

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
КРЫМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
УНИВЕРСИТЕТА имени В. И. ВЕРНАДСКОГО.
БИОЛОГИЯ. ХИМИЯ
Научный журнал

Том 1 (67), № 4

Журнал «Ученые записки Крымского федерального
университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия»
является историческим правопреемником журнала «Ученые записки
Таврического университета», который издается с 1918 г.

Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского
Симферополь, 2015

Печатается по решению Ученого совета Крымского федерального
университета имени В. И. Вернадского, протокол № 17 от 4 декабря 2015 г.

Редакционный совет журнала
«Ученые записки Крымского федерального университета
имени В. И. Вернадского. Биология. Химия»:

Главный редактор – Чуян Елена Николаевна, д. б. н., проф.

Раздел «Биология»:

1. Ивашов Анатолий Васильевич, д. б. н., проф.
2. Коношенко Светлана Владимировна, д. б. н., проф.
3. Коренюк Иван Иванович, д. б. н., проф.
4. Котов Сергей Федорович, к. б. н., доц.
5. Лебедева Наталья Николаевна, д. б. н., проф.
6. Отурина Ирина Павловна, к. б. н., доц.
7. Павленко Владимир Борисович, д. б. н., проф.
8. Симчук Андрей Павлович, д. б. н., проф.
9. Темурьянц Наталья Арменаковна, д. б. н., проф. (редактор раздела «Биология»)

Раздел «Химия»:

10. Гришковец Владимир Иванович, д. х. н., проф. (редактор раздела «Химия»)
11. Еременко Игорь Леонидович, академик РАН
12. Земляков Александр Евгеньевич, д. х. н., проф.
13. Новоторцев Владимир Михайлович, академик РАН
14. Панюшкин Виктор Терентьевич, д. х. н., проф.
15. Федоренко Александр Михайлович, д. х. н., проф.
16. Чирва Василий Яковлевич, д. х. н., проф.
17. Шульгин Виктор Федорович, д. х. н., проф.

Подписано в печать 24.12.2015. Формат 70x100 1/16
30 усл. п. л. Заказ № НП/17

Отпечатано в издательском отделе КФУ имени В. И. Вернадского
295007, г. Симферополь, пр. Академика Вернадского, 4
<http://sn-biolchem.cfuv.ru>

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
«Биология, химия». Том 1 (67). 2015. № 4. С. 3–9.

УДК 612.65 : 616-056.216

ОСОБЕННОСТИ ФОНОВОЙ ЭЭГ У ДЕТЕЙ-СИРОТ В ВОЗРАСТЕ ОТ ПОЛУТОРА ДО ТРЕХ С ПОЛОВИНОЙ ЛЕТ

Белалов В. В.¹, Дягилева Ю. О.¹, Тимуш И. Я.², Юрченко И. А.¹, Павленко В. Б.¹

¹*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия*

²*Детский дом «Елочка», Симферополь, Республика Крым*
E-mail: vadyum.bielalov@gmail.com

Изучали особенности спектральной плотности мощности (СПМ) ритмов электроэнцефалограммы (ЭЭГ) в состоянии относительного покоя у детей-сирот (n=41) и у детей из семей (n=50) возрастом от двух с половиной до трех с половиной лет по значениям СПМ в диапазонах тета- (3–5 Гц), альфа- (6–9 Гц), бета- (11–25 Гц) и гамма-ритмов (26–45 Гц) 16 отведений ЭЭГ. Сравнение показателей СПМ выявило значимые отличия ритмов ЭЭГ детей-сирот по сравнению с детьми из семей. У детей-сирот в центральных отведениях СПМ альфа-, бета- и гамма-ритмов ЭЭГ оказалась значимо ниже. Предполагается, что меньший уровень СПМ в высокочастотном диапазоне ЭЭГ может свидетельствовать о некотором отставании в развитии нейронных сетей мозга.

Ключевые слова: электроэнцефалограмма, дети-сироты.

