С., Титов С. В. Роль неравновесной динамики численности и генетической структуры популяций в межвидовых взаимодействиях большого (*Spermophilus major* Pall.) и крапчатого (*Spermophilus sulicus* Güld.) сусликов в широкой зоне симпатрии] // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 328–333. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-328-333>, EDN: WXNEKL

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Introduction

The dynamics of the demographic and genetic structure of populations is one of the leading factors determining the success of the existence of populations over time and the maintenance of their species specificity in conditions of a changing polymorphic profile [1, 2]. Ground squirrels, as edificatory species of steppe biogeocenoses, on the one hand, in recent decades have experienced a strong decline in numbers and associated large-scale restructuring of the structure of their habitats, on the other hand, they are a convenient model for studying population dynamics. At the same time, the ground squirrel species living in the Volga region enter into interspecific interactions at points of contact, up to successful hybridization [3, 4]. The study of ground squirrels species genetic structure of populations in time dynamics in the regions has not yet been carried out. Similar studies have not been carried

out in other parts of the range of the studied species. Only the results of studying the genetic structure of speckled ground squirrel populations are known due to the strong fragmentation of the European part of the range [5]. The purpose of the work was to study the dynamics of the genetic structure of populations of two sympatric species of ground squirrels – russet (*Spermophilus major* Pall.) and speckled (*S. suslicus* Güld.) – in the Middle Volga region using the example of two single-species colonies in the Ulyanovsk region.

Material and methods

To analyze the dynamics of the population structure of the russet and speckled ground squirrels, the results of studies of two isolated model populations of ground squirrels in different time periods of their existence were used – *S. major* (Chirikovo village, Kuzovatovsky district, Uly-



anovsk region; 2010, $n = 7$ and 2018, $n = 10$; 53.7472 N, 47.8277 E) and *S. suslicus* (Trubetchina village, Kuzovatovsky district, Ulyanovsk region; 2016, $n = 7$ and 2022, $n = 6$; 53.6429 N, 47.8695 E). To exclude the influence of environmental (biotopic, seasonal, climatic) factors on the studied populations, closely located colonies (about 11 km) were selected from known settlements of these ground squirrel species in a wide zone of sympatry.

The population dynamics in settlements was studied using the method of total trapping in a designated area. DNA was isolated from tissue samples fixed after a biopsy (a piece of the auricle or fingertips) in ethanol (96%) according to the generally accepted chloroform-phenol method [6, 7]. Manipulations with live animals and collection of biomaterial were carried out using non-invasive methods, taking into account Directive 2010/63/EU of the European Parliament and the Council of the European Union for the Protection of Animals Used for Scientific Purposes (Articles 9 and 42). Material collection methods complied with recommendations of ASAB/ABS, *Guidelines for the treatment of animals in behavioural research and teaching* [8] and were approved by the Local Ethics Committee at Penza State University (protocol No. 7 of 03.23.2023). Squirrels were captured using non-commercial homemade wire cage traps. Each caught animal was immediately removed from the trap, and its sex and age were determined. The animal was weighed, measured and marked with a microchip (Bayer AG, Leverkusen, Germany) and a black paint mark (urzol) in the form of individually recognizable patterns on the fur.

The genetic structure of populations and its dynamics over time were studied by changes in the polymorphism of two mtDNA markers – fragments of the control region (CR) and the *Cyt b* gene. Cloning of mtDNA fragments was carried out according to standard methods using primer systems specific to ground squirrels [9]. Sequencing was carried out on a sequencer ABI 3500 (Applied Biosystems) using a set of reagents BigDye® Terminator v. 3.1 Cycle Sequencing Kits during initial sample preparation in a thermal cycler SimpliAmp™ Thermal Cycler. Nucleotide sequences were read and edited using the program BioEdit 7.1.3.0 [10]. Alignment of nucleotide sequences was carried out according to the algorithm *Clustal W* in the program Mega X with mandatory manual modification [11]. To determine phylogeographic interactions, we used the maximum likelihood (ML) method in the program MEGA X [12]. Haplotype and nucleotide diversity

were studied using the program DnaSP 5.10.01 and PopArt [13, 14]. The obtained sequences of the isolated mtDNA haplotypes (CR and *Cyt b*) were placed in GeneBank NCBI (OP896081–OP896085; OP896086–OP896090). Statistical data processing was carried out in the program *Statistica for Windows 13.3* (StatSoft.® Russia, SN: AXA9081943629FAACD-A). Parametric comparison criteria were used in the analysis.

Results and Discussion

Long-term (2000–2023) tracking of the model populations of the russet and speckled ground squirrel in the sympatric zone showed that all of them are subject to more or less large-scale changes in numbers [4]. The russet ground squirrel is characterized by an 8-year cycle (2010–2018), associated with almost identical maximums of population density (10 ind/ha and 11 ind/ha, respectively) and a minimum (2015) of 1 ind/ha (Chirikovo village). The speckled ground squirrel has a less extended 6-year cycle (2016–2022), which is characterized by unequal maximums (10 ind/ha and 14 ind/ha, respectively) and minimum (2018) population density of 2 ind/ha (Trubetchina village).

To study the dynamics of the genetic structure of the populations of the russet and spotted ground squirrels, a phylogenetic analysis (ML-model) of the relationships of the identified haplotypes was carried out. In general, similar results were obtained for the two mitochondrial markers analyzed (CR, *cyt b*). To illustrate this, we present an ML tree of relations between haplotypes of the control region (CR) (Fig. 1). The dendrogram shows that specimens of the population samples of *S. major* and *S. suslicus*, characterizing the population in different years, are clustered differently. If the russet ground squirrel has a clearly expressed grouping of samples by year, then in *S. suslicus* clusters are formed with a mixture of samples from samples taken at different times.

The results of the analysis of genetic diversity and genetic differentiation of the population of ground squirrels colonies by year are presented in the table. Testing of sequences (*Tajima's D* and *Fu's Fs*) of two time samples of the russet ground squirrel population according to the degree of their differentiation indicates the action of stabilizing selection against the background of rapid population growth after the population passed through the “bottleneck” state. The analyzed temporary populations of the speckled ground squirrel are poorly differentiated

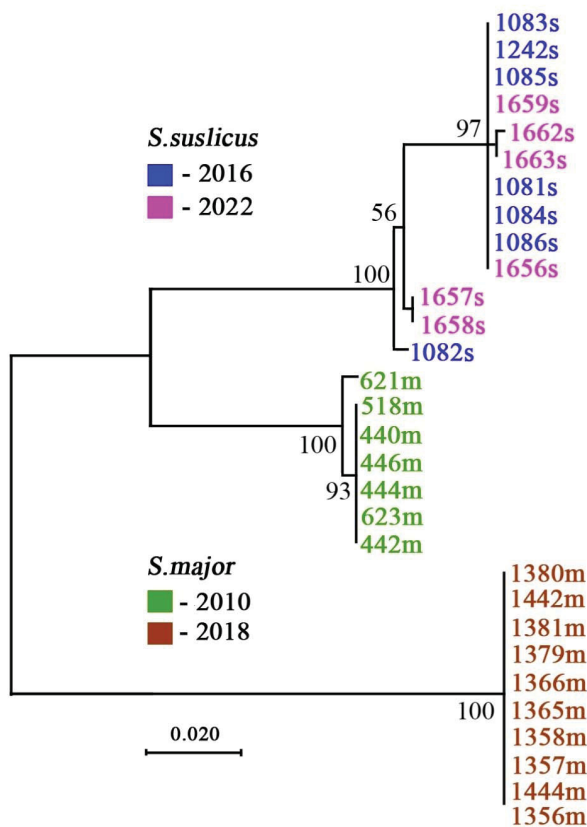


Fig. 1. Results of ML analysis (model HKY + G, BIC = 5033.41, InL = -2196.43) of nucleotide sequences ($n = 30$) of the mtDNA CR region (1036 bp), showing phylogenetic interactions between haplotypes for mtDNA characterizing model populations of a russet (Chirikovo village – Ch1, 2010; Ch2, 2018) and speckled (Trubetchina village – Tr1, 2016, Tr2, 2022) ground squirrels. The nodes of the tree show the results of bootstrap analysis (1000 replicas), the scale shows genetic distances between haplotypes (color online)

and hardly differ from each other, except for their haplotype structure. At the same time, this species has a cyclical change in population size with a low rate of restructuring of the genetic structure.

Analysis of haplotype and nucleotide diversity of mtDNA (CR) species samples gave the following results. In the russet ground squirrel sample, the haplotype diversity (Hd) was 0.5588, and 3 haplotypes were identified with a nucleotide diversity (π) of 0.0557 and an average number of nucleotide substitutions (K) 56.24. Moreover, for the 2010 sample, 2 haplotypes were identified ($n = 7$), and for the 2016 sample, only one haplotype ($n = 10$). *Tajima's D* and *Fu's Fs* tests revealed low levels of low- and high-frequency polymorphisms, indicating the action of balancing selection and stabilization of numbers after rapid growth (*Tajima's D* = 3.041, $p < 0.001$; *Fu's Fs* = 30.995, $p < 0.001$). For the speckled ground squirrel sample, significantly lower genetic indicators were obtained ($Hd = 0.5256$; $\pi = 0.0037$; $K = 3.7692$) and 4 haplotypes were identified – two each for 2016 and 2022. Tests by *Tajima's D* and *Fu's Fs* revealed that the number of identified haplotypes corresponded to the number of segregating sites, which indicates a possible genetic equilibrium of the population.

To identify the relationship between the detected mtDNA haplotypes (CR) and microevolutionary events, a median network was constructed (Fig. 2). The network is built on the basis of 148 segregating and 89 parsimony-informative sites. The nucleotide diversity (π) of the sequences included in the network was 0.4694. The coefficient of differentiation (F_{ST})

Indicators of genetic diversity (π , K , h , Hd) and differentiation (*Tajima's D* and *Fu's Fs*) populations of russet (Chirikovo village – Ch1, 2010; Ch2, 2018) and speckled (Trubetchina village – Tr1, 2016, Tr2, 2022) ground squirrels (control region, CR and *Cyt b* gene fragment)

| Pop | π | | K | | h | | Hd | | | |
|-------------------------------------|------------|-------|-------------|-------|-------------------------------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| | Dloop | Cytb | Dloop | Cytb | Dloop | Cytb | Dloop | Cytb | | |
| <i>Spermophilus major</i> | | | | | | | | | | |
| Ch1 | 0.049 | 0.047 | 49.64 | 53.82 | 5 из 8 | 0.625 | 4 out of 9 | 0.444 | 0.714 | 0.573 |
| Ch2 | 0.029 | 0.025 | 29.37 | 28.67 | 4 из 8 | 0.500 | 6 out of 9 | 0.667 | 0.423 | 0.571 |
| <i>Tajima's D</i> | 1.430 | | 3.991 | | <i>Fu's Fs</i> | | 21.865 | | 29.836 | |
| <i>p</i> | $p > 0.10$ | | $p < 0.001$ | | Strobeck's S statistic (<i>p</i>) | | $p < 0.001$ | | $p < 0.001$ | |
| <i>Spermophilus suslicus</i> | | | | | | | | | | |
| Tr1 | 0.003 | 0.003 | 3.14 | 3.90 | 2 из 5 | 0.400 | 4 out of 5 | 0.800 | 0.286 | 0.714 |
| Tr2 | 0.006 | 0.003 | 5.67 | 3.43 | 4 из 5 | 0.800 | 3 out of 5 | 0.600 | 0.867 | 0.524 |
| <i>Tajima's D</i> | 0.192 | | -1.028 | | <i>Fu's Fs</i> | | 2.040 | | 1.589 | |
| <i>p</i> | $p > 0.10$ | | $p > 0.10$ | | Strobeck's S statistic (<i>p</i>) | | $p > 0.10$ | | $p > 0.10$ | |

Note. π – nucleotide diversity, K – average number of nucleotide differences, h – number of haplotypes, Hd – haplotype diversity, *Tajima's D* – Tajima test, *Fu's Fs* – Fu test.

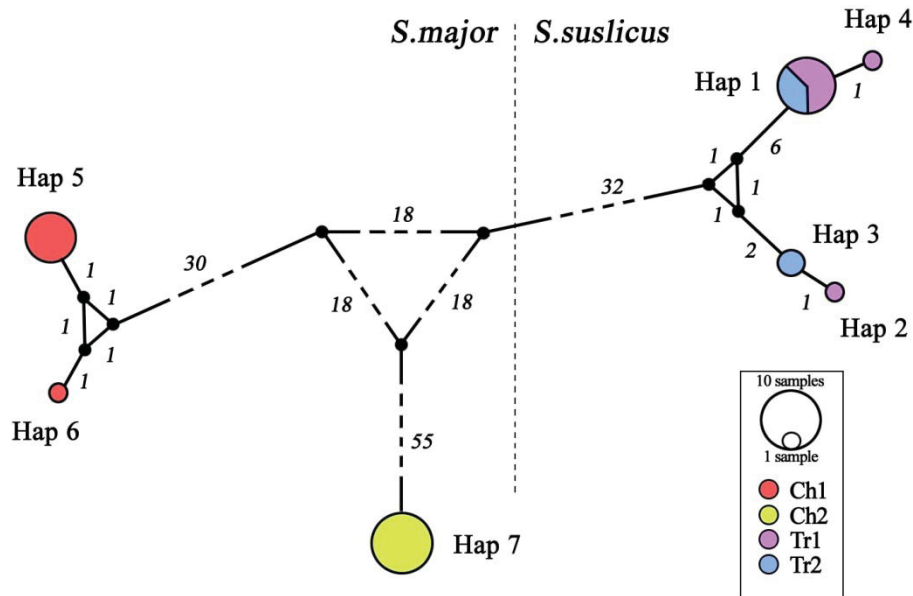


Fig. 2. Median haplotype networks constructed based on sequences of the mtDNA control region (CR, 1036 bp). The numbers next to the branches show the number of mutation events. Colors indicate samples of different species and the time period of existence of the populations of russet (Chirikovo village – Ch1, 2010; Ch2, 2018) and speckled (Trubetchina village – Tr1, 2016, Tr2, 2022) ground squirrels. The size of the circle is proportional to the number of individuals, and the shares are proportional to the sampling frequencies per haplotype (color online)

was equal to 0.998 ($p < 0.0010$), and the Tajima test revealed low levels of low- and high-frequency polymorphisms, i.e. unbalanced ratio of frequencies of mtDNA haplotypes, which indicates a decrease in the number of colonies and population size, as well as the simultaneous or alternative action of balancing selection (*Tajima's D* = 3.312, $p < 0.001$).

The results of the median analysis confirm the data obtained from ML analysis of sequences of the mtDNA control region. However, there is a possibility that the obtained genetic indicators are more related to the divergence of species haplogroups in the discussed median network. To level out this effect, additional analysis of species samples (*S. major* and *S. suslicus*) was carried out using the same algorithm for constructing a median network (MJN). In general, the topographically median networks of species samples correspond to two species branches of the general network (see Fig. 2). Differences were identified only in genetic indicators that describe the relationships between the detected haplotypes. The nucleotide diversity (π) of the *S. major* mtDNA sequences included in the network turned out to be higher than the total and amounted to 0.5713 with 112 segregating sites. The coefficient of differentiation (F_{ST}) was the same – 0.998 ($p < 0.0010$), and the *Tajima's D* indicator was almost equal to the indicator obtained from the analysis of the two-species

sample (3.312, $p < 0.0001$). In contrast, the genetic parameters of the *S. suslicus* sample had lower values. Nucleotide diversity (π) was only 0.3373 with 13 segregating and 10 parsimony-informative sites. The coefficient of differentiation (F_{ST}) had a very low value and was unreliable (0.0305, $p = 0.3550$). The unreliable ($p = 4182$) but close to “0” value of the *Tajima's D* indicator (0.192) indicates that the number of identified haplotypes corresponds to the number of segregating sites, i.e. the expected and observed frequencies of haplotypes correspond to each other, and indicates a possible genetic balance of the population and the absence of signs of selection.

The results of genetic analysis of species samples revealed both similar and specific features of population dynamics for the studied ground squirrel species. Both species show dynamic changes in population structures. The scope and period of cyclicity are greater in *S. major*. At the same time, based on the values of the *Tajima's D* test and qualitative changes in the haplotype structure in samples from different times, it is obvious that the factors leading to population changes in the studied species are different. If for the russet ground squirrel such a factor is migratory activity, then for *S. suslicus* this factor is not of particular importance and is replaced by the direct dynamics of restoration of the number of genetic lines preserved after the depression.



Thus, a similar nature of the temporal dynamics of the genetic structure of populations in both sympatric species is noted. At the same time, in the russet ground squirrel, as the most ecologically plastic species and prone to migratory activity, population genetic processes occur on a large scale. As our studies have shown, it is precisely in those points of the range where there is an explosive demographic situation associated with the passage of populations through the “bottleneck” state and restoration of numbers, including as a result of migration, in the presence of a sympatric species, and cases of inter-specific hybridization are recorded [4].

References

1. Altukhov Yu. P. *Genetic processes in populations*. Moscow, Akademkniga, 2003. 431 p. (in Russian).
2. Hanski I. Habitat connectivity, habitat continuity, and metapopulations in dynamic landscapes. *Environmental Sciences. Oikos*, 1999, November, pp. 209–219. <https://doi.org/10.2307/35467>
3. Titov S. V., Kuzmin A. A., Naumov R. V. *Dynamics of habitats and the current state of settlements of terrestrial squirrels in the right bank regions of the Volga region*. Penza, PSU Publishing House, 2015. 124 p. (in Russian).
4. Titov S. V., Kuzmin A. A., Chernyshova O. V., Kartavov N. A., Simakov M. D. Spatio-temporal and genetic features for a hybrid zone structure arisen over a broad sympatric zone of russet (*Spermophilus major* Pallas, 1778) and speckled (*Spermophilus suslicus* Gldenstaedt, 1770) ground squirrels. *Biology Bulletin*, 2023, vol. 50, no. 3, pp. 400–415. <https://doi.org/10.1134/S106235902260324X>
5. Biedrzycka A., Radwan J. Population fragmentation and major histocompatibility complex variation in the spotted suslik *Spermophilus suslicu*. *Molecular Ecology*, 2008, vol. 17, pp. 4801–4811. <https://doi.org/10.1111/j.1365-294X.2008.03955.x>
6. Arrigi F. E., Bergendahl G., Mandel M. Isolation and characterization of DNA from fixed cells and tissues. *Exp. Cell. Res.*, 1968, no. 50, pp. 47–53.
7. Sambrook J., Fritsch E. F., Maniatis T. *Molecular cloning: A laboratory manual*. New York, Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1989. URL: www.cshlpress.com
8. Buchanan K., Burt de Perera T., Carere C., Carter T., Hailey A. Guidelines for the treatment of animals in behavioural research and teaching. *Anim. Behav.*, 2012, vol. 83, pp. 301–309.
9. Titov S. V. *Population and genetic mechanisms of inter-specific hybridization of mammals (using the example of the genus Spermophilus)*. Thesis. Diss. Dr. Sci. (Biol.). Moscow, 2009. 48 p. (in Russian).
10. Hall T. A. BioEdit: A user-friendly biological sequence alignment editor and analysis program for Windows 95/98/NT. *Nucleic Acids Symposium Series*, 1999, vol. 41, pp. 95–98. <https://bioedit.software.informer.com>.
11. *Algorithm Clustal W*. Available at: <http://www.ebi.ac.uk/clustalw/> (accessed March 15, 2023).
12. Kumar S., Stecher G., Li M., Knyaz C., Tamura K. MEGA X: Molecular Evolutionary Genetics Analysis across computing platforms. *Molecular Biology and Evolution*, 2018, vol. 35, pp. 1547–1549.
13. Librado P., Rozas J. DnaSP v5: A software for comprehensive analysis of DNA polymorphism data. *Bioinformatics*, 2009, vol. 25, pp. 1451–1452.
14. Leigh J. W., Bryant D., Nakagawa S. POPART: Full feature software for haplotype network construction. *Methods in Ecology and Evolution*, 2015, vol. 6, no. 9, pp. 1110–1116. <https://doi.org/10.1111/2041-210x.12410>

Поступила в редакцию: 15.12.2023; одобрена после рецензирования 09.04.2024; принята к публикации 28.04.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 15.12.2023; approved after reviewing 09.04.2024; accepted for publication 28.04.2024; published 30.09.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 334–341

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 334–341

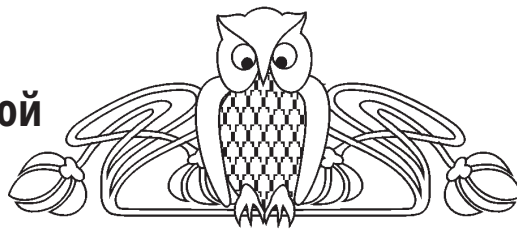
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-334-341>, EDN: ZBRCHL

Научная статья

УДК 57.044

Биотестирование меламина с использованием многокомпонентной тест-системы



М. С. Савенкова , А. Д. Демешева, Е. В. Плешакова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Савенкова Мария Сергеевна, студент кафедры биохимии и биофизики, savenkova.maria.s@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-9237-974X>

Демешева Алина Дмитриевна, студент кафедры биохимии и биофизики, alia_rosko@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-8983-4399>

Плешакова Екатерина Владимировна, доктор биологических наук, профессор кафедры биохимии и биофизики, plekat@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3836-0258>

Аннотация. В последние десятилетия вместо галогенсодержащих антипиренов стали шире использовать более безопасные антипирены, в том числе азотсодержащие соединения. Однако их экотоксичность слабо изучена. С помощью комплекса тест-организмов была оценена экотоксичность широко используемого азотного антипирена меламина в концентрациях, равных ПДК в воде (4 мг/л), 5ПДК (20 мг/л) и 10ПДК (40 мг/л). Оценка экотоксичности по дегидрогеназной активности тест-микроорганизма *Dietzia maris* AM3 показала стимулирующее воздействие меламина в концентрации, равной ПДК, концентрации 5ПДК и 10ПДК ингибировали активность дегидрогеназ на 19,3 и 10,5 %, что свидетельствовало о слабой токсичности. Токсического воздействия на протококковую водоросль *Chlorella vulgaris* Beijer не наблюдалось ни в одной из исследованных концентраций. Влияние растворов меламина на смертность ветвистоусых рачков *Daphnia magna* Straus отмечалось только при концентрации, равной 10ПДК, гибель дафний при этом составила 25 %. В ходе ряскового теста установлено ингибирующее воздействие меламина в концентрациях, равных ПДК и 5ПДК, на ростовые характеристики *Lemna minor* L., а также обнаружено значительное (на 47–52 %) снижение содержания общего хлорофилла в листочках при действии всех исследованных концентраций. Полученные новые сведения об экотоксичности меламина важны для прогнозирования острого и хронического воздействия антипиренов на организмы окружающей среды, включая человека.

Ключевые слова: меламина, экотоксичность, *Dietzia maris* AM3, *Chlorella vulgaris* Beijer, *Daphnia magna* Straus, *Lemna minor* L.

Для цитирования: Савенкова М. С., Демешева А. Д., Плешакова Е. В. Биотестирование меламина с использованием многокомпонентной тест-системы // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 334–341. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-334-341>, EDN: ZBRCHL

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Bioretesting of melamine using a multi-component test system

М. С. Savenkova , А. Д. Demysheva, Е. В. Pleshakova

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Maria S. Savenkova, savenkova.maria.s@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-9237-974X>

Alina D. Demysheva, alia_rosko@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-8983-4399>

Ekaterina V. Pleshakova, plekat@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3836-0258>

Abstract. In recent decades, halogen-containing flame retardants have been gradually replaced by safer flame retardants, including nitrogen-containing compounds. However, their ecotoxicity is poorly studied. The ecotoxicity of melamine, a widely used nitrogen flame retardant, at concentrations equal to MPC in water (4 mg/L), 5 MPC (20 mg/L) and 10 MPC (40 mg/L) was assessed in this study using a complex of test organisms. The assessment of ecotoxicity using the dehydrogenase activity of *Dietzia maris* AM3 as a test microorganism revealed a stimulating effect of melamine at a concentration equivalent to the MPC; concentrations of 5 and 10 MPC inhibited the activity of dehydrogenases by 19.3% and 10.5%, respectively, indicating low toxicity. No toxic effects were observed on protococcal algae *Chlorella vulgaris* Beijer at any of the tested concentrations. The effect of melamine solutions on the mortality of crustaceans *Daphnia magna* Straus was noted only at a concentration of



10 MPC, and the mortality rate was 25%. *Lemna* growth inhibition test showed that melamine at concentrations equal to the MPC and 5 MPC had an inhibitory effect on the growth of *Lemna minor* L. It also caused a significant decrease (by 47–52%) in the total chlorophyll content in fronds when exposed to all studied concentrations of melamine.

Keywords: melamine, ecotoxicity, *Dietzia maris* AM3, *Chlorella vulgaris* Beijer, *Daphnia magna* Straus, *Lemna minor* L.

For citation: Savenkova M. S., Demysheva A. D., Pleshakova E. V. Biotesting of melamine using a multi-component test system. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 334–341 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-334-341>, EDN: ZBRCHL

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Применение антипиренов является наиболее распространённым и результативным способом снижения горючести пластмассовых и других полимерных материалов. В настоящее время наблюдается тенденция к переходу от использования галогенсодержащих, в частности бромированных антипиренов, к безгалогеновым антипиренам (halogen-free flame retardants), что обусловлено их более высокой экологической безопасностью [1]. Меламин (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин) – это азотсодержащий органический антипирен, который наиболее часто используется в нейлонах, полиолефинах, пенополиуретанах, огнестойких красках, текстиле и обоях. Он применяется также в производстве ламинированных панелей, лакокрасочных покрытий, адгезивов, в качестве абразивного чистящего средства. Из меламина формальдегидных смол изготавливают посуду. Также он наряду с другими представителями семейства триазинов ранее рассматривался в качестве удобрения в связи высоким содержанием азота.

Минерализация меламина с образованием легкодоступных форм азота осуществляется преимущественно микроорганизмами, однако исследования показали, что разложение в почве не всегда происходит полностью, даже при инокулировании штаммами-деструкторами триазинов, в результате чего происходит накопление триазинов [2]. Данные относительно стойкости меламина в почве неоднозначны. Показано, что период его полураспада составляет от 46 до 211 дней при 20°C в зависимости от типа почвы, и, соответственно, данный антипирен может рассматриваться как нестойкий или очень стойкий [3]. В воде период его полураспада составляет 39 дней [4]. Биodeградация меламина происходит путём последовательного гидролитического дезаминирования аминок групп, присоединённых к ароматическому кольцу, с образованием аммиака, аммиакида и циануро-

вой кислоты и с последующим расщеплением кольца [5, 6]. Биodeградация приводит к выделению аммония, который может накапливаться в среде [7].

Данные исследований говорят о широком присутствии меламина в окружающей среде, где он содержится преимущественно в воде [8, 9]. Основной вклад в содержание меламина в поверхностных водах вносит промышленность. ПДК меламина в воде составляет 4 мг/л, признак вредности – санитарно-токсикологический, класс опасности – 2 (высокоопасные вещества) [10].

Меламин не метаболизируется в организме, не проявляет генотоксичности и канцерогенных свойств. Однако при длительном употреблении оказывает нефротоксическое и гепатотоксическое действие. Определено, что высокие дозы меламина приводят у млекопитающих к образованию нерастворимых кристаллов в мочевыделительной системе и почечной недостаточности [11], особенно в присутствии циануровой кислоты. Показано влияние меламина на проапоптотические пути и выработку активных форм кислорода (АФК) [12, 13]. В то же время экотоксичность меламина изучена недостаточно [3]. Актуально всестороннее исследование токсичности меламина, как крайне распространённой добавки к различным материалам, особенно его экотоксичности, воздействия на водные и почвенные организмы.

Цель настоящих исследований состояла в комплексной оценке токсичности меламина в водных растворах при концентрациях, равных ПДК (4 мг/л), 5ПДК (20 мг/л) и 10ПДК (40 мг/л), в сравнении с контролем. Был использован следующий комплекс тест-организмов, включающий представителей различных таксономических и трофических групп: типичный почвенный микроорганизм *Dietzia maris* AM3, зелёная протокочковая водоросль *Chlorella vulgaris* Beijer, ветвистоусые рачки *Daphnia magna* Straus и водное растение *Lemna minor* L. (ряска малая). Все варианты были изучены минимум в трёх повторностях.



Материалы и методы

Для исследования был взят химически чистый кристаллический меламина (Торговый дом «Воткинский завод теплоизоляционных материалов», Россия).

Определение экотоксичности меламина с использованием широко распространённого почвенного микроорганизма *Dietzia maris* AM3 основано на определении активности ферментов дегидрогеназ. Методика описана в работе [14]. Поскольку дегидрогеназы высокочувствительны к действию различных токсикантов, отклонение их активности от контрольного значения может служить в качестве показателя токсичности. Микробный штамм *D. maris* AM3 культивировали в виде изолированных колоний в течение 3 сут. на ГРМ-агаре для последующего приготовления в стерильном физиологическом растворе суспензии тест-культуры с мутностью 0,7 ед. по Мак-Фарланду. Затем осуществляли инкубацию микроорганизма в присутствии 2,3,5-трифенилтетразолийхлорида (2,3,5-ТТХ) в течение 6 сут. в стационарных условиях при $t = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$ в смеси растворов следующего состава: 1,2 мл 1/15 М Na_2HPO_4 ; 0,5 мл 0,1 М глюкозы; 0,1 мл 0,1 М MgSO_4 ; 0,2 мл 0,5 % 2,3,5-ТТХ; 1 мл микробной суспензии *D. maris* AM3 и 1 мл водного раствора меламина с конечными концентрациями, равными 4, 20 и 40 мг/мл. Об активности дегидрогеназ судили по концентрации в среде культивирования 2,3,5-трифенилформазана (2,3,5-ТФФ) – окрашенного продукта восстановления 2,3,5-ТТХ. Экстрагирование 2,3,5-ТФФ из смеси проводили ацетоном, экстракт колориметрировали при $\lambda = 440\text{ нм}$. Количество образованного тест-микроорганизмом 2,3,5-ТФФ в мг/мл рассчитывали по калибровочной кривой, и по отклонению этого показателя от контрольного оценивали токсичность растворов меламина. При разнице показателей до 10% раствор антипирена считали не токсичным, разница в 10–30% указывала на слабую токсичность раствора, от 30 до 50% – на среднюю степень, а выше 50 % – на высокую степень токсичности раствора антипирена.

Планктонные водоросли являются чувствительными индикаторами токсического воздействия различных веществ, поступающих в воду. Определение экотоксичности с помощью *Chlorella vulgaris* Beijer проводилось в соответствии со стандартизированной методикой [15], которая основана на регистрации различий в

величине оптической плотности тест-культуры водоросли при $\lambda = 565,5\text{ нм}$ после 22 ч культивирования в присутствии исследуемого вещества и в контрольных растворах. Для проведения тестирования была взята культура в экспоненциальной фазе роста, доведённая до необходимого значения оптической плотности 2%-ной средой Тамия. Предварительно был проведён контроль на чувствительность культуры к модельному токсиканту – бихромату калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Культивирование осуществлялось в многокуветном культиваторе водорослей КВМ-05. Токсичными считались растворы, вызывающие снижение на 20% и более или увеличение на 30% и более величины оптической плотности тест-культуры водоросли по сравнению с контролем.

Исследования с использованием *Daphnia magna* Straus осуществлялись в соответствии с методикой [16], основанной на определении гибели дафний, регистрируемой по иммобилизации в течение 15 с, в остром 72-часовом эксперименте. Для биотестирования использовали синхронизированную одновозрастную, генетически однородную культуру. Исследуемые растворы с дафниями помещали в устройства для экспонирования рачков УЭР-03. При смертности дафний ниже 10 % считалось, что тестируемые растворы меламина не оказывают острого токсического действия; значение смертности, превышающее 50 %, свидетельствует об остром токсическом действии.

Биотестирование с помощью водного растения ряска малой (*Lemna minor* L.) осуществлялось по методике, изложенной в [17] и адаптированной на кафедре биохимии и биофизики СГУ имени Н. Г. Чернышевского. Для каждой исследуемой концентрации меламина было взято по 5 экземпляров для каждой из трёх повторностей. Выбирали только зелёные, здоровые растения с 3 дочерними листочками и приблизительно одинаковых размеров.

В ходе эксперимента на 2-, 4- и 7-е сут. фиксировались морфометрические и ростовые характеристики: число растений (колоний), листочков (суммарный прирост ряски) и корней, размер листочков и корней, также отмечали общее состояние растений, изменение окраски листочков, сравнивая растения в опыте с контрольными растениями. Через 7 сут. проводили исследование суммарного содержания хлорофиллов *a* и *b* спектрофотометрически по величине поглощения спиртового экстракта при 665 нм. Содержание хлорофиллов рассчитывали по формуле (1):



Хлорофиллы, мг/г = $(D_{665} \times 0,085 \times 5) / 0,51 \times a$, (1)
 где D_{665} – величина поглощения исследуемого раствора при 665 нм; 0,085 – количество хлорофилла в стандартном растворе, мг/мл; 5 – объём экстракта, мл; 0,51 – величина поглощения стандартного раствора хлорофилла; a – навеска листьев, г.

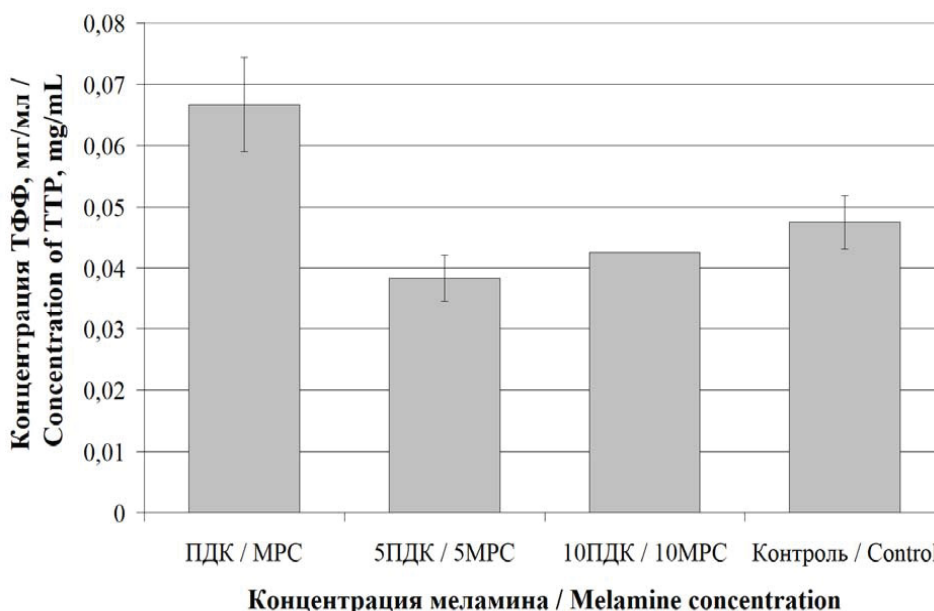
Для всех полученных данных вычисляли средние значения, для сравнения которых использовали показатели стандартного отклонения и наименьшей существенной разницы. Статистическую обработку результатов проводили при $p \leq 0,05$ с помощью программного обеспечения Microsoft Excel 2010. Корреляционный анализ осуществляли с использованием программы STATISTICA 7 (TIBCO Software Inc. 2017, Statsoft Russia).