ВВЕДЕНИЕ

Объектом интереса многих исследователей в настоящее время являются нейрофизиологические особенности становления электрической активности коры у детей-сирот [1–5]. Было обнаружено, что у детей возрастом 24–36 месяцев, воспитывающихся в детском доме, повышена мощность низкочастотных ритмов [6] и снижена высокочастотных ритмов [4]. Принято считать [7] что увеличение мощности тета-ритма в указанном возрасте отражает задержку в развитии неокортекса, которая может быть вызвана психосоциальными проблемами (пребывание в детском доме или воспитание в неблагополучных семьях). Лонгитюдные исследования показали, что у многих детей, которые демонстрировали чрезмерную, по сравнению со сверстниками, амплитуду тета-ритма в возрасте трех лет, к шести годам проявляются симптомы синдрома дефицита внимания и гиперактивности [7]. Одним из индикаторов адекватно развивающихся структур ЦНС является своевременное развитие ритмов более высокой частоты.

У детей, которые первоначально воспитывались в детском доме, после усыновления в семьях наблюдается резкий скачок в когнитивном и речевом

развитии [7]. Однако дисбаланс в мощности ритмов ЭЭГ у таких детей сохраняется еще длительное время [6]. В то же время, нейрофизиологические механизмы задержек в становлении ЭЭГ остается малоизученным, а имеющиеся данные противоречивы.

Целью настоящего исследования было выявление и анализ особенностей показателей спектральной плотности мощности (СПМ) ритмов ЭЭГ в состоянии относительного покоя у детей-сирот в возрасте от полутора до трех с половиной лет, воспитывающихся в Доме ребенка г. Симферополя, и детей того же возраста, проживающих в полных семьях на территории Республики Крым.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследовании принял участие 91 ребенок. Основную группу составляли социальные сироты из Дома ребенка «Елочка» (г. Симферополь) ($n=41$; 27 мальчиков и 14 девочек) возрастом от 30 до 41 месяца (средний возраст – 36 ± 2 месяца). Контрольная группа была представлена детьми из полных семей ($n=50$; 31 мальчик и 19 девочек) возрастом от 29 до 42 месяцев (средний возраст – 35 ± 3 месяца). В обследованные группы не были включены дети: а) вес которых при рождении был менее двух с половиной килограммов, б) имеющие генетические заболевания, в) имеющие записи в медицинской карточке о заболеваниях ЦНС, г) с зарегистрированным фетальным алкогольным синдромом, д) рисующие левой рукой. В основную группу также не включались дети, пребывающие в доме ребенка менее года. Регистрация ЭЭГ у детей-сирот проводилась на основании официального разрешения руководителей дома ребенка «Елочка», и в присутствии психолога данного учреждения. В контрольную группу дети были набраны с помощью объявлений, размещенных в детских садах г. Симферополя. Родителям были предоставлены все необходимые сведения о процедуре исследования, было получено согласие на бесплатное участие ребенка в данном исследовании.

Регистрацию ЭЭГ осуществляли с помощью компьютерного телеметрического электроэнцефалографа «Expert» (фирма «Тредекс»). Для обработки и анализа ЭЭГ использовали программу «EEG Mapping б», разработанную в лаборатории нейроэтологии Крымского федерального университета (программист Е. Н. Зинченко). ЭЭГ-потенциалы отводили монополярно от локусов Fp1, Fp2, F3, F4, F7, F8, C3, C4, T3, T4, T5, T6, P3, P4, O1 и O2 в соответствии с международной системой «10–20». В качестве референтного электрода в каждом случае использовали все электроды, кроме активного, объединенные вместе. Нейтральный («заземляющий») электрод располагали между локусами C3 и C4. Частоты среза фильтров высоких и низких частот составляли соответственно 1,5 и 48 Гц, частота оцифровки ЭЭГ-сигналов – 250 с^{-1} . Записи ЭЭГ предварительно просматривали, связанные с движениями артефакты удаляли. Записи ЭЭГ детей, содержащие большое количество артефактов, были исключены из обработки, то есть эти дети не были включены в общую выборку. На основании анализа данных литературы, с учетом возраста детей [8–10], нами приняты такие частотные границы ритмов ЭЭГ детей: тета- (3–5 Гц), альфа- (6–9 Гц), бета- (11–25 Гц) и гамма- (26–45 Гц) ритмов. Дельта-ритм в работе не рассматривался. Во время регистрации фоновой ЭЭГ для

достижения относительного покоя детей просили посидеть с открытыми глазами спокойно и расслаблено. Статистическая обработка проводилась с использованием модуля ANOVA и применением критерия Тьюки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от принадлежности к исследуемой группе и локуса отведения были выявленные значимые различия в показателях выраженности ЭЭГ детей. На рис. 1 представлена диаграмма, отражающая отличия в СПМ для ритмов ЭЭГ у детей-сирот, по сравнению со сверстниками из семей.

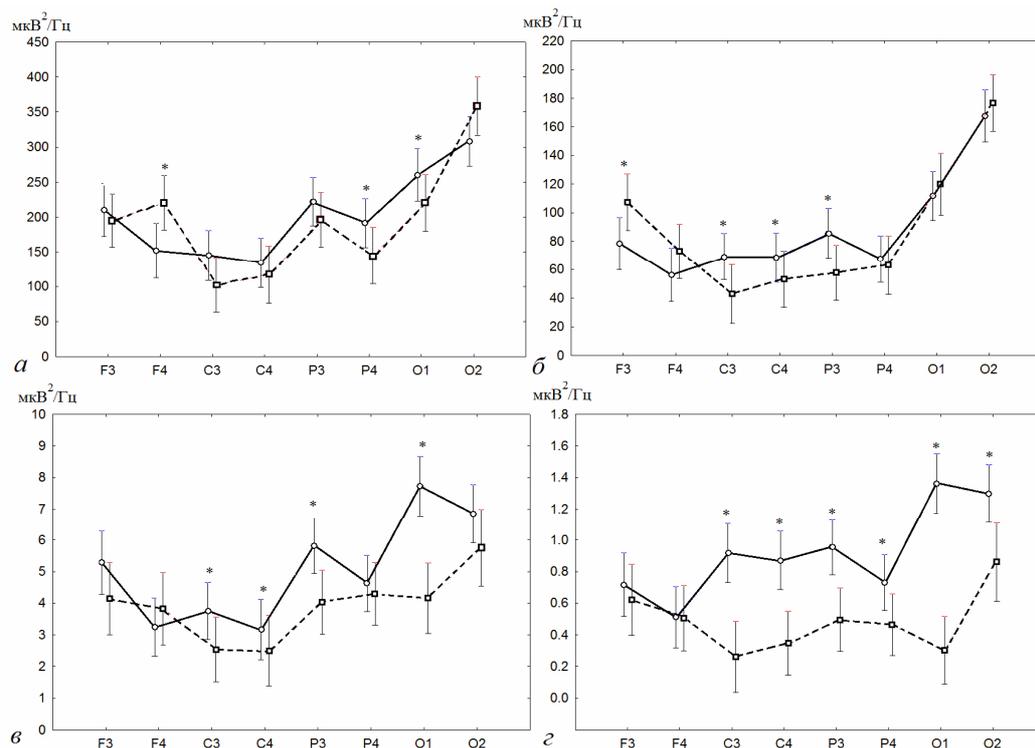


Рис. 1. Диаграмма, отражающая отличия в спектральной плотности мощности (СПМ) тета- (а), альфа- (б), бета- (в) и гамма-ритмов (г) фоновой ЭЭГ детей-сирот (пунктирная линия) и детей из семей (непрерывная линия). По оси абсцисс представлены локусы исследуемых отведений, по оси ординат – значения СПМ ритмов ЭЭГ в $\text{мкВ}^2/\text{Гц}$. Звездочками отмечены случаи различий в СПМ ритмов при $p \leq 0,05$.