Результаты и их обсуждение

Было установлено, что по сравнению с контролем меламина в концентрации, равной ПДК, оказал стимулирующее воздействие на активность дегидрогеназ *D. maris* AM3, которая была на 40,4% выше, чем в контрольном варианте (рисунок). Меламина содержит 67% азота (по массе). Известно, что некоторые почвенные микроорганизмы способны использовать его в качестве источника азота [18]. Вероятно,

увеличение ферментативной активности тест-микроорганизма связано с этим явлением. Полученные результаты согласуются с известными данными о положительном влиянии органических и неорганических источников азота на скорость роста и накопление биомассы актинобактерий. При более высоких концентрациях меламина, равных 5 и 10ПДК, разница в активности дегидрогеназ по сравнению с контролем составила 19,3 и 10,5%, что уже указывало на слабую токсичность.

В настоящих исследованиях продемонстрировано, что растворы меламина с концентрациями 1–40 мг/л не оказывали токсического действия на хлореллу. При тестировании с помощью *C. vulgaris* Beijer меламина в концентрациях ПДК, 5ПДК и 10ПДК дозозависимо стимулировал рост клеток хлореллы. Отклонения от контроля составили 5,32, 14,9 и 21,4% соответственно. Увеличение биомассы водоросли при культивировании в присутствии меламина, вероятно, также связано с ассимиляцией различных форм азота из растворов. Результаты согласуются с исследованием токсичности меламина для водоросли *Scenedesmus obliquus* [19], где наблюдался положительный эффект на рост *S. obliquus* при концентрациях до 200 мг/л и увеличение содержания фотосинтетических пигментов при концентрациях до 50 мг/л.



Концентрации 2,3,5-ТФФ, образованного дегидрогеназами *D. maris* AM3, при оценке токсичности растворов меламина в разных концентрациях

Figure. Concentrations of 2,3,5-TTP formed by *D. maris* AM3 dehydrogenases in assessing the toxicity of melamine solutions at different concentrations



Нами не было выявлено острого токсического действия растворов меламина с концентрациями, равными ПДК и 5ПДК, на *D. magna* Straus в 72-часовом эксперименте. При концентрации меламина, равной 10ПДК, гибель дафний составила 25 %, что указывало на слабую токсичность.

Результаты биотестирования с использованием *L. minor* L. представлены в таблице. Через

2 сут. культивирования во всех исследованных вариантах отсутствовали достоверные отличия числа листецов от контроля, через 4 сут. наблюдалось снижение суммарного прироста ряски по сравнению с контролем под воздействием меламина во всех вариантах эксперимента, через 7 сут. – при действии растворов меламина в концентрациях, равных ПДК и 5ПДК.

Результаты биотестирования с помощью *Lemna minor* L.
Results of biotesting using *Lemna minor* L.

| Показатель / Parameter | Экспозиция, сут. / Exposure periods, days | Тестируемая концентрация / Tested concentration | | | |
|---|---|---|-----------|-------------|---------------|
| | | Контроль / Control | ПДК / MPC | 5ПДК / 5MPC | 10ПДК / 10MPC |
| Общее число листецов / Total number of fronds | 0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| | 2 | 17,3±3,2 | 16,3±0,6 | 16,7±1,5 | 19,0±1,7 |
| | 4 | 26,3±3,1 | 17,7±1,1 | 20,7±2,1 | 23,7±0,6 |
| | 7 | 34,3±3,5 | 24,0±3,6 | 25,7±3,8 | 40,0±3,6 |
| Число растений (колоний) / Number of colonies | 0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| | 2 | 5,3±0,6 | 7,0±1,0 | 5,0±0,0 | 5,0±0,0 |
| | 4 | 6,0±1,0 | 7,3±1,5 | 5,3±0,6 | 5,7±0,6 |
| | 7 | 12,3±2,5 | 8,3±1,3 | 6,3±0,6 | 13,0±1,7 |
| Число корней / Number of roots | 0 | 5,7±0,6 | 6,0±1,0 | 6,3±1,5 | 7,3±0,6 |
| | 2 | 7,0±1,0 | 4,3±0,6 | 8,0±2,6 | 8,0±1,0 |
| | 4 | 11,3±0,6 | 6,0±1,0 | 10,3±2,5 | 13,7±0,6 |
| | 7 | 20,7±3,3 | 11,3±2,1 | 16,0±3,4 | 29,7±3,8 |
| Содержание хлорофилла, мг/г / Chlorophyll content, mg/g | | 29,240 | 13,981 | 15,485 | 15,434 |

При этих концентрациях меламина в среде культивирования число корней ряски также было снижено. Меламин в концентрации, равной ПДК, ингибировал развитие корней ряски малой на всём протяжении эксперимента, меламин в концентрации, равной 5ПДК, оказывал ингибирующее воздействие в сравнении с контролем через 4 и 7 сут. На число колоний листецов *L. minor* L. меламин в концентрации, равной ПДК, через 2 сут. оказывал стимулирующее действие, через 4 сут. достоверных отличий от контроля не наблюдалось, через 7 сут. проявлялось ингибирующее воздействие на число колоний. Меламин не влиял на число растений в концентрации, равной 5ПДК, через 2 сут. эксперимента, а в концентрации, равной 10ПДК, через 2 и 4 сут. Через 4 и 7 сут. культивирования меламин в концентрации, равной 5ПДК, воздей-

ствовал отрицательно, в концентрации, равной 10ПДК, оказывал стимулирующее действие на число колоний листецов через 7 сут.

В целом, через 7 сут. культивирования ряски малой наблюдалась сходная картина по таким признакам, как: число листецов, колоний и корней: меламин в концентрациях, равных ПДК и 5ПДК, оказывал ингибирующее действие, а в концентрации равной 10ПДК – слабое стимулирующее.

Содержание фотосинтетических пигментов служит чувствительным маркером нарушений метаболизма растительной клетки в целом [19]. Нами установлено, что меламин во всех исследованных концентрациях вызывал значительное снижение (на 47–52%) содержания хлорофилла в листецах *L. minor* L. через 7 сут. культивирования (см. таблицу). Предположительно, полу-



ченные результаты связаны с компенсацией токсического воздействия на прирост ряски повышением содержания азота в среде по мере минерализации меламина к 7-м сут. Данный эффект выражен для наиболее высокой исследованной концентрации – 10ПДК. При этом такой физиологический параметр, как содержание фотосинтетических пигментов, оказался более чувствительным к воздействию меламина, однако в исследуемом диапазоне концентраций не выражена его зависимость от концентрации. Возможно, она может быть обнаружена при исследовании концентраций ниже ПДК. Также можно отметить, что фотосинтетический аппарат высшего растения ряски малой оказался более восприимчив к воздействию меламина, чем у микроводоросли *S. obliquus* [19].

Заключение

Результаты, полученные с помощью многокомпонентной тест-системы, показали различия в чувствительности тест-организмов к воздействию меламина и способствовали получению интегральной экологически значимой оценки токсичности. Наиболее чувствительным тест-объектом оказалось водное растение *Lemna minor* L., в особенности содержание хлорофилла в листьях. Полученные данные указывают на слабую экотоксичность меламина и соответствующую его санитарно-токсикологическим показателям вредности, разработанным на основании данных о токсичности для млекопитающих [20]. Новые сведения об экотоксичности меламина необходимы для прогнозирования острого и хронического воздействия антипиренов на организмы окружающей среды, включая человека.

Список литературы

- Advances in fire retardant materials / eds. A. R. Horrocks, D. Price. Cambridge : Woodhead Publishing, 2008. 616 p. <https://doi.org/10.1533/9781845694701>
- Shi D., Shrestha R. K., Obaid H., Elsayed N. S., Zhong S., Hashim, M. H., Cheng Y., Xie D., Ni C., Ni J. Valorization of nitrogen-rich melamine as a nitrogen source in the production of maize (*Zea mays* L.) // *Industrial Crops and Products*. 2023. Vol. 199. Article ID 116770. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116770>
- Smit C. E. Water quality standards for melamine. A proposal in accordance with the methodology of the Water Framework Directive. RIVM Letter report 2018-0077. The Netherlands : National Institute for Public Health and the Environment, 2018. 48 p.
- Li Z., McLachlan M. S. Comparing non-targeted chemical persistence assessed using an unspiked OECD 309 test to field measurements // *Environmental Science: Processes and Impacts*. 2020. Vol. 5. P. 1233–1242. <https://doi.org/10.1039/c9em00595a>
- El-Sayed W. S., El-Baz A. F., Othman A. M. Biodegradation of melamine formaldehyde by *Micrococcus* sp. strain MF-1 isolated from aminoplastic wastewater effluent // *International Biodeterioration and Biodegradation*. 2006. Vol. 57, № 2. P. 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.11.00>
- Dodge A. G., Wackett L. P., Sadowsky M. J. Plasmid localization and organization of melamine degradation genes in *Rhodococcus* sp. strain Mel // *Applied and Environmental Microbiology*. 2012. Vol. 78, № 5. P. 1397–1403. <https://doi.org/10.1128/aem.06468-11>
- Takagi K., Fujii K., Yamazaki K., Harada N., Iwasaki A. Biodegradation of melamine and its hydroxy derivatives by a bacterial consortium containing a novel *Nocardioideis* species // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2012. Vol. 94, № 6. P. 1647–1656. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3673-9>
- Lütjens L. H., Pawlowski S., Silvani M., Blumenstein U., Richter I. Melamine in the environment: a critical review of available information // *Environmental Sciences Europe*. 2023. Vol. 35. Article ID 2. <https://doi.org/10.1186/s12302-022-00707-y>
- Hongkai Z., Kurunthachalam K. Occurrence and distribution of melamine and its derivatives in surface water, drinking water, precipitation, wastewater, and swimming pool water // *Environmental Pollution*. 2020. Vol. 258. P. 283–297. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113743>
- СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». М. : Минюст России, 2021. 1029 с.
- Chu C. Y., Wang C. C. Toxicity of melamine: The public health concern // *Journal of Environmental Science and Health, Part C: Toxicology and Carcinogenesis*. 2013. Vol. 31, № 4. P. 342–386. <https://doi.org/10.1080/10590501.2013.844758>
- Guo C., Yuan H., He Z. Melamine causes apoptosis of rat kidney epithelial cell line (NRK-52e cells) via excessive intracellular ROS (reactive oxygen species) and the activation of p38 MAPK pathway // *Cell Biology International*. 2012. Vol. 36, № 4. P. 383–389. <https://doi.org/10.1042/cbi20110504>
- Yiu A. J., Ibeh C.-L., Roy S. K., Bandyopadhyay B. C. Melamine induces Ca²⁺-sensing receptor activation and elicits apoptosis in proximal tubular cells // *American Journal of Physiology – Cell Physiology*. 2017. Vol. 313, № 1. P. 27–41. <https://doi.org/10.1152/ajpcell.00225.2016>
- Плешакова Е. В. Разработка нового метода определения токсичности нефтезагрязнённой почвы // *Вестник СГТУ*. 2010. № 3. С. 188–193.
- ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04. Токсикологические методы контроля. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлореллы (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пре-



- сных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. М. : ФЦАО, 2014. 38 с.
16. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06. Токсикологические методы контроля. Методика измерений количества *Daphnia magna* Straus для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета. М. : ФБУ ФЦА, 2014. 39 с.
17. Цаценко Л. В., Пасхалиди В. Г. Рясковые как модельный объект в биотестировании водной и почвенной среды // Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур. 2018. Т. 4, № 176. С. 146–151.
18. Wang H., Geng C., Li J., Hu A., Yu C.-P. Characterization of a novel melamine-degrading bacterium isolated from a melamine-manufacturing factory in China // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2014. Vol. 98, № 7. P. 3287–3293. <https://doi.org/10.1007/s00253-013-5363-2>
19. He Z., Hu X., Zhang C., Yang X., Zhong Q., Guo J., Wang J., Xiong L., Liu D. Physicochemical characteristics of *Scenedesmus obliquus* with different treatments of melamine // 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. Wuhan: IEEE, 2011. P. 1–4. <https://doi.org/10.1109/icbbe.2011.5781418>
20. Печникова И. А. Сравнительная оценка токсичности и опасности симтриазинов в воде на примере производных циануровой кислоты и меламина : дис. ... канд. мед. наук. М., 2013. 140 с.
6. Dodge A. G., Wackett L. P., Sadowsky M. J. Plasmid localization and organization of melamine degradation genes in *Rhodococcus* sp. strain Mel. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012, vol. 78, no. 5, pp. 1397–1403. <https://doi.org/10.1128/aem.06468-11>
7. Takagi K., Fujii K., Yamazaki K., Harada N., Iwasaki A. Biodegradation of melamine and its hydroxy derivatives by a bacterial consortium containing a novel Nocardioidea species. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, vol. 94, no. 6, pp. 1647–1656. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3673-9>
8. Lütjens L. H., Pawlowski S., Silvani M., Blumenstein U., Richter I. Melamine in the environment: a critical review of available information. *Environmental Sciences Europe*, 2023, vol. 35, article ID 2. <https://doi.org/10.1186/s12302-022-00707-y>
9. Hongkai Z., Kurunthachalam K. Occurrence and distribution of melamine and its derivatives in surface water, drinking water, precipitation, wastewater, and swimming pool water. *Environmental Pollution*, 2020, vol. 258, pp. 283–297. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113743>
10. SanPiN 1.2.3685-21 «Gigienicheskie normativy i trebovaniia k obespecheniiu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlia cheloveka faktorov sredy obitaniia» [SanPiN 1.2.3685-21 “Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans”]. Moscow, Ministry of Justice of Russia, 2021. 1029 p. (in Russian).
11. Chu C. Y., Wang C. C. Toxicity of melamine: The public health concern. *Journal of Environmental Science and Health, Part C: Toxicology and Carcinogenesis*, 2013, vol. 31, no. 4, pp. 342–386. <https://doi.org/10.1080/10590501.2013.844758>
12. Guo C., Yuan H., He Z. Melamine causes apoptosis of rat kidney epithelial cell line (NRK-52e cells) via excessive intracellular ROS (reactive oxygen species) and the activation of p38 MAPK pathway. *Cell Biology International*, 2012, vol. 36, no. 4, pp. 383–389. <https://doi.org/10.1042/cbi20110504>
13. Yiu A. J., Ibeh C.-L., Roy S. K., Bandyopadhyay B. C. Melamine induces Ca²⁺-sensing receptor activation and elicits apoptosis in proximal tubular cells. *American Journal of Physiology – Cell Physiology*, 2017, vol. 313, no. 1, pp. 27–41. <https://doi.org/10.1152/ajpcell.00225.2016>
14. Pleshakova E. V. Development of a new method for determining the toxicity of oil-contaminated soil. *Vestnik Saratov State Technical University*, 2010, no. 3, pp. 188–193 (in Russian).
15. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04. Токсикологические методы контроля. Методика измерения оптической плотности культуры водоросли *Chlorella* (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления [Toxicological control methods. The method of measuring the optical density of *Chlorella vulgaris* Beijer algae culture for determining the tox-



- icity of drinking, fresh natural and wastewater, water extracts from soils, soils, sewage sludge, production and consumption waste]. Moscow, FTsAO, 2014. 38 p. (in Russian).
16. PND F T 14.1:2:3:4.12-06. *Toksikologicheskie metody kontrolya. Metodika izmerenii kolichestva Daphnia magna Straus dlia opredeleniia toksichnosti pit'evykh, presnykh prirodnykh i stochnykh vod, vodnykh vytyazhek iz gruntov, pochv, osadkov stochnykh vod, otkhodov proizvodstva i potrebleniia metodom priamogo scheta* [Toxicological control methods. The method of measuring the amount of *Daphnia magna* Straus for determining the toxicity of drinking, fresh natural and wastewater, water extracts from soils, soils, sewage sludge, production and consumption waste by direct counting]. Moscow, FBU FTsA, 2014. 39 p. (in Russian).
17. Tsatsenko L. V., Paskhalidi V. G. *Lemnaceae* as a model object in biotesting the aquatic and soil environment. *Maslichnye kul'tury. Nauchno-tekhnicheskii biulleten'* *Vserossiiskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta maslichnykh kul'tur*, 2018, vol. 4, no. 176, pp. 146–151 (in Russian).
18. Wang H., Gen, C., L, J., H, A., Y, C.-P. Characterization of a novel melamine-degrading bacterium isolated from a melamine-manufacturing factory in China. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, vol. 98, no 7, pp. 3287–3293. <https://doi.org/10.1007/s00253-013-5363-2>
19. He Z., Hu X., Zhang C., Yang X., Zhong Q., Guo J., Wang J., Xiong L., Liu D. Physicochemical characteristics of *Scenedesmus obliquus* with different treatments of melamine. *5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*. Wuhan, IEEE, 2011, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/icbbe.2011.5781418>
20. Pechnikova I. A. *Comparative assessment of the toxicity and danger of sim-triazines in water on the example of cyanuric acid and melamine derivatives*. Diss. Cand. Sci. (Med.). Moscow, 2013. 140 p. (in Russian).

Поступила в редакцию: 30.04.2024; одобрена после рецензирования 13.05.2024; принята к публикации 22.05.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 30.04.2024; approved after reviewing 13.05.2024; accepted for publication 22.05.2024; published 30.09.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 342–351

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 342–351

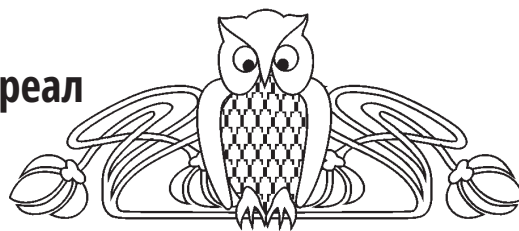
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-342-351>, EDN: ZLEAIT

Научная статья

УДК 581.9 + 582.491

Потенциальный биоклиматический ареал *Ephedra distachya* L.



Е. А. Нющенко¹✉, В. В. Соляников²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Санкт-Петербургский филиал ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии» («ГосНИОРХ» им. Л. С. Берга), Россия, 199053, г. Санкт-Петербург, ул. Набережная Макарова, д. 26

Нющенко Екатерина Александровна, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и экологии, arhipovaea@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1946-4628>

Соляников Вадим Владимирович, ведущий специалист лаборатории гидробиологии, lacrimas.777@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-3889-1237>

Аннотация. Приводятся современные данные по распространению *Ephedra distachya* L. Предпринята попытка моделирования биоклиматического ареала вида методом максимальной энтропии и сравнения полученных данных с ареалом, определенным в сводке «Флора СССР», с учетом дополнений из монографий «Флора европейской части СССР» и «География древесных растений СССР». MaxEnt-моделирование потенциального ареала *E. distachya* проводилось на основе фондов гербария Саратовского государственного университета (SARAT), базы данных GBIF и электронного атласа «Plantarium». Всего использовано 6973 точки местонахождения вида. В соответствии с полученной биоклиматической моделью, в современном климате наиболее благоприятны условия для существования вида на побережье Черного, Азовского, Мраморного, Средиземного и Каспийского морей, на территориях бывших АзССР, УССР и ГрузССР. В РФ (современной РФ) нахождение вида оптимально в Приволжском, Северо-Кавказском и Южном федеральных округах. Резкое сужение потенциального ареала наблюдается в Уральском и Центральном федеральных округах РФ, а также на территориях бывших ТурССР и КазССР. Точность модели подтверждает высокий показатель AUC (Area Under Curve), который составляет 0.933 для тренировочных данных и 0.930 для тестовых. Установлены климатические параметры, влияющие на расселение вида, в которых его существование оптимально. Наибольший вклад в построение модели после пермутации внесли изотермальность (32%), среднегодовая температура (23.1%), среднемесячная суточная амплитуда температуры (12.4%), а также максимальная температура наиболее теплого месяца (11.6%). Проведён корреляционный анализ параметров, внесших наибольший вклад после пермутации. При оценке погрешности методом *jackknife* получена переменная (среднегодовая температура), содержащая наибольшую информацию, которой нет в других переменных, исключение этой переменной ведет к ухудшению модели.

Ключевые слова: *Ephedra distachya* L., MaxEnt-моделирование, биоклиматические параметры, география растений, потенциальный ареал

Для цитирования: Нющенко Е. А., Соляников В. В. Потенциальный биоклиматический ареал *Ephedra distachya* L. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 342–351. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-342-351>, EDN: ZLEAIT

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Potential bioclimatic range of *Ephedra distachya* L.

Е. А. Nyushchenko¹✉, V. V. Solyannikov²

¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²St. Petersburg branch of All-Russian Scientific Research Institute of Fisheries and Oceanography (L. S. Berg "GosNIORKh"), 26 Naberezhnaya Makarova St., St. Petersburg 199053, Russia

Ekaterina A. Nyushchenko, arhipovaea@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1946-4628>

Vadim V. Solyannikov, lacrimas.777@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-3889-1237>

Abstract. The paper presents modern data on the distribution of *Ephedra distachya* L. an attempt was made to model the bioclimatic range of the species using the maximum entropy method and compare the obtained data with the range defined in the report «Flora of the USSR», taking into account additions from the monographs «Flora of the European Part of the USSR» and «Geography of Trees plants of the USSR». MaxEnt modeling of the potential range of *E. distachya* was carried out on the basis of the herbarium collections of Saratov State University (SARAT), the GBIF database and the Plantarium electronic atlas. A total of 6973 species location points were used. In accordance with the



obtained bioclimatic model, in the modern climate the most favorable conditions for the existence of the species are on the coasts of the Black, Azov, Marmara, Mediterranean and Caspian Seas, in the territories of the former AzSSR, Ukrainian SSR and Georgian SSR. In the RSFSR (modern Russian Federation), the species is optimally located in the Volga, North Caucasus and Southern federal districts. A sharp narrowing of the potential range is observed in the Ural and Central Federal Districts of the Russian Federation, as well as in the territories of the former TurSSR and KazSSR. The accuracy of the model is confirmed by the high AUC (Area Under Curve) score, which is 0.933 for training data and 0.930 for test data. Climatic parameters have been established that influence the distribution of the species, in which its existence is optimal. The greatest contribution to the construction of the model after permutation was made by isothermality (32%), average annual temperature (23.1%), average monthly daily temperature amplitude (12.4%), as well as the maximum temperature of the warmest month (11.6%). A correlation analysis of the parameters that made the greatest contribution after permutation was carried out. When estimating the error using the *jackknife* method, a variable (average annual temperature) was obtained that contains the most information that is not in other variables; the exclusion of this variable leads to deterioration of the model.

Keywords: *Ephedra distachya* L., MaxEnt modeling, bioclimatic parameters, plant geography, potential habitat

For citation: Nyushchenko E. A., Solyannikov V. V. Potential bioclimatic range of *Ephedra distachya* L. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 342–351 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-342-351>, EDN: ZLEAIT

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Растения являются основой наземных экосистем, и вопросы изучения их распространения в мировом масштабе весьма актуальны, особенно в отношении представителей реликтовой флоры. При этом воздействия различных климатических факторов на растительность нашей планеты ограничивают их расселение на новые территории. Однако схожие с естественными биотопами среды могут служить потенциальным биоклиматическим ареалом для многих видов. В этом случае важную роль играют гербарные коллекции и международные базы данных, которые содержат достаточно полную информацию о географическом распространении *E. distachya* [1]. Поэтому именно MaxEnt является наиболее подходящим инструментом для прогнозирования потенциального распространения редких и исчезающих видов. Этот метод имеет ряд преимуществ, так как наблюдаемые закономерности позволяют предположить, что общие свойства местообитаний в заселенном ареале аналогичным образом влияют на уровни инвазии в разных частях мира.

Эфедра двухколосковая (*Ephedra distachya* L.) представляет собой вечнозеленый кустарничек, имеющий укороченный, полудревесневший стебель и чешуевидные листья. Этот ксерофит произрастает как в лесостепных, так и в аридных зонах Евразии, отдавая предпочтения меловым отложениям, нижним поясам гор и песчаным массивам [2]. Выявление закономерностей распределения *E. distachya* с характеристиками биотопов и факторами окружающей среды весьма актуальны, так как данный вид является ксеротермическим реликтом и занесён в региональные Красные книги 11 субъектов России и ряда прилегающих к ней стран. Поэтому установление границ ареалов и выявление их особенностей имеет большое значение для охраны данного вида и понимания его биогеографии.

Цель исследования: характеристика потенциального биоклиматического ареала *E. distachya*.

Материалы и методы

В качестве эффективного алгоритма моделирования климатических условий и пространственного распространения видов был использован метод максимальной энтропии, реализуемый в программе MaxEnt [3, 4]. Данный алгоритм позволяет предсказать присутствие *E. distachya* в географическом пространстве, основываясь только на точках регистрации вида, без учета мест документированного отсутствия.

Информация о местах сбора *E. distachya* была взята из нескольких баз данных: гербария Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского (SARAT), глобальной информационной системы о биоразнообразии GBIF [5] и электронного атласа-определителя растений «Plantarium» [6]. SARAT является крупнейшим гербарием на территории Нижнего Поволжья, входит в международный Союз гербариев мира. Фонды содержат значительный материал, по предварительной оценке, около 100 тысяч листов [7]. Всего было использовано 6973 точки, из них 221 из гербария СГУ (SARAT), 6702 из GBIF, 50 из Plantarium. Все сборы саратовского гербария были проверены и в случае необходимости переопределены.

В данной работе были использованы 19 климатических переменных – это слои биоклиматической информации мировой базы WorldClim [8] по сетке географических координат с разрешением 2.5 минуты.

В этих растрах содержится информация по климатическим параметрам, которая представляет собой пространственную интерполяцию данных с метеостанций мира за период 1970–2000 гг. 19 климатических переменных и их комбинации были выбраны на основе биологической



значимости для распространения отдельных видов растений и прошли апробацию в других исследованиях [9, 10]. Используются тематические растровые слои с пространственным разрешением около 5 км². Данные предназначены для экологического и геоинформационного моделирования, находятся в свободном доступе для научных исследований и некоммерческого использования.

Для биоклиматического моделирования использовался программный пакет MaxEnt, визуализация данных и пространственный анализ результатов моделирования проводились в геоинформационной среде Diva-GIS, находящейся в свободном доступе [11]. Анализ распространения вида проводился по сводкам «Флоры СССР» [2], «Географии древесных растений СССР» [12] и «Флоре Европейской части СССР» [13] в соответствии с принятыми в них районированиями.

Для анализа был выбран порог в 10 процентов. Это значит, что 10% точек не включаются в анализ и соответствующие им местообитания расцениваются как нетипичные. Пороговое значение в нашем случае равно 0.3, то есть климатические условия территорий, окрашенных нейтральным цветом (0–0.3) будут оцениваться как неподходящие для вида и выходящие за пределы его эколого-климатической ниши.

Результаты и их обсуждение

В результате моделирования была получена карта, на которой с помощью градаций цвета обозначается вероятность нахождения вида в конкретной точке. Точность модели подтверждает высокий показатель AUC (Area Under Curve), для тренировочных данных он составляет 0.933 и для тестовых данных – 0.930.

Во «Флоре СССР» указывается следующая область распространения *E. distachya*: Средне-Днепровский, Волжско-Донской, Заволжский, Волжско-Камский, (юг) Нижне-Волжский, Причерноморский, Крым; Зап. Верхне-Тобольский, Иртышский, Алтайский, Предкавказский, Дагестанский, Западно-Кавказский, Восточно-Закавказский, Арало-Каспийский, Кара-Кумский, Прибалхашский, Джунгаро-Гарбагатский. За пределами СССР – Средиземноморский и Китайский [2].

В «Географии древесных растений СССР» добавляются Бессарабский, Южно-Закавказский и Тальшский [12]. Во «Флоре Европейской части СССР» упоминаются Молд. (Молдавская СССР) и Карп. (Львовская, Дрогобычская, Закарпатская, Ивано-Франковская и Черновицкая обл. УССР) [13].

Потенциальный ареал *E. distachya*

Во флористическом отношении точки находок *E. distachya* показывают, что вид распространен достаточно широко в Средиземноморской, Циркумбореальной (южная часть) и Ирано-Туранской (северная часть) областях Голарктического царства, характерных для рода *Ephedra* [14]. Относительно районов «Флоры СССР», где вид регистрируется, наблюдается частичное или полное отсутствие точек, что отражается на потенциальном ареале. Модель предсказала более узкий диапазон распространения в пределах уже известных границ подходящих мест обитания.

В современных климатических условиях, исходя из имеющегося набора координат (данных), модель демонстрирует, что *E. distachya* с вероятностью более 60% может встречаться на побережье Черного (включая полуостров Крым), Азовского, Средиземного, Мраморного и Каспийского морей, на территориях бывших АзССР, ГрузССР и УССР. В РФ (нынешней РФ) нахождение вида оптимально в Приволжском (Саратовская, Самарская, Оренбургская области), Северо-Кавказском (Ставропольский край, Чеченская и Дагестанская республики) и Южном (Краснодарский край, Ростовская, Воронежская, Астраханская области, республика Адыгея и Калмыкия) федеральных округах, что во многом совпадает с ареалом, указанным во «Флоре СССР» (рис. 1).

Резкое сужение ареала наблюдается в Уральском и Центральном федеральных округах РФ, а также на территориях бывших УзССР и ТурССР. Расхождение потенциального биоклиматического ареала с известным распространением вида можно объяснить неполнотой данных на портале GBIF. Кроме того, используемые биоклиматические параметры WORLDCLIM содержат данные о глобальном климате, которые не всегда можно учесть для мезо- и микрорельефа отдельных территориальных выделов. Так, *E. distachya* встречается на территории некоторых субъектов Уральского федерального округа, являясь сопутствующим видом азональной растительности меловых обнажений [15–17]. Меловые холмы представляют собой своеобразный рефугиум петрофитной флоры, с присущим ему микроклиматом и почвенными особенностями [18]. Для Центрального федерального округа ситуация аналогична. Вид узко распространен по степным холмам с карбонатным осыпями [19–20]. Отдельные популяции встречаются на балках с меловыми обнажениями [21] и в петрофитных степях [22].

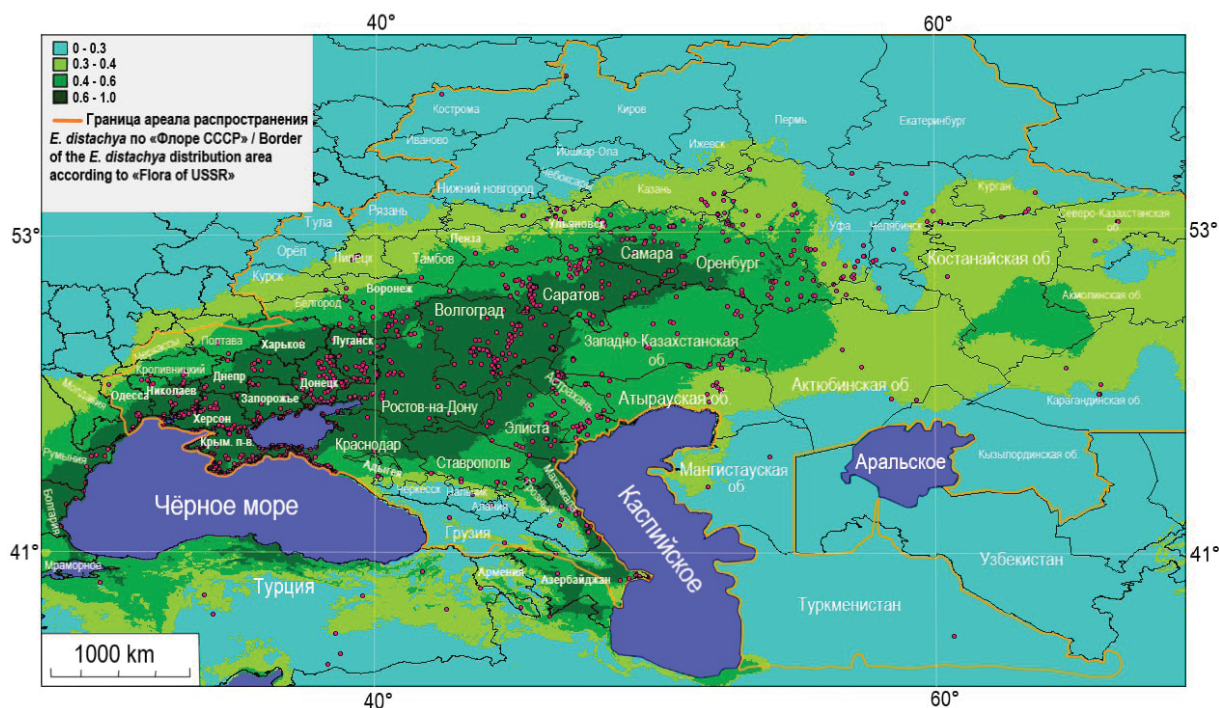


Рис. 1. Центральная часть ареала *E. distachya*, примерно совпадающая с указанным во «Флоре СССР»
 Fig. 1. The central part of the range of *E. distachya*, approximately coinciding with that indicated in the “Flora of the USSR”

Отдельное внимание обращают на себя территории Западного и Северного Казахстана с высокой вероятностью нахождения вида (30–60%), но при этом достаточно малым количеством точек его документированного присутствия. Представленный здесь потенциальный ареал практически совпадает с природно-зональным районированием Казахстана, охватывая степные и полупустынные участки страны и отсекая другие природные зоны, в частности пустыни. Для степей в большей степени соответствует градиция цвета с вероятностью 40%, для полупустынь – 30%. Данная закономерность характерна и близрасположенным к Казахстану субъектам Уральского федерального округа, где между степными зонами Оренбургской и Челябинской областей расположено «пятно» с неподходящим для вида ареалом, большая часть которого занята широколиственными лесами. По направлению на восток к Костанайской области модель выделяет небольшой анклав с потенциальным местообитанием для *E. distachya*. Данная территория расположена в зонах степей и полупустынь, охватывает следующие районы: южную границу Наурзумского и северную Джангельдинского, большую часть Амангельдинского, а также город областного подчинения Аркалык. Модель демонстрирует, что присутствие *E. distachya* на данной территории возможно с вероятностью 40%. Так, по данным гербария Костанайского государственного

педагогического института, вид отмечается для данных районов [23]. При этом в юго-западной части Джангельдинского района вероятность нахождения вида составляет 30%, что объясняется переходом степей в полупустыни. Говоря о Костанайской области, как о примере потенциального ареала с практически полным отсутствием точек регистрации, следует сказать, что модель достоверно предугадала возможное присутствие вида, который занимает здесь равнины степной и полупустынной зон [23–24].

Г. В. Матяшенко отмечает, что биоморфный состав и экологические особенности растительности меловых рефугиумов близка к сообществам средиземноморья [25], где *E. distachya* встречается с высокой частотой. Еще А. А. Гроссгейм указывал на приуроченность вида к морским побережьям [26]. Так, согласно гис-карте, наиболее благоприятны климатические условия для существования *E. distachya* в Средиземноморской флористической области: вдоль берегов Чёрного, Мраморного и Средиземного морей. В современных границах потенциальный ареал широко охватывает Восточную (Албания, Хорватия, Румыния, Болгария, Венгрия, Северная Македония), Западную (Франция) и Южную Европы (Греция, Италия, Испания), кроме того, выделяются отдельные территории Юго-Западной Азии (побережье Турции) и незначительная часть Северной Африки (рис. 2).