Метод ANOVA продемонстрировал значимые эффекты, влияющие на СПМ тета-ритма (рис. 1, а): фактора локуса отведения ($F(7,812)=23,73$, $p=0,001$), а также взаимодействия факторов локуса и группы ($F(7,812)=2,4$, $p=0,017$). Апостериорное

сравнение разностей средних по критерию Тьюки позволило заключить, что в локусе F4 у детей-сирот отмечается значимое повышение значений СПМ тета-ритма, а в локусах P4 и O1 – его пониженное значение, по сравнению с контрольной группой. Т.А. Строганова [8] связывает высокую энергию тета-ритма с оптимальными условиями для процессов созревания неокортекса [9, 10]. Возможно, измененный паттерн тета-ритма ЭЭГ является следствием отставания развития нейронных сетей в лобных отделах коры у детей основной групп.

Применение ANOVA выявило значимое влияние взаимодействия факторов группы и локуса отведения ($F(7,834)=2,29$, $p=0,025$) на величину СПМ альфа-ритма ЭЭГ (рис. 1, б). Применение критерия Тьюки позволило выявить отведения, в которых среднее значение СПМ альфа-ритма у детей-сирот по сравнению с контрольной группой повышено (F3), и понижено (C3, C4, P3). Более высокие значения СПМ альфа-ритма могут свидетельствовать о преобладании процессов торможения в соответствующем регионе неокортекса. Поскольку усиление альфа-ритма у испытуемых основной группы отмечается в левом лобном отведении, а активность лобных зон связывают с развитием социального интеллекта, то повышенная СПМ данного ритма ЭЭГ может свидетельствовать о неадекватном развитии социо-когнитивной сферы у детей-сирот [9, 11].

Метод ANOVA выявил значимые эффекты как факторов локуса ($F(7,812)=23,7$, $p=0,0001$) и группы ($F(1,863)=19,5$, $p=0,001$), так и их взаимодействия ($F(7,834)=2,45$, $p=0,017$) по отношению к СПМ бета-ритма ЭЭГ (рис 1, в). Критерий Тьюки выявил пониженное значение СПМ бета-ритма у детей-сирот в отведениях C3, C4, P3 и O1 по сравнению с контрольной группой. Выраженное наличие бета-ритма в определенном участке неокортекса во время спокойного бодрствования может быть свидетельством подготовки «оптимальных» условий для активации и работы коркового центра. Преобладание бета-ритма в конкретном полушарии во время активного восприятия речи указывает на расположение там речевых центров [12]. Следовательно, пониженные значения СПМ для бета-ритма могут указывать на наличие диспропорций в развитии данных центров.

Применение ANOVA выявило значимые эффекты как факторов локуса ($F(7,812)=5,68$, $p=0,0001$) и группы ($F(1,863)=72,96$, $p=0,0001$), так и их взаимодействия ($F(7,834)=5,22$, $p=0,0001$) по отношению к СПМ гамма-ритма ЭЭГ (рис 1, г). Апостериорное сравнение разностей средних по критерию Тьюки позволило заключить, что в большинстве исследуемых локусах СПМ гамма-ритма была значимо ниже в группе детей-сирот. Значимое преобладание СПМ гамма-ритма в большинстве исследуемых отведений у детей из семей, вероятно, указывает на более высокую активность корковых нейронных цепей [11], отражающую, в частности, взаимосвязь процессов сознания и памяти [13]. Пониженная СПМ высокочастотных ритмов ЭЭГ у детей-сирот в состоянии относительного покоя может свидетельствовать о наличии некоторых задержек в созревании коры и подкорковых структур.

Полученные данные о снижении энергии высокочастотных диапазонов ЭЭГ у детей-сирот в ситуации относительного покоя по сравнению с детьми, воспитывающимися в семьях, согласуются с результатами других исследователей