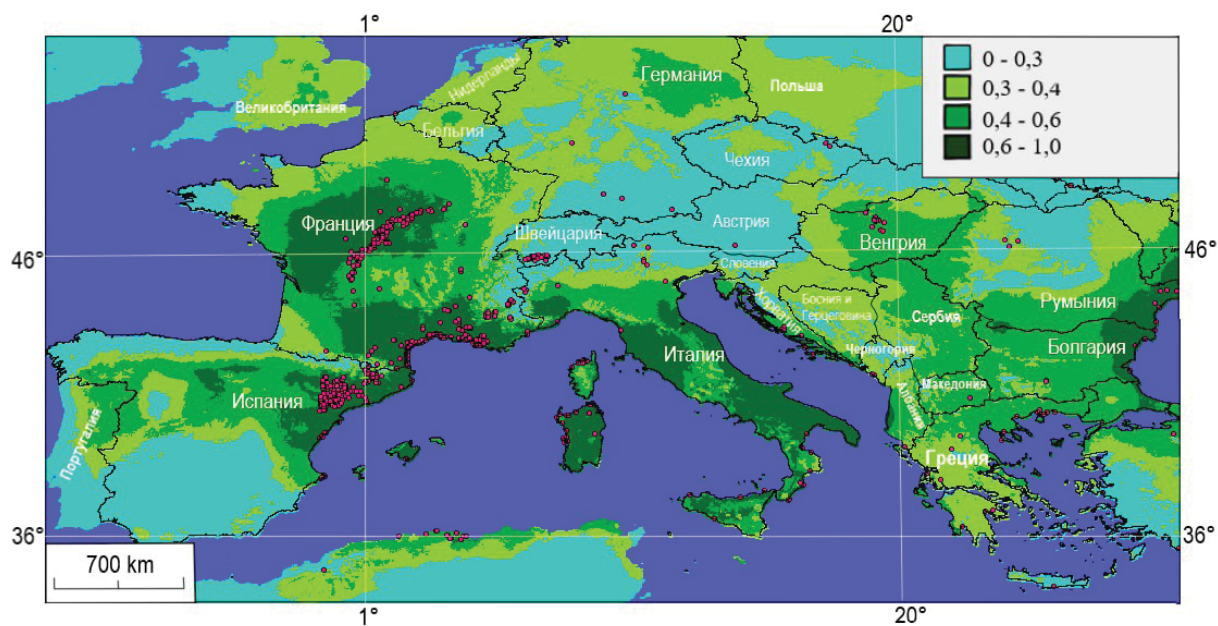


Рис. 2. Средиземноморская часть потенциального биоклиматического ареала *E. distachya*

Fig. 2. Mediterranean part of the potential bioclimatic range of *E. distachya*

Важнейшие предикторные переменные среды для *E. distachya*

Пространственные данные о параметрах окружающей среды – предикторы – часто имеют взаимную корреляцию. Это может являться причиной нестабильности модели и вносить ошибку в результаты [27]. Тем не менее MaxEnt устойчив к влиянию взаимно коррелирующих предикторов [28] благодаря параметризации, поэтому даже если переменные сильно связаны, это не приводит к заметным искажениям предсказанного пространственного распределения [29].

Анализ вклада различных климатических параметров в модель потенциального ареала [30] позволяет по полученным данным выявить наиболее существенные экологические факторы, лимитирующие распространение вида. В табл. 1 представлены результаты вклада каждой переменной путём прямой оценки в процентном отношении и оценки после пермутации.

Наибольший вклад в построение модели внесли средняя температура самого холодного квартала (22.3), осадки самого сухого квартала (14.3), среднегодовая температура (12.4). После пермутации роль BIO11 и BIO17, означающих, соответственно, среднюю температуру самого холодного квартала и осадки самого сухого квартала, поменялась, а на первое место вышла переменная BIO1 (среднегодовая температура), которая при прямой оценке занимала третью строчку. На вторые и третьи места выдвинулись

переменные BIO2 и BIO5 (среднемесячная суточная амплитуда температуры и максимальная температура наиболее теплого месяца), занимавшие до этого лишь шестую и седьмую строчки.

Чтобы минимизировать влияние корреляции, после проведения специальной процедуры в анализ было включено только 8 переменных, внесших наибольший вклад после пермутации – это BIO1 (среднегодовая температура); BIO18 (осадки самого теплого квартала); BIO2 (среднемесячная амплитуда температуры); BIO5 (максимальная температура наиболее теплого месяца); BIO4 (сезонность температуры); BIO12 (среднегодовые осадки); BIO19 (осадки самого холодного квартала); BIO3 (изотермальность).

В табл. 2 приведены полученные коэффициенты Спирмена для рассматриваемых параметров.

Значения во всех случаях не превышает 0.7, что подтверждает полученную модель и означает, что каждый нескоррелированный параметр вносит самостоятельный в неё вклад. При этом корреляция наблюдается только между BIO3 и BIO4, а также BIO18 и BIO19. В первом случае оба параметра отражают относительно одинаковую или имеют небольшую изменчивость температур в течение года. Во втором же случае сильную корреляцию можно объяснить их связью с общим климатическим циклом и паттернами осадков в определенных регионах.

**Вклад в модель ареала *E. distachya* биоклиматических переменных
Contribution to the range model of *E. distachya* of bioclimatic variables**

| Сокращение / Reduction | Параметр / Variable | Вклад, % / Contribution, % | Пермутационная значимость, % / Permutation importance, % |
|------------------------|--|----------------------------|--|
| BIO11 | Средняя температура самого холодного квартала / Average temperature of the coldest quarter | 22.3 | 0.5 |
| BIO17 | Осадки самого сухого квартала / Precipitation of the driest quarter | 14.3 | 0.3 |
| BIO1 | Среднегодовая температура / Average annual temperature | 12.4 | 23.1 |
| BIO18 | Осадки самого теплого квартала / Precipitation of the warmest quarter | 10.6 | 6.8 |
| BIO6 | Минимальная температура наиболее холодного месяца / Minimum temperature of the coldest month | 9.8 | 0 |
| BIO2 | Среднемесячная суточная амплитуда температуры / Average monthly daily temperature range | 9.4 | 12.4 |
| BIO5 | Максимальная температура наиболее теплого месяца / Maximum temperature of the warmest month | 7.5 | 11.6 |
| BIO4 | Сезонность температуры (коэффициент вариации) / Temperature seasonality (coefficient of variation) bi04 | 5.2 | 5.6 |
| BIO3 | Изотермальность (BIO1/ BIO7) × 100 / Isothermality (BIO1/ BIO7) × 100 bi5 | 3.8 | 32 |
| BIO14 | Осадки самого сухого месяца / Precipitation of the driest month | 1.2 | 0 |
| BIO15 | Сезонность выпадения осадков (коэффициент вариации) / Seasonality of precipitation (coefficient of variation) | 1 | 0.2 |
| BIO12 | Среднегодовые осадки / Average annual precipitation | 0.9 | 5.3 |
| BIO19 | Осадки самого холодного квартала / Precipitation of the coldest quarter | 0.6 | 1,3 |
| BIO7 | Среднегодовая амплитуда колебания температуры (BIO5 – BIO6) / Average annual amplitude of temperature fluctuations (BIO5 – BIO6) | 0.5 | 0 |
| BIO13 | Осадки самого влажного квартала / Precipitation of the wettest quarter | 0.4 | 0.4 |
| BIO9 | Средняя температура наиболее сухого квартала / Average temperature of the driest quarter | 0.1 | 0.1 |
| BIO10 | Средняя температура наиболее теплого квартала / Average temperature of the warmest quarter | 0 | 0.3 |
| BIO16 | Осадки самого влажного месяца / Precipitation of the wettest month | 0 | 0.1 |
| BIO8 | Средняя температура наиболее влажного квартала / Average temperature of the wettest quarter | 0 | 0 |

Примечание. Отмеченные корреляции значимы на уровне $p \leq 0.05$.
Note. The correlations reported are significant at $p \leq 0.05$.

Далее показана оценка вклада каждой переменной в модель распространения с использованием приема *jackknife* (рис. 3–5).

В данном случае BIO12 (среднегодовые осадки) почти не дают прироста, и использование одной этой переменной для моделиро-

вания пространственного распространения вида бесполезно. При этом BIO1 (среднегодовая температура) содержит достаточное количество уникальной информации, исключение этой переменной ведет к ухудшению модели.



Таблица 2 / Table 2

Корреляция параметров, внёших наибольший вклад в построение модели потенциального ареала *E. distachya*
Correlation of parameters that made the greatest contribution to the construction of a model of the potential range of *E. distachya*

| Параметр | BIO1 | BIO2 | BIO3 | BIO4 | BIO5 | BIO12 | BIO18 | BIO19 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| BIO1 | – | 0.26 | 0.43 | –0.36 | 0.15 | 0.14 | –0.14 | 0.12 |
| BIO2 | 0.26 | – | 0.46 | –0.18 | 0.19 | 0.08 | –0.06 | 0.06 |
| BIO3 | 0.43 | 0.46 | – | –0.71 | 0.17 | 0.41 | 0.25 | 0.24 |
| BIO4 | –0.36 | –0.18 | –0.71 | – | –0.10 | –0.64 | –0.07 | –0.55 |
| BIO5 | 0.15 | 0.19 | 0.17 | –0.10 | – | 0.07 | – | –0.03 |
| BIO12 | 0.14 | 0.08 | 0.41 | –0.64 | 0.07 | – | 0.63 | 0.80 |
| BIO18 | –0.14 | –0.06 | 0.25 | –0.07 | – | 0.63 | – | 0.29 |
| BIO19 | 0.12 | 0.06 | 0.24 | –0.55 | –0.03 | 0.80 | 0.29 | – |

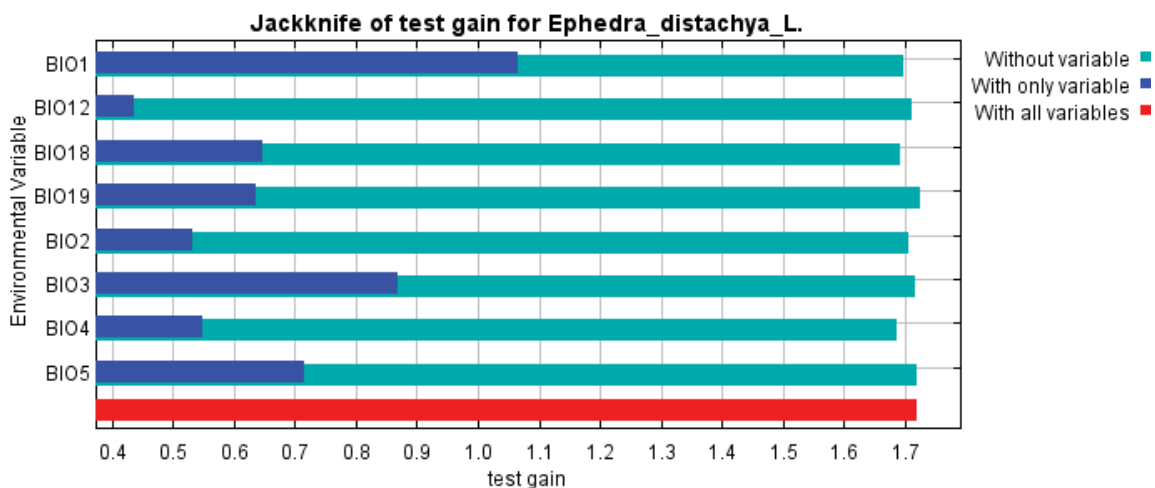


Рис. 3. Диаграмма для проверки прироста тестовых данных (цвет онлайн)
Fig. 3. Diagram for checking the growth of test data (color online)

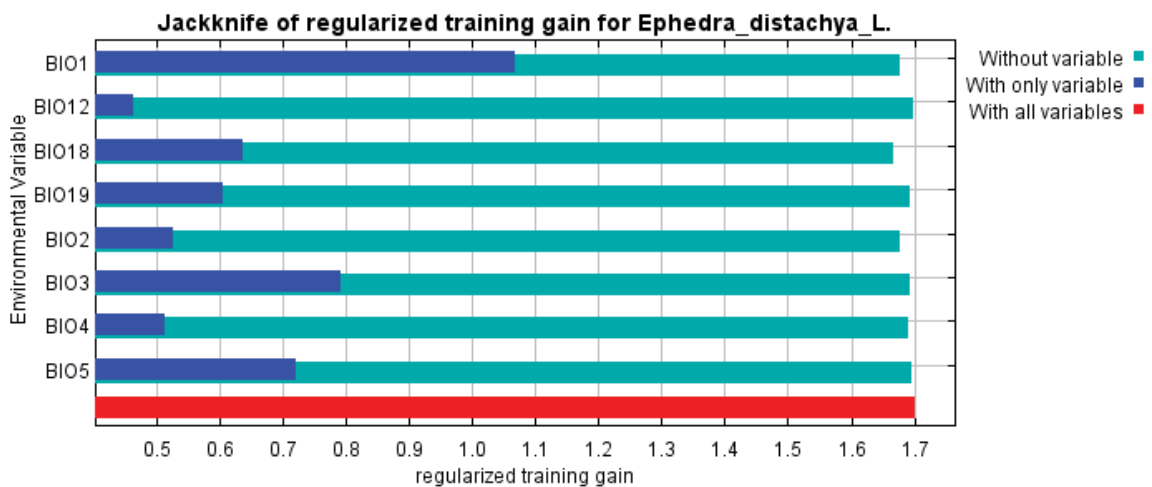


Рис. 4. Диаграмма для проверки прироста обучающих данных (цвет онлайн)
Fig. 4. Diagram for checking the growth of training data (color online)

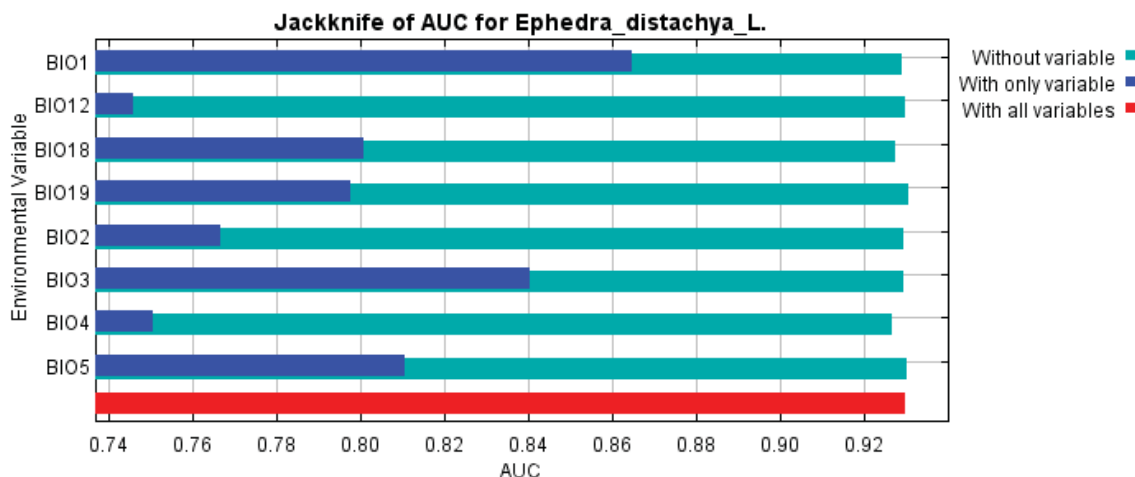


Рис. 5. Диаграмма для проверки прироста AUC (цвет онлайн)
 Fig. 5. Diagram to check the growth in AUC (color online)

Из этого следует, что переменные, определяющие оптимальные условия ареала, в значительной степени связаны с высокими температурами и их годовыми коэффициентами вариации. При этом изотермальность показывает высокую стабильность температур, что отражается в закономерном распределении вида в степной зоне и на морских побережьях, где климат характеризуется относительным постоянством. Установленные переменные объясняют экологические особенности, связанные с ксерофитным образом жизни *E. distachya* и дают представление о факторах, ограничивающих её распространение.

Заключение

На основании информации о местах сбора *E. distachya*, взятой из трёх баз данных: гербария Саратовского государственного университета (SARAT), глобальной информационной системы о биоразнообразии GBIF и электронного атласа-определителя растений Plantarium, были получены 6973 точки местонахождения вида, которые применялись для построения потенциального биоклиматического ареала *E. distachya*. В результате моделирования методом максимальной энтропии были получены данные, предсказывающие более узкий диапазон распространения в пределах уже известных границ подходящих мест обитания.

Установлены климатические параметры, влияющие на расселение вида, в которых существование вида оптимально. Наибольший вклад в построение модели внесли изотермальность, среднегодовая температура, а также максимальная температура наиболее теплого месяца.