[14, 15]. В то же время, выявленное нами преобладание тета-ритма в теменных и затылочных отведениях у детей из семей, другими авторами отмечалось при регистрации ЭЭГ в ситуации устойчивого зрительного внимания [8], а не в условиях относительного покоя. Необходимы дальнейшие исследования, направленные на выяснение особенностей паттерна фоновой ЭЭГ у детей-сирот, зарегистрированных в условиях устойчивого зрительного внимания по сравнению с условиями относительного покоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обнаружено, что показатели СПМ ритмов ЭЭГ, зарегистрированной в состоянии относительного покоя, значимо отличаются у детей-сирот по сравнению с детьми из семей. У детей-сирот понижена СПМ гамма-ритма ЭЭГ в семи отведениях, и бета-ритма – в четырех отведениях. Значимое повышение СПМ было зарегистрировано лишь в левом лобном отведении для альфа-ритма и в правом лобном – для тета-ритма ЭЭГ.
2. Выявленные изменения паттерна текущей ЭЭГ у детей сирот могут отражать неоптимальное, для исследуемого возраста, состояние неокортекса, которое может обуславливать снижение значений показателя развития когнитивно-речевой сферы.

Список литературы

1. Smyke A. T. A new model of foster care for young children: the Bucharest early intervention project / A. T. Smyke, C. H. Zeanah, N. A. Fox, C. A. Nelson // *Adols Psychiatric Clin N Am* – 2009. – Vol. 18 (3) – P. 721–734.
2. Zeanach C. H. Attachment in institutionalized and non-institutionalized Romanian children / C. H. Zeanach, A. T. Smyke, and S. F. M. Kuga // *Children development*. – 2006. – Vol. 76. (19) – P. 1015–1028.
3. Juffer F. Behavior problems and mental health referrals of international adoptees: A meta-analysis / F. Juffer, M. H. Van IJzendoorn // *J. American Medical Association*. – 2005. – Vol. 293(20). – P. 569–577.
4. Karel S. R. Analysis of environmental deprivation: Cognitive and social development in Romanian orphans / S. R. Karel, B. J. Freeman // *J. of Child Psychology and Psychiatry*. – 1994. – Vol. 35 (4). – P. 769–781.
5. Белалов В.В. ЭЭГ-корреляты развития речи у детей сирот, возрастом до трех с половиной лет / В. В. Белалов, Ю. О. Дягилева, А. Я. Хрипун // *Ученые записки Таврического национального Университета им. В. И. Вернадского. Серия: Биология, Химия*. – 2013. – Т 26 (65). – № 1. – С. 3–9.
6. Raine A. Early educational and health enrichment at age 3-5 years is associated with increased autonomic and central nervous system arousal and orienting at age 11 years / A. Raine, P. H. Venables, C. Dalaces // *Psychophysiology* – 2001. – Vol. 38(2). – P. 254–266.
7. Marshall P. J. the Bucharest Early Intervention Project Core Group. A comparison of the electroencephalogram between institutionalized and community children in Romania / P. J. Marshall, N. A. Fox // *Journal of Cognitive Neuroscience*. – 2004 – Vol. 16 (8). – P. 1327–1338.
8. Strogonova T. A. EEG alpha rhythm in infants / T. A. Strogonova, E. V. Orekhova, I. N. Posikera // *Clin. Neurophysiology*. – 1999. – Vol. 110(6). – P. 997–1012.
9. Klimesch W. EEG alpha and theta oscillations reflect cognitive and memory performance: a review and analysis / W. Klimesch // *Brain Res. Rev.* – 1999 – Vol. 29(2-3). – P. 169–195.
10. Buzsáki G. Theta oscillations in the hippocampus / G. Buzsáki // *Neuron*. – 2002. – Vol. 33(3). – P. 325–340.
11. Laufs H. Where the BOLD signal goes when alpha EEG leaves / H. Laufs, J. L. Holt, and R. Elfont // *Neuroimage*. – 2006. – Vol. 31(4). – P. 1408–1418.

12. Wrybel A. Beta activity: a carrier for visual attention / A. Wrybel // *Acta Neurobiol. Exp.* – 2000. – Vol. 60(2). – P. 247–260.
13. Ploner M. Oscillatory activity reflects the excitability of the human somatosensory system / M. Ploner, J. Gross, and L. Timmermann // *Neuroimage.* – 2006. – Vol. 32(3). – P. 1231–1236.
14. Marshall P. J. Development of the EEG from 5 months to 4 years of age / P. J. Marshall, Y. Bar-Haim, and N. A. Fox // *Clinical Neurophysiology.* – 2002. – Vol. 113 (8). – P.1199 – 1208.
15. Куленкова А. А. Особенности биоэлектрической активности мозга детей раннего возраста, воспитывающихся в детском доме / А. А. Куленкова, Ю. О. Дягилева, В. Б. Павленко, В. В. Белалов, О. М. Кочухова // *Журнал высшей нервной деятельности* – 2015. – Т 65 (5). – С. 607–615.