Список литературы

1. Санданов Д. В. Современные подходы к моделированию разнообразия и пространственному распределению видов растений: перспективы их применения в России // Вестн. Том. гос. ун-та. Биология. 2019. № 46. С. 82–114. <https://doi.org/10.17223/19988591/46/5>
2. Флора СССР / ред. В. Л. Комаров, Б. К. Шишкин, Е. Г. Бобров. М. ; Л. : Изд-во Акад. наук СССР, 1961. Т. 26. 919 с.
3. Phillips S. J., Dudík M. Modeling of species distributions with maxent: New extensions and a comprehensive evaluation // *Ecography*. 2008. Vol. 31. P. 161–175. <https://doi.org/10.1111/j.0906-7590.2008.5203.x>
4. Phillips S. J., Anderson R. P., Dudík M., Schapire R. E., Blair M. E. Opening the black box: An open-source release of Maxent // *Ecography*. 2017. Vol. 40. P. 887–893. <https://doi.org/10.1111/ecog.03049>
5. GBIF: the Global Biodiversity Information Facility. URL: <https://www.gbif.org/> (дата обращения: 12.08.2022).
6. Plantarium : атлас видов и иллюстрированный online определитель растений. URL: <https://www.plantarium.ru> (дата обращения: 12.08.2022).
7. Архипова Е. А., Березуцкий М. А., Болдырев В. А., Буланый Ю. И. Формирование фондов и создание базы данных Гербария Саратовского государственного университета (SARAT, SARP) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2009. Т. 9, вып. 1. С. 21–23.
8. WorldClim: Global climate and weather data [Электронный ресурс]. URL: <https://www.worldclim.org/> (дата обращения: 18.08.2022).
9. Куликова Л. В., Петрова Н. А., Кашин А. С. Потенциальный биоклиматический ареал *Calophaca wolgarica* (l. fl.) DC в связи с выбором мест для его реинтродукции в Саратовскую область // Бюл. Бот. сада СГУ. 2018. Т. 18, № 4. С. 38–48.
10. Исаев А. П., Борисов Б. З., Никифорова Е. Н. Биоклиматическое моделирование ареала сосны обыкновенной



- новенной (*Pinus sylvestris* L.) в Якутии // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2019. Т. 24, № 3. С. 121–133. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2019-24-3-11>
11. DIVA-GIS. 2021. URL: <http://www.diva-gis.org/> (дата обращения: 28.09.2022).
12. Соколов С. Я., Связева О. А. География древесных растений СССР. М. ; Л. : Наука, 1965. 265 с.
13. Флора европейской части СССР, том VII / отв. ред. и ред. тома Н. Н. Цвелев. СПб. : Наука, 1994. 317 с.
14. Тахтаджян А. Л. Флористические области Земли. Л. : Наука, 1978. 248 с.
15. Голованов Я. М., Ямалов С. М., Лебедева М. В. Растительность меловых обнажений Подуральского плато и сопредельных территорий // Растительность России. 2021. № 40. С. 3–42. <https://doi.org/10.31111/vegrus/2021.40.3>
16. Тептина А. Ю., Лебедева М. В., Ямалов С. М. О некоторых сообществах петрофитных степей Среднего Урала // Растительность России. 2018. № 33. С. 92–106. <https://doi.org/10.31111/vegrus/2018.33.92>
17. Золотарева Н. В., Подгаевская Е. Н., Лесина С. А., Куянцева Н. Б. Местонахождения и современное состояние популяций редких растений Ильменского государственного заповедника (степное лесничество) // Вестник ОГУ. 2012. № 6 (142). С. 45–49.
18. Ямалов С. М., Миркин Б. М. Флористическая и географическая дифференциация настоящих и луговых степей Южного Урала // Растительный мир Азиатской России. 2010. № 2 (6). С. 58–65.
19. Скользнев Л. Н., Кирик А. И. Динамика растительности Галичьей Горы за 95 лет // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2007. № 2. С. 100–109.
20. Буцких Д. Р., Титова Л. В., Кирина И. Б. Уникальный мир реликтовых растений заповедника «Галичья гора» // Наука и образование. 2022. № 2. С. 1–6.
21. Солнышкина Е. Н. Характеристика растительного сообщества с *Ephedra distachya* L., расположенного в охранной зоне участка Лысье горы заповедника «Белогорье» // Флора и растительность Центрального Черноземья : материалы межрегион. науч. конф. (г. Курск, 6 апреля 2013 г.). Курск, 2013. С. 147–150.
22. Гусев А. В. Флора левобережья р. Холок. окрестности сёл Тростенец и Василь-Дол (Новооскольский район Белгородской области) // Флора и растительность Центрального Черноземья : материалы межрегион. науч. конф. (г. Курск, 6 апреля 2013 г.). Курск, 2013. С. 147–150.
23. Пережогин Ю. В. Ревизия Гербария Костанайского государственного педагогического института (семейства Onocleaceae – Ephedraceae) // Вестник КГПИ. 2009. № 4. С. 50–53.
24. Рачковская Е. И. Нелина Н. В. Растительность природного резервата «Алтын-Дала» // Геоботаническое картографирование. 2018. С. 91–106. <https://doi.org/geobotmap/2018.91>
25. Матяшенко Г. В. Меловые обнажения Подуральского плато как рефугиумы для редких видов растений // Ботанические исследования на Урале. Пермь : Пермский государственный университет, 2009. С. 227–230.
26. Гроссгейм А. А. Флора Кавказа. Т. 1. Баку : АзФАН, 1939. 564 с.
27. Dormann C. F., Elith J., Bacher S. Collinearity: A review of methods to deal with it and a simulation study evaluating their performance // *Ecography*. 2013. Vol. 36. P. 27–46. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0587.2012.07348.x>
28. Elith J. A. Phillips S. J., Hastie T. Statistical explanation of MaxEnt for ecologists // *Diversity and Distributions*. 2011. Vol. 17, iss. 1. P. 43–57. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4642.2010.00725.x>
29. Лисовский А. А., Дудов С. В. Преимущества и ограничения методов экологического моделирования ареалов. 2. MaxEnt // *Журнал общей биологии*. 2020. Т. 81, № 2. С. 135–146. <https://doi.org/10.31857/S0044459620020049>
30. Олонова М. В., Гудкова П. Д. Биоклиматическое моделирование: задания для практической работы и методические указания к их выполнению. Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2017. 50 с.

References

- Sandanov D. V. Modern approaches to modeling plant diversity and spatial distribution of plant species: Implication prospects in Russia. *Tomsk State University Journal of Biology*, 2019, no. 46, pp. 82–114 (in Russian). <https://doi.org/10.17223/19988591/46/5>
- Komarov V. L., Shishkin B. K., Bobrov E. G., eds. *Flora SSSR*. Moscow, Leningrad, Izd-vo Akademii nauk SSSR, 1961, vol. 26. 919 p. (in Russian).
- Phillips S. J., Dudík M. Modeling of species distributions with maxent: New extensions and a comprehensive evaluation. *Ecography*, 2008, vol. 31, pp. 161–175. <https://doi.org/10.1111/j.0906-7590.2008.5203.x>
- Phillips S. J., Anderson R. P., Dudík M., Schapire R. E., Blair M. E. Opening the black box: An open-source release of Maxent. *Ecography*, 2017, vol. 40, pp. 887–893. <https://doi.org/10.1111/ecog.03049>
- GBIF: the Global Biodiversity Information Facility. Available at: <https://www.gbif.org/> (accessed August 12, 2022).
- Plantarium: atlas vidov I illiustririvannyu online oredelitel' rastenii (Plantarium – atlas of species and illustrated online identification of plants). Available at: <https://www.plantarium.ru.> (accessed August 12, 2022).
- Arhipova E. A., Berezuckij M. A., Boldyrev V. A., Bulanj Yu. I. Formation of funds and creation of a database of the herbarium of the Saratov State University (SARAT, SARP). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2009, vol. 9, iss. 1, pp. 21–23 (in Russian).
- WorldClim: *Global climate and weather data*. Available at: <https://www.worldclim.org/>. (accessed August 18, 2022).



9. Kulikova L. V., Petrova N. A., Kashin A. S. *Calophaca wolgarica* (L. FL.) Dc potential bioclimatic areal in connection with the selection of sites for reintroduction in the Saratov region. *Bulletin of Botanic Garden of Saratov State University*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 38–48 (in Russian).
10. Isaev A. P., Borisov B. Z., Nikiforova E. N. Bioclimatic modeling of the distribution of Scotch pine (*Pinus sylvestris* L.) in Yakutia. *Arctic and Subarctic Natural Resources*, 2019, vol. 24, no. 3, pp. 121–133 (in Russian). <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2019-24-3-11>
11. DIVA-GIS. 2021. Available at: <http://www.diva-gis.org/>. (accessed September 29, 2022).
12. Sokolov S. Ya., Svjazeva O. A. *Geografiya drevesnykh rasteniy SSSR* [Geography of woody plants of the USSR]. Moscow, Leningrad, Nauka, 1965. 265 p. (in Russian).
13. *Flora evropeyskoy chasti SSSR, tom VII. Otv. red. i red. toma N. N. Tselev* [Tselev N. N., ed. Flora of the European part of the USSR, vol. VII]. St. Petersburg, Nauka, 1994. 317 p. (in Russian).
14. Tahtadzhjan A. L. *Floristicheskie oblasti Zemli* [Floristic Areas of the Earth]. Leningrad, Nauka, 1978. 248 p. (in Russian).
15. Golovanov Ya. M., Jamalov S. M., Lebedeva M. V. Vegetation of chalk outcrops of Sub-Ural plateau and adjacent territories. *Vegetation on Russian*, 2021, no. 40, pp. 3–42 (in Russian). <https://doi.org/10.31111/vegus/2021.40.3>
16. Teptina A. Ju., Lebedeva M. V., Jamalov S. M. Some petrophytic communities of the Middle Ural. *Vegetation of Russia*, 2018, no. 33, pp. 92–106 (in Russian). <https://doi.org/10.31111/vegus/2018.33.92>
17. Zolotareva N. V., Podgaevskaja E. N., Lesina S. A., Kujanceva N. B. The localities and present-day condition of rare plants populations in Limenskiy State Natural Reserve (steppe forestry). *Vestnik of the Orenburg State University*, 2012, no. 6 (142), pp. 45–49 (in Russian).
18. Yamalov S. M., Mirkin B. M. The floristic and geographical differentiation of true and meadow steppes of the Southern Urals. *Plant Life of Asian Russia*, 2010, no. 2 (6), pp. 58–65 (in Russian).
19. Skol'zneva L. N., Kirik A. I. Dynamics of vegetation of Galichya Gora over 95 years. *Vestnik of Voronezh State University. Serija: Himija. Biologija. Farmacija*, 2007, no. 2, pp. 100–109 (in Russian).
20. Buckih D. R., Titova L. V., Kirina I. B. The unique of relict plants of the Galichya Gora Nature Reserve. *Science and Education*, 2022, no. 2, pp. 1–6 (in Russian).
21. Solnyshkina E. N. Characteristics of the plant community with *Ephedra distachya* L., located in the protected area of the Lysye Gory area of the Belogorye Nature Reserve. In: *Flora and vegetation of the Central Black Earth Region: Materials of the interregional scientific conference (Kursk, April 6, 2013)*. Kursk, 2013, pp. 147–150 (in Russian).
22. Gusev A. V. Flora of the left bank of the river Kholok. Vicinity of the villages of Trostenets and Vasil-Dol (Novooskolsky district of the Belgorod region). In: *Flora and Vegetation of the Central Black Earth Region: Materials of the interregional scientific conference (Kursk, April 6, 2013)*. Kursk, 2013, pp. 147–150 (in Russian).
23. Perezhogin Ju. V. Revision of the Herbarium of Kostanay State Pedagogical Institute (family Onocleaceae – Ephedraceae). *Vestnik of Kostanay State Pedagogical Institute*, 2009, no. 4, pp. 50–53 (in Russian).
24. *Rachkovskaja E. I. Nelina N. V.* The vegetation of the Nature Reserve "Altyn-Dala". *Geobotanical Mapping*, 2018, pp. 91–106 (in Russian). <https://doi.org/geobotmap/2018.91>
25. Matjashenko G. V. Chalk outcrops of the Subural plateau as refugia for rare plant species. *Botanical Research in the Urals*. Perm', Perm' State University Publ., 2009, pp. 227–230 (in Russian).
26. Grossgejm A. A. *Flora Kavkaza* [Flora of Caucasus]. Vol. 1. Baku, AzFAN Publ., 1939. 564 p. (in Russian).
27. Dormann C. F., Elith J., Bacher S. Collinearity: A review of methods to deal with it and a simulation study evaluating their performance. *Ecography*, 2013, vol. 36, pp. 27–46 (in Russian). <https://doi.org/10.1111/j.1600-0587.2012.07348.x>
28. Elith J. A. Phillips S. J., Hastie T. Statistical explanation of MaxEnt for ecologists. *Diversity and Distributions*, 2011, vol. 17, iss. 1, pp. 43–57. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4642.2010.00725.x>
29. Lisovskij A. A., Dudov S. V. Advantages and limitations of application of the species distribution modeling methods. 2. MaxEnt. *Journal of Genetal Biology*, 2020, vol. 81, no. 2, pp. 135–146 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0044459620020049>
30. Olonova M. V., Gudkova P. D. *Bioklimaticheskoe modelirovanie: zadaniya dlya prakticheskoy raboty i metodicheskie ukazaniya k ikh vypolneniyu* [Bioclimatic modeling: Tasks for practical work and guidelines for their implementation]. Tomsk, Izdatel'skiy Dom Tomskogo gosudarstvennogo universiteta, 2017, pp. 50 (in Russian).

Поступила в редакцию: 23.11.2023; одобрена после рецензирования 13.03.2024; принята к публикации 28.05.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 23.11.2023; approved after reviewing 13.03.2024; accepted for publication 28.05.2024; published 30.09.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 352–360

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 352–360

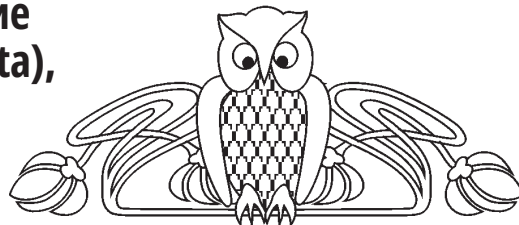
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-352-360>, EDN: ZZEDMC

Научная статья

УДК 595.422+598.284

Фауна и биотопическое распределение гамазовых клещей (Acari: Mesostigmata), в гнездах береговой ласточки (*Riparia riparia* (Linnaeus, 1758)) на территории Саратовской области



Е. Н. Кондратьев , В. В. Аникин

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Кондратьев Евгений Николаевич, аспирант кафедры морфологии и экологии животных, eugene.n.kondratyev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7508-4355>

Аникин Василий Викторович, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой морфологии и экологии животных, anikinvasiliiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8575-5418>

Аннотация. Основой для статьи послужили энтомологические сборы из гнезд береговой ласточки (*Riparia riparia* (Linnaeus, 1758)) с территории Саратовской области в 2019–2022 гг. Всего было обследовано 12 колоний в Воскресенском, Красноармейском, Лысогорском, Ровенском, Энгельском и Хвалынском районах Саратовской области, а также на территории города Саратова. Гамазовых клещей собирали с помощью термофотоэлектратора, экстракцию клещей из гнездового материала проводили в течении двух-трех часов, а затем определяли. В каждой из изученных колоний закладывали почвенный разрез и проводили его морфологическое описание. В результате исследований в гнездах был выявлен 21 вид из 10 семейств гамазовых клещей (Laelapidae, Haemogamasidae, Ascidae, Ologamasidae, Ameroseiidae, Dermanyssidae, Macrochelidae, Melicharidae, Pachylaelapidae, Rhodacaridae). Наибольшей численностью и видовым разнообразием характеризуются колонии, расположенные в чернозёме остаточного карбонатного на известняке (12 видов, 6719 экз.), наименьшее – в колонии, расположенной в темно-каштановой почве на песке (3 вида, 339 экз.). Доминантную группировку составляют 3 вида: *Androlaelaps casalis* (Berlese, 1887) – эктопаразит, облигатный нидикол, *Stratiolaelaps miles* (Berlese, 1892) и *Hypoaspisella lubrica* (Oudemans & Voigts, 1904) – свободно живущие гамазовые клещи, факультативные нидиколы.

Ключевые слова: Gamasina, береговая ласточка, фауна, почвы, местообитания, Нижнее Поволжье

Для цитирования: Кондратьев Е. Н., Аникин В. В. Фауна и биотопическое распределение гамазовых клещей (Acari: Mesostigmata), в гнездах береговой ласточки (*Riparia riparia* (Linnaeus, 1758)) на территории Саратовской области // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 352–360. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-352-360>, EDN: ZZEDMC

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Fauna and biotope distribution of mites (Acari: Mesostigmata) from nest of the sand martin (*Riparia riparia* (Linnaeus, 1758)) in the territory of the Saratov oblast

E. N. Kondratev , V. V. Anikin

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Evgenii N. Kondratev, eugene.n.kondratyev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7508-4355>

Vasilii V. Anikin, anikinvasiliiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8575-5418>

Abstract. The basis for the article was entomological collections from the nests of the sand martins (*Riparia riparia* (Linnaeus, 1758)) collected in the Saratov oblast in 2019–2022. A total of 12 colonies were examined in the Voskresensky, Krasnoarmeysky, Lysogorsky, Rivne, Engelsky and Khvalynsky districts of the Saratov oblast, as well as in the city of Saratov. Gamasid mites were collected using a Tullgren funnel for two to three hours and then identified. In each of the studied colonies, a soil section was laid and its morphological description was carried out. As a result of studies of the fauna of gamasid mites in nests, 21 species from 10 families were identified (Laelapidae, Haemogamasidae, Ascidae, Ologamasidae, Ameroseiidae, Dermanyssidae, Macrochelidae, Melicharidae, Pachylaelapidae, Rhodacaridae). The largest numbers and species diversity are characterized by colonies located in residual carbonate chernozem on limestone (12 species, 6719 specimens), the



smallest in a colony located in dark chestnut soil on sand (3 species, 339 specimens). The dominant group consists of 3 species: *Androlaelaps casalis* (Berlese, 1887) – ectoparasite, obligate nest-dwelling mites, *Stratiolaelaps miles* (Berlese, 1892) and *Hypoaspisella lubrica* (Oudemans & Voigts, 1904) – free-living gamasid mites, facultative nest-dwelling mites.

Keywords: Gamasina, sand martin, fauna, soil, habitats, Lower Volga region

For citation: Kondratev E. N., Anikin V. V. Fauna and biotope distribution of mites (Acari: Mesostigmata) from nest of the sand martin (*Riparia riparia* (Linnaeus, 1758)) in the territory of the Saratov oblast. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 352–360 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-3-352-360>, EDN: ZZEDMC

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Гамазовые (Gamasina) – всеветно распространенная группа клещей, принадлежащих к классу паукообразных (Arachnida), в которой зарегистрировано более 12 000 видов [1]. Большинство видов – свободноживущие хищники, другие – симбионты млекопитающих, птиц, рептилий и членистоногих [2]. Относительно немногие питаются грибами, пыльцой или нектаром. Гамазовых клещей можно обнаружить в почве, подстилке, гниющей древесине, навозе, падали, гнездах, грибах, на растениях и животных. Биологические особенности и высокая экологическая пластичность позволяет использовать представителей семейства в качестве биоиндикаторов антропогенного воздействия на почву [3–4].

Литературные сведения о гамазовых клещах на территории Саратовской области носят исключительно фаунистический характер [5–12]. Целью настоящей работы было проведение структурно-функционального анализа представителей отряда Mesostigmata из гнезд береговой ласточки (*Riparia riparia* (Linnaeus, 1758)), включающего в себя выявление видового состава гамазид, их биотопического распределения и структуры доминантных группировок.

Материалы и методы

Основой для исследования послужили энтомологические сборы из гнезд береговой ласточки (*Riparia riparia*) на территории Воскресенского, Красноармейского, Лысогорского, Ровенского, Энгельсского и Хвалынского районов Саратовской области, а также в пределах города Саратова (Гагаринский район) в 2019–2022 гг. Всего было обследовано 12 колоний (табл. 1).

Гнездовой материал извлекали из нор при их раскапывании, помещали в индивидуальный zip-пакет с этикеткой для дальнейшей транспортировки и камеральной обработки. Гамазовых клещей собирали с помощью термофотоэлектрора (экстракция в течении двух–трех часов) [13]. Содержимое пробы переносили в чашку Петри,

где членистоногих сортировали по отрядам под стереоскопическим микроскопом МБС-10. Для видовой диагностики и подсчета клещей готовили временные препараты с использованием 80% раствора молочной кислоты [7]. Всего было обследовано 209 гнезд, обнаружено 10337 экземпляров клещей в 145 гнездах (процент «пустых» проб без гамазид составил 30,6%).

Систематика надродовых таксонов принята по Болье с соавторами [14], номенклатура семейства Phytoseiidae – по Демите с соавторами [15], другие семейства рассмотрены по современным сводкам – Ascidae, Blattisociidae, Melicharidae [16], Pachylaelapidae [17–18], Laelapidae [19].

В каждом из изученных участков закладывали почвенный разрез и проводили его морфологическое описание [20]. При описании учитывались современные сведения о почвах Саратовской области [20–22].

В работе приняты следующие сокращения названий типов почв: ЧОКИ – чернозем остаточно-карбонатный на известняке, ЧНПО – чернозем неполноразвитый на песчанике с примесью опоки, ЧНП – чернозем неполноразвитый на песчанике, ЧВП – чернозем выщелоченный на песке, ЧОКС – чернозем остаточно-карбонатный на суглинке, ПНП – пойменная нейтральная почва, КПС – каштановая солонцеватая почва на суглинке, ТКП – темно-каштановая на песке.

Для определения сходства или различия в фауне гамазид в гнездах использовали индекс Жаккара. Так же было рассчитана относительная численность. Распределение клещей по классам доминирования проводили по шкале Энгельмана [23–24].

Индекс Жаккара (I_j) рассчитывали по формуле [23]:

$$I_j = \frac{C}{A + B - C},$$

где А – число видов в первом биотопе; В – число видов во втором биотопе; С – число общих видов, которые отмечены и в первом, и во втором биотопе.

Все расчёты проведены в IBM SPSS Statistics 26.



Таблица 1 / Table 1

Сведения о местах сбора материала
Sampling locations

| Местонахождение / Location | Дата / Data | Почва и почвообразующая порода / Soil and parent rocks |
|--|---|---|
| Хвалынский р-н, окр. д. Ивановка, берег р. Волга, 52°24'1"N, 48°5'26"E / Khvalynsky district, env. Ivanovka village, river bank Volga, 52°24'1"N, 48°5'26"E | 23–24.06.2019; 05–07.07.2019; 25.06.2020; 29.07.2020; 07.11.2020; 27.06.2021; 08.07.2021; 11.07.2021; 05.11.2021; 03.07.2022 | Чернозем остаточного карбонатного на известняке / Residual carbonate chernozem on limestone |
| Красноармейский р-н, окр. с. Мордово, берег р. Волга, 51°7'27"N, 45°48'58"E / Красноармейский район, окр. с. Мордово, берег р. Волга, 51°7'27"N, 45°48'58"E | 20.07.2019 | Чернозем неполноразвитый на песчанике с примесью опоки / Underdeveloped chernozem on sandstone with an admixture of opoka |
| Саратов, Гагаринский р-н, окр. с. Песчаный Умет, заброшенный песчаный карьер, 51°31'19"N, 45°37'41"E / Саратов, окр. с. Песчаный Умет, заброшенный песчаный карьер, 51°31'19"N, 45°37'41"E | 25.07.2019; 27.07.2020 | Чернозем неполноразвитый на песчанике / Underdeveloped chernozem on sandstone |
| Хвалынский р-н, окр. д. Демкино, песчаный карьер, 52°16'1"N, 47°47'48"E / Khvalynsky district, env. Demkino village, sand quarry, 52°16'1"N, 47°47'48"E | 25.06.2020; 30.07.2020; 08.07.2021; 04.11.2021; 28.06.2022; 04.11.2022 | Чернозем выщелоченный на песке / Leached chernozem on sand |
| Хвалынский р-н, окр. д. Елшанка, берег пруда на р. Елшанка, 52°36'16"N, 47°58'39"E / Khvalynsky district, env. Elshanka village, bank of the pond on the river. Elshanka, 52°36'16"N, 47°58'39"E | 26.06.2020; 30.07.2020; 07.11.2020; 08.05.2021; 27.06.2021 | Чернозем остаточного карбонатного на суглинке / Residual carbonate chernozem on loam |
| Лысогорский р-н, окр. д. Симоновка, берег р. Медведица, 51°21'25"N, 44°48'0"E / Лысогорский район, окр. д. Симоновка, берег р. Медведица, 51°21'25"N, 44°48'0"E | 26.07.2020 | Пойменная нейтральная почва / Floodplain neutral soil |
| Лысогорский р-н, окр. д. Атаевка, берег р. Медведица, 51°18'36"N, 44°49'14"E / Лысогорский район, окр. д. Атаевка, берег р. Медведица, 51°18'36"N, 44°49'14"E | 26.07.2020; 06.12.2022 | Пойменная нейтральная почва / Floodplain neutral soil |
| Хвалынский р-н, окр. д. Апалиха, песчаный карьер, 52°19'2"N, 47°40'41"E / Khvalynsky district, env. Apalikha village, sand quarry, 52°19'2"N, 47°40'41"E | 08.07.2021; 04.11.2021; 28.06.2022; 04.11.2022 | Чернозем остаточного карбонатного на известняке / Residual carbonate chernozem on limestone |
| Ровенский р-н, окр. д. Береговое, берег р. Волга, 50°45'24"N, 46°0'42"E / Ровенский район, окр. д. Береговое, берег р. Волга, 50°45'24"N, 46°0'42"E | 27.08.2021; 05.09.2022 | Каштановая солонцеватая почва на суглинке / Chestnut solonchic soil on loam |
| Энгельсский р-н, окр. д. Малая Тополевка, песчаный карьер, 51°33'24"N, 46°16'58"E / Энгельсский район, окр. д. Малая Тополевка, песчаный карьер, 51°33'24"N, 46°16'58"E | 03.11.2021; 20.08.2022 | Тёмно-каштановая на песке / Dark chestnut on sand |
| Воскресенский р-н, окр. д. Комаровка, берег р. Терешка, 51°58'0"N, 46°39'38"E / Воскресенский район, окр. д. Комаровка, берег р. Терешка, 51°58'0"N, 46°39'38"E | 06.11.2021; 03.11.2021 | Пойменная нейтральная почва / Floodplain neutral soil |
| Ровенский р-н, окр. с. Приволжское, берег р. Волга, 51°6'7"N, 45°56'8"E / Ровенский район, окр. с. Приволжское, берег р. Волга, 51°6'7"N, 45°56'8"E | 15.12.2022 | Каштановая почва на суглинке / Chestnut soil on loam |



Результаты и их обсуждение

В результате проведённых исследований на территории Саратовской области был выявлен 21 вид гамазовых клещей, относящихся к 10 семействам (Laelapidae – 9 видов, Haemogamasidae – 3 вида, Ascidae – 2 вида, Ologamasidae – 2 вида, Ameroseiidae – 1 вид,

Dermanyssidae – 1 вид, Macrochelidae – 1 вид, Melicharidae – 1 вид, Pachylaelapidae – 1 вид, Rhodacaridae – 1 вид). За весь период исследования наибольшее видовое разнообразие зафиксировано на чернозёмах остаточно-карбонатных на известняке – 12 видов, наименьшее – на темно-каштановых на песке – 3 вида (табл. 2, 4).

Таблица 2 / Table 2

Распределение видов гамазовых клещей и относительная численность в гнёздах береговой ласточки на территории Саратовской области по почвам и почвообразующим породам
Distribution of gamasid mites in sand martin nests on the Saratov oblast by soil and parent rocks

| Вид / Species | Почва и почвообразующая порода / Soil and parent rocks | | | | | | | |
|--|--|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| | ЧОКИ / RCL | ЧНПО / CISO | ЧНП / CIS | ЧВП / CLS | ЧОКС / CRCL | ПНП / FPS | КПС / KSL | ТКП / DKS |
| Ologamasidae | | | | | | | | |
| <i>Cyrtolaelaps</i> sp. | – | – | + | – | – | – | – | – |
| <i>Euryparasitus tori</i> Davydova, 1970 | – | – | – | – | – | – | + | – |
| Rhodacaridae | | | | | | | | |
| <i>Rhodacarellus</i> sp. | – | – | – | + | – | – | – | – |
| Macrochelidae | | | | | | | | |
| <i>Geholaspis mandibularis</i> (Berlese, 1904) | – | – | + | – | – | – | – | – |
| Pachylaelapidae | | | | | | | | |
| <i>Pachylaelaps perlucidus</i> Mašán, 2007 | – | – | – | – | + | – | – | – |
| Ameroseiidae | | | | | | | | |
| <i>Ameroseius delicatus</i> Berlese, 1918 | ++ | + | + | – | + | – | – | + |
| Ascidae | | | | | | | | |
| <i>Lasioseius muricatus</i> (Koch, 1839) | – | – | – | – | ++ | – | – | – |
| <i>Protogamasellus mica</i> (Athias-Henriot, 1961) | – | – | – | – | + | – | – | – |
| Melicharidae | | | | | | | | |
| <i>Melichares</i> sp. | ++ | – | – | ++ | +++ | – | – | + |
| Dermanyssidae | | | | | | | | |
| <i>Dermanyssus hirundinis</i> (Hermann, 1804) | + | – | – | – | ++ | – | – | – |
| Haemogamasidae | | | | | | | | |
| <i>Eulaelaps stabularis</i> (Koch, 1836) | + | – | – | – | – | – | – | – |
| <i>Haemogamasus liponyssoides</i> Ewing, 1925 | – | – | – | – | + | + | – | – |
| <i>Haemogamasus horridus</i> Michael, 1892 | + | – | – | – | – | – | – | – |



Окончание табл. 2 / Continuation of the Table 2

| Вид / Species | Почва и почвообразующая порода / Soil and parent rocks | | | | | | | |
|--|--|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| | ЧОКИ / RCL | ЧНПО / CISO | ЧНП / CIS | ЧВП / CLS | ЧОКС / CRCL | ПНП / FPS | КПС / KSL | ТКП / DKS |
| Laelapidae | | | | | | | | |
| <i>Androlaelaps casalis</i> (Berlese, 1887) | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ |
| <i>Geolaelaps aculeifer</i> (Canestrini, 1884) | + | + | ++ | - | + | + | + | - |
| <i>G. brevipilis</i> (Bernhard, 1969) | - | - | - | - | + | - | - | - |
| <i>G. explitus</i> (Berlese, 1904) | - | +++ | - | + | - | - | - | - |
| <i>Cosmolaelaps zachvatkini</i> (Buyakova et Goncharova, 1972) | ++ | - | - | - | - | - | - | - |
| <i>Hypoaspis heselhausi</i> Oudemans, 1912 | +++ | - | - | + | - | - | - | - |
| <i>Hypoaspis</i> sp. | + | - | - | - | - | + | - | - |
| <i>Stratiolaelaps miles</i> (Berlese, 1892) | + | - | +++ | ++ | ++ | - | + | - |
| <i>Hypoaspisella lubrica</i> (Oudemans & Voigts, 1904) | ++ | + | +++ | - | - | - | + | - |
| Всего видов/Total numbers of species | 12 | 5 | 7 | 6 | 11 | 4 | 5 | 3 |

Примечание. Относительное обилие видов: + – менее 5 экз. на 1 гнездо, ++ – от 5 до 50 экз./г., +++ – более 50 экз./г., -- гамазовые клещи не найдены. ЧОКИ – чернозем остаточного карбонатного на известняке, ЧНПО – чернозем неполноразвитый на песчанике с примесью опоки, ЧНП – чернозем неполноразвитый на песчанике, ЧВП – чернозем выщелоченный на песке, ЧОКС – чернозем остаточного карбонатного на суглинке, ПНП – пойменная нейтральная почва, КПС – каштановая солонцеватая почва на суглинке, ТКП – темно-каштановая на песке.

Explanations. Relative abundance of species: + – less than 5 specimens per 1 nest, ++ – from 5 to 50 specimens per 1 nest, +++ – more than 50 specimens per 1 nest, -- gamasid mites were not found. RCL – residual carbonate chernozem on limestone, CISO – chernozem incomplete on sandstone with a touch of opoka, CIS – chernozem incomplete on sandstone, CLS – chernozem leached on sand, CRCL – chernozem residual carbonate on loam, FPS – flood-plain soils, KSL – kastanozem solonchek on loam, DKS – dark kastanozem on sand.

На всех исследованных участках наибольшая численность и видовое разнообразие было отмечено среди представителей семейств Laelapidae (9 видов, относительная численность равно 97%) которые встречались во всех колониях.

Видовой состав гамазовых клещей во всех колониях не являлся однородным. Анализ сходства фаун исследованных участков показал, что наибольшее сходство между видовыми составами гамазид зафиксировано между колониями расположенными в черноземе неполноразвитом на песчанике с примесью опоки и черноземе неполноразвитом на песчанике, а так же в колониях расположенных в черноземе неполноразвитом на песчанике и каштановой солонцеватой почвой на суглинке (0,5), наименьшее сходство зарегистрировано между колониями расположенными в черноземе неполноразвитом на песчанике с примесью опоки и черноземе выщелоченным

на песке, с пойменной нейтральной почвой и черноземом выщелоченным на песке, каштановая солонцеватая почва на суглинке и темно-каштановая на песке (0,1) (табл. 3).

Анализ сходства видового состава гамазид всех исследованных участков показал, что наибольшим сходством характеризуются колонии, расположенные в черноземах остаточного карбонатных (ЧОКИ и ЧОКС – 6 видов ($I_j = 0.4$)) и в черноземах неполноразвитых (ЧНПО и ЧНП – 4 вида ($I_j = 0.5$)). В то же время колонии расположенные в темно-каштановых почвах на песке имеет состав фауны, отличный от фауны колоний расположенных как в черноземах остаточного карбонатных, неполноразвитых и выщелоченных так и колоний расположенных в пойменной нейтральной почве и в каштановой солонцеватой почве, наименьшее сходство отмечено между ЧВП и ЧНПО, ЧВП и ПНП, КПС и ТКП (1 вид ($I_j=0.1$)).

Таблица 3 / Table 3

**Коэффициенты сходства фаунистического состава мест сбора (по индексу Жаккара)
Ratio of similarity of the faunal composition of collection site (according to the Jaccard index)**

| * | ЧОКИ / RCL | ЧНПО / CISO | ЧНП / CIS | ЧВП / CLS | ЧОКК / CRCL | ПНП / FPS | КПС / KSL | ТКП / DKS |
|-------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| ЧОКИ / RCL | * | – | – | – | – | – | – | – |
| ЧНПО / CISO | 0,3 | * | – | – | – | – | – | – |
| ЧНП / CIS | 0,3 | 0,5 | * | – | – | – | – | – |
| ЧВП / CLS | 0,3 | 0,1 | 0,2 | * | – | – | – | – |
| ЧОКК / CRCL | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | * | – | – | – |
| ПНП / FPS | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,3 | * | – | – |
| КПС / KSL | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | * | – |
| ТКП / DKS | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | * |

Результаты анализа показывают, что на сходство фаун влияет специфичность микроклиматических условий, характерных для каждой почвы.

Относительная численность и классы доминирования видов гамазовых клещей показано в табл. 4.

Таблица 4 / Table 4

**Относительная численность и классы доминирования (по Энгельманну) видов гамазовых клещей из гнезд береговой ласточки
Relative abundance and classes of dominance (according to Engelmann) of gamasid mite from sand martin nests**

| Вид / Species | ЧОКИ / RCL | ЧНПО / CISO | ЧНП / CIS | ЧВП / CLS | ЧОКК / CRCL | ПНП / FPS | КПС / KSL | ТКП / DKS |
|--------------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| <i>Am. delicatus</i> | 0,1/SR | 0,1/SR | 0,2/SR | | | | | 0,3/SR |
| <i>An. casalis</i> | 96,2/E | 93,4/E | 41,1/E | 82,2/E | 42,2/E | 99,4/E | 98,4/E | 99,4/E |
| <i>Cyrtolaelaps</i> sp. | | | 0,2/SR | | | | | |
| <i>C. zachvatkini</i> | 0,1/SR | | | | | | | |
| <i>D. hirundinis</i> | 0,1/SR | | | | 3,1/R | | | |
| <i>E. tori</i> | | | | | | | 1,0/SR | |
| <i>Eu. stabularis</i> | 0,1/SR | | | | | | | |
| <i>G. aculeifer</i> | 0,1/SR | 0,1/SR | 2,3/R | | 0,7/SR | 0,4/SR | 0,3/SR | |
| <i>G. brevipilis</i> | | | | | 0,9/SR | | | |
| <i>G. expolitus</i> | | 6,2/SD | | 0,4/SR | | | | |
| <i>G. mandibularis</i> | | | 0,2/SR | | | | | |
| <i>Hypoaspis</i> sp. | 0,1/SR | | | | | 0,1/SR | | |
| <i>H. heselhausi</i> | 1,7/R | | | 0,8/SR | | | | |
| <i>H. horridus</i> | 0,1/SR | | | | | | | |
| <i>H. liponyssoides</i> | | | | | 0,2/SR | 0,1/SR | | |
| <i>H. lubrica</i> | 0,6/SR | 0,2/SR | 27,1/D | | | | 0,3/SR | |
| <i>L. muricatus</i> | | | | | 1,5/R | | | |
| <i>Melichares</i> sp. | 0,5/SR | | | 4,2/SD | 46,0/E | | | 0,3/SR |
| <i>P. perlucidus</i> | | | | | 0,2/SR | | | |
| <i>Pr. mica</i> | | | | | 0,2/SR | | | |
| <i>Rhodacarellus</i> sp. | | | | 0,4/SR | | | | |
| <i>S. miles</i> | 0,3/SR | | 28,9/D | 12,0/D | 5,0/SD | | | |
| Всего/Total | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Примечание. Классы доминирования: E – эудоминант, D – доминант, SD – субдоминант, R – рецедент, SR – субрецедент.

Note. Classes of dominance: E – eudominant, D – dominant, SD – subdominant, R – recedent, SR – subrecedent.



Исследуемые колонии не имеют характерного комплекса доминантных видов. В большинстве колоний он состоит из одного вида *Androlaelaps casalis* (Berlese, 1887), который паразитирует на *R. riparia*. Только на двух участках (ЧНП и ЧОКС) доминирующая группа состояла из двух или трех видов. Изменение в структуре доминантных видов связано с более высокой влажностью, наблюдавшейся в норах у птиц в данных колониях.

Заключение

В результате проведенных исследований на территории Саратовской области в гнездах береговой ласточки был выявлен 21 вид гамазовых клещей, относящийся к 10 семействам. Наибольшее видовое разнообразие зафиксировано в колониях, расположенных в черноземе остаточного-карбонатного на известняке – 12 видов, наименьшее – в колонии расположенной в темно-каштановой на песке – 3 вида. Наибольшей численностью, числом видов и оригинальностью видового состава характеризовались колонии, расположенные в черноземах остаточного-карбонатных (12 видов, 6719 экз.) и в черноземах неполноразвитых (5 видов, 1117 экз.). Доминантную группировку составляют 3 вида: эктопаразит – *Androlaelaps casalis* (Berlese, 1887) и два хищных вида *Stratiolaelaps miles* (Berlese, 1892) и *Hypoaspisella lubrica* (Oudemans & Voigts, 1904).

Список литературы

1. Krantz G. W., Walter D. E. A Manual of Acarology. 3rd ed. Lubbock : Texas Tech University Press, 2009. 807 p.
2. Walter D. E., Proctor H. C. Mites: Ecology, evolution and behavior. 2nd ed. Sydney : University of New South Wales Press, 2013. 494 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7164-2>
3. Gerlach J., Samways M., Pryke J. Terrestrial invertebrates as bioindicators: An overview of available taxonomic groups // Journal of Insect Conservation. 2013. Vol. 17. P. 831–850. <https://doi.org/10.1007/s10841-013-9565-9>
4. Huguier P., Manier N., Owojori O.J., Bauda P., Pandard P., Römbke J. The use of soil mites in ecotoxicology: A review // Ecotoxicology. 2015. Vol. 24. P. 1–18. <https://doi.org/10.1007/s10646-014-1363-y>
5. Давидович В. Ф. Ландшафтно-географические особенности фауны гамазовых клещей мышевидных грызунов Саратовской области // Первое акарологическое совещание АН СССР : тез. докл. М. ; Л. : Наука, 1966. С. 76–77.
6. Поршаков А. М., Яковлев С. А., Курняева А. Д. Гамазовые клещи мелких млекопитающих полупустынной зоны саратовского Заволжья // Паразитология. 2017. Т. 51, № 2. С. 132–142.
7. Поршаков А. М., Чекашов В. Н., Захаров К. С. Гамазовые клещи мелких млекопитающих Красноармейского района Саратовской области // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 4. С. 405–409. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-4-405-409>
8. Поршаков А. М., Корнеев М. Г., Чекашов В. Н., Шиллов М. М. Гамазовые клещи как сочлены гнездовноротовых микробиоценозов мышевидных грызунов Саратовской области // Danish Scientific Journal. 2018. Т. 9, № 2. С. 10–13.
9. Кондратьев Е. Н. К фауне гамазовых клещей гнезд береговой ласточки (*Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. 2019. Вып. 16. С. 90–92.
10. Кондратьев Е. Н., Корнеев М. Г., Поршаков А. М., Матросов А. Н. Гамазовые клещи гнезд береговой ласточки (*Riparia riparia* (Linnaeus, 1758)) на территории Саратовской области // Паразитология. 2021. Т. 55, № 4. С. 346–352. <https://doi.org/10.31857/S0031184721040062>
11. Корнеев М. Г., Поршаков А. М., Яковлев С. А., Матросов А. Н., Сажнев А. С. Членистоногие – обитатели нор береговой ласточки *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) (Aves: Hirundinidae) на территории Саратовской области // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 189–199. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-189-199>
12. Корнеев М. Г., Поршаков А. М., Чекашов В. Н. 2022. Гамазовые клещи (Mesostigmata: Gamasina), обнаруженные в нежилых подснежных гнездах обыкновенной полевки *Microtus arvalis* s. l. (Rodentia: Cricetidae) на территории Духовницкого района Саратовской области // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 170–176. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-170-176>
13. Голуб В. Б., Цуриков М. Н., Прокин А. А. Коллекции насекомых: сбор, обработка и хранение материала. 2-е изд. М. : Товарищество научных изданий КМК, 2021. 358 с.
14. Beaulieu F., Dowling A. P., Klompen H., de Moraes G. J., Walter D. E. Superorder Parasitiformes Reuter, 1909 // Zootaxa. 2011. Vol. 3148. P. 123–128. <https://doi.org/10.11646/zootaxa.3148.1.23>
15. Demite P. R., Moraes G. J., de McMurtry J. A., Denmark H. A., Castilho R. C. Phytoseiidae Database. 2023. URL: www.lea.esalq.usp.br/phytoseiidae (дата обращения: 02.02.2023).
16. de Moraes G. J., Britto E. P., Mineiro J. L. D. C., Haliday V. Catalogue of the mite families Ascidae Voigts & Oudemans, Blattisociidae Garman and Melichari-



- dae Hirschmann (Acari: Mesostigmata) // *Zootaxa*. 2016. Vol. 4112. P. 1–299. <https://doi.org/10.11646/zootaxa.4112.1.1>
17. Mašán P., Halliday B. Review of the mite family Pachylaelapidae (Acari: Mesostigmata) // *Zootaxa*. 2014. Vol. 3776. P. 1–66. <https://doi.org/10.11646/zootaxa.3776.1.1>
 18. Mašán P., Özbek H. H., Fenda P. Two new species of *Pachylaelaps* Berlese, 1888 from the Iberian Peninsula, with a key to European species (Acari, Gamasida, Pachylaelapidae) // *ZooKeys*. 2016. Vol. 603. P. 71–95. <https://doi.org/10.3897/zookeys.603.9038>
 19. de Moraes G. J., Moreira G. F., Freire R. A. P., Beaulieu F., Klompen H., Halliday B. Catalogue of the free-living and arthropod-associated Laelapidae Canestrini (Acari: Mesostigmata), with revised generic concepts and a key to genera // *Zootaxa*. 2022. Vol. 5184. P. 1–509. <https://doi.org/10.11646/zootaxa.5184.1.1>
 20. Болдырев В. А. Полевые исследования морфологических признаков почв. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2006. 60 с.
 21. Болдырев В. А., Невский С. А., Давиденко О. Н., Седова О. В., Гребенюк С. И., Давиденко Т. Н., Писктов В. В., Архшова Е. А., Степанов М. В., Торгашкова О. Н., Горин В. И., Бекренева Е. С., Закурдаева М. В. Биоразнообразие и охрана природы в Саратовской области: эколого-просветительская серия для населения : в 4 кн. Книга 3. Растительность. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. 240 с.
 22. Гришин П. Н., Кравченко В. В., Болдырев В. А. Почвы Саратовской области, их происхождение, состав и агрохимические свойства : учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Агрохимия и агропочвоведение». Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. 174 с.
 23. Потапов М. Б., Кузнецов Н. А. Методы исследования сообществ микроартропод : пособие для студентов и аспирантов. М. : Товарищество научных изданий КМК, 2011. 84 с.
 24. Engelmann H. D. Zur Dominanzklassifizierung von Bodenarthropoden // *Pedobiologia*. 1978. Bd. 18. S. 378–380 (in German).
 - logy: A review. *Ecotoxicology*, 2015, vol. 24, pp. 1–18. <https://doi.org/10.1007/s10646-014-1363-y>
 5. Davidovich V. F. Landscape and geographical features of the fauna of gamasid mites of mouse-like rodents on the Saratov region. In: *Pervoe akarologicheskoe soveshchanie AN SSSR: tez. dokl.* [First Acarological Meeting of AN SSSR: Abstract of reports]. Moscow, Leningrad, Nauka, 1966, pp. 76–77 (in Russian).
 6. Porshakov A. M., Yakovlev S. A., Kurnyzeva A. D. Gamasid mites of small mammals in the semi-desert territories of the Saratov trans-volga regions. *Parazitologiya*, 2017, vol. 51, no. 2, pp. 132–142 (in Russian).
 7. Porshakov A. M., Chekashov V. N., Zakharov K. S. Gamasid mites of the small mammals habitant in the Krasnoarmeisky locality of the Saratov region. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 4, pp. 405–409 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-4-405-409>
 8. Porshakov A. M., Korneev M. G., Chekashov V. N., Shilov M. M. Gamasid mites as co-members of nesting-burrow micro-biocenoses of mouse-like rodents in the Saratov region. *Danish Scientific Journal*, 2018, vol. 9, no. 2, pp. 10–13 (in Russian).
 9. Kondratyev E. N. To the mites fauna of sand martin (*Riparia riparia* Linnaeus, 1758) nests of Saratov province. *Entomological and Parasitological Investigations in Volga Region*, vol. 16, pp. 90–92 (in Russian).
 10. Kondratyev E. N., Korneev M. G., Porshakov A. M., Matrosov A. N. Gamasid mites in nests of the sand martin (*Riparia riparia* (Linnaeus, 1758)) in the territory of Saratov province. *Parazitologiya*, 2021, vol. 55, no. 4, pp. 346–352 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0031184721040062>
 11. Korneev M. G., Porshakov A. M., Jakovlev S. A., Matrosov A. N., Sazhnev A. S. 2020. Arthropods – inhabitants of burrows of the Sand martin *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) (Aves: Hirundinidae) on the territory of the Saratov Province. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 189–199 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-189-199>
 12. Korneev M. G., Porshakov A. M., Chekashov V. N. Gamasid mites (Mesostigmata: Gamasina) sampled in uninhabited nests of the common vole *Microtus arvalis* s. l. (Rodentia: Cricetidae) on the territory of the Dukhovnitsky district of the Saratov region *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 170–176 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-170-176>
 13. Golub V. B., Tsurikov M. N., Prokin A. A. *Kolleksii nasekomykh: sbor, obrabotka i khranenie materiala. 2-e izd.* [Insect collections: Collection, processing and storage of material. 2nd ed.]. Moscow, KMK Scientific Press, 2021. 358 p. (in Russian).
 14. Beaulieu F., Dowling A. P., Klompen H., de Moraes G. J., Walter D. E. Superorder Parasitiformes Reuter, 1909. *Zootaxa*, 2011, vol. 3148, pp. 123–128. <https://doi.org/10.11646/zootaxa.3148.1.23>

References

1. Krantz G. W., Walter D. E. *A Manual of Acarology*. 3rd ed. Lubbock, Texas Tech University Press, 2009. 807 p.
2. Walter D. E., Proctor H. C. *Mites: Ecology, Evolution and Behavior*. 2nd ed. Sydney, University of New South Wales Press, 2013. 494 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7164-2>
3. Gerlach J., Samways M., Pryke J. Terrestrial invertebrates as bioindicators: An overview of available taxonomic groups. *Journal of Insect Conservation*, 2013, vol. 17, pp. 831–850. <https://doi.org/10.1007/s10841-013-9565-9>
4. Huguier P., Manier N., Owojori O. J., Bauda P., Pandard P., Römbke J. The use of soil mites in ecotoxicology: A review. *Ecotoxicology*, 2015, vol. 24, pp. 1–18. <https://doi.org/10.1007/s10646-014-1363-y>



15. Demite P. R., Moraes G. J., de McMurtry J. A., Denmark H. A., Castilho R. C. *Phytoseiidae Database*. 2023. Available at: www.lea.esalq.usp.br/phytoseiidae (accessed February 2, 2023).
16. De Moraes G. J., Britto E. P., Mineiro J. L. D. C., Halliday B. Catalogue of the mite families Ascidae Voigts & Oudemans, Blattisociidae Garman and Melicharidae Hirschmann (Acari: Mesostigmata). *Zootaxa*, 2016, vol. 4112, pp. 1–299. <https://doi.org/10.11646/zootaxa.4112.1.1>
17. Mašán P., Halliday B. Review of the mite family Pachylaelapidae (Acari: Mesostigmata). *Zootaxa*, 2014, vol. 3776, pp. 1–66. <https://doi.org/10.11646/zootaxa.3776.1.1>
18. Mašán P., Özbek H. H., Fend'a P. Two new species of *Pachylaelaps* Berlese, 1888 from the Iberian Peninsula, with a key to European species (Acari, Gamasida, Pachylaelapidae). *ZooKeys*, 2016, vol. 603, pp. 71–95. <https://doi.org/10.3897/zookeys.603.9038>
19. de Moraes G. J., Moreira G. F., Freire R. A. P., Beaulieu F., Klompen H., Halliday B. Catalogue of the free-living and arthropod-associated Laelapidae Canestrini (Acari: Mesostigmata), with revised generic concepts and a key to genera. *Zootaxa*, 2022, vol. 5184, pp. 1–509. <https://doi.org/10.11646/zootaxa.5184.1.1>
20. Boldyrev V. A. *Polevye issledovaniya morfologicheskikh priznakov pochv* [Field studies of Morphological Characteristics of Soils]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2006. 60 p. (in Russian).
21. Boldyrev V. A., Nevskij S. A., Davidenko O. N., Sedova O. V., Grebenjuk S. I., Davidenko T. N., Pisktov V. V., Arshova E. A., Stepanov M. V., Torgashkova O. N., Gorin V. I., Bekreneva E. S., Zakurdaeva M. V. *Bioraznoobrazie i okhrana prirody v Saratovskoy oblasti: jekologo-prosvetitel'skaja serija dlja naselenija: v 4 kn. Kniga 3. Rastitelnost'* [Biodiversity and nature conservation in the Saratov oblast: environmental education series for the population: in 4 books. Book 3. Vegetation]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2011. 240 p. (in Russian).
22. Grishin P. N., Kravchenko V. V., Boldyrev V. A. *Pochvy Saratovskoj oblasti, ikh proishozhdenie, sostav i agrokhimicheskie svoystva: uchebnoe posobie dlya studentov vysshikh uchebnykh zavedeniy, obuchayushchikhsya po napravleniyu "Agrokimiya i agropochvedenie"* [Soils of the Saratov oblast, their origin, composition and agrochemical properties: A textbook for students of higher educational institutions studying in the direction of "Agrochemistry and agro-soil science"]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2011. 174 p. (in Russian).
23. Potapov M. B., Kuznetsov N. A. *Metody issledovaniia soobshchestv mikroartropod: posobie dlia studentov i aspirantov* [Methods for studying microarthropod communities: A manual for undergraduate and graduate students]. Moscow, KMK Scientific Press, 2011. 84 p. (in Russian).
24. Engelmann H. D. Zur Dominanzklassifizierung von Bodenarthropoden. *Pedobiologia*, 1978, Bd. 18, S. 378–380 (in German).

Поступила в редакцию: 23.04.2024; одобрена после рецензирования 27.05.2024;
принята к публикации 28.05.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 23.04.2024; approved after reviewing 27.05.2024;
accepted for publication 28.05.2024; published 30.09.2024



ISSN 1816-9775 (Print). ISSN 2541-8971 (Online)
Известия Саратовского университета. Новая серия.
Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Том 24, выпуск 3

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА Новая серия

- Серия: Акмеология образования. Психология развития
- Серия: История. Международные отношения
- Серия: Математика. Механика. Информатика
- Серия: Науки о Земле
- Серия: Социология. Политология
- Серия: Физика
- Серия: Филология. Журналистика
- Серия: Философия. Психология. Педагогика
- Серия: Химия. Биология. Экология**
- Серия: Экономика. Управление. Право