CHARACTERISTICS OF BASELINE EEG OF INSTITUTIONAL CHILDREN AGED FROM ONE AND A HALF TO THREE AND A HALF YEARS

Bielalov V. V., Dyagileva Iu. O., Timush I. Ya., Yurchenko I. A., Pavlenko V. B.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: vadim.belalov@mail.ru*

The aim of this study was to identify and analyze the performance characteristics of the power spectral density (PSD) EEG rhythms in a state of relative dormancy orphans between the ages of one and a half to three and a half years, the child brought up in the House of Simferopol, and children of the same age living in two-parent families in the Republic of Crimea. The survey is not the children were included: a) whose weight at birth was less than two and a half kilograms, b) with genetic diseases, c) have entries in the medical record of the diseases of the central nervous system, d) a registered fetal alcohol syndrome, e) depicting the left hand. The group of orphans also included children, who are in the child's home less than a year. We studied the characteristics of the power spectral density (PSD) rhythms of the electroencephalogram (EEG) in a state of relative dormancy in orphans ($n = 41$) and children from families ($n = 50$) aged from two and a half to three and a half years from the values of the PSD in the range of theta (3–5 Hz), alpha (6–9 Hz), beta (11–25 Hz) and gamma rhythms (26–45 Hz) waves using 16 recording electrodes. During registration EEG to reach children of relative calm were asked to sit with open eyes calm and relaxed. Statistical analysis was performed using ANOVA module and using Tukey test. The parameters of the MTA EEG rhythms, registered in the state of relative rest, are significantly different from orphaned children compared to children from families. Children orphaned lowered JPM gamma rhythm EEG leads in seven, and the beta rhythm - four leads. A significant increase in SPM was recorded only in the left frontal leads to the alpha rhythm and the right frontal - EEG theta rhythm. The revealed changes the pattern of the current EEG orphans may reflect suboptimal, for the investigated age, state of the neocortex, which may account for declines in values of cognitive-verbal sphere. It is assumed that the lower level of the PSD in the high frequency range of the EEG may indicate a certain lag in the development of neural networks of the brain.

Keywords: electroencephalogram (EEG), orphan children.

References

1. Smyke A. T., Zeanah CH. Jr, Fox N. A., Nelson C. A. A new model of foster care for young children: the Bucharest early intervention project. *Adols Psychiatric Clin N Am*, **18** (3), 721 (2009).
2. Zeanah C. H., Smyke A. T., and Koga S. F. M. Attachment in institutionalized and non-institutionalized Romanian children, *Children development.*, **76** (19), 1015 (2006).
3. Juffer F., Van IJzendoorn M. H. Behavior problems and mental health referrals of international adoptees: A meta-analysis, *J. American Medical Association.*, **293**(20), 569 (2005).
4. Karel S. R., Freeman B. J. Analysis of environmental deprivation: Cognitive and social development in Romanian orphans, *J. of Child Psychology and Psychiatry*, **35** (4), 769 (1994).
5. Bielalov V. V., Dyagileva Iu. O., Khripun A. Y. Features of perception of male and female speech in orphans two and a half – three and a half years old, *Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Biology and Chemistry Sciences*, **26** (65), 1, 3 (2013).
6. Raine A., Venables P. H., Dalaces C. Early educational and health enrichment at age 3-5 years is associated with increased autonomic and central nervous system arousal and orienting at age 11 years, *Psychophysiology*, **38**(2), 254 (2001).
7. Marshall P. J., Fox N. A. the Bucharest Early Intervention Project Core Group. A comparison of the electroencephalogram between institutionalized and community children in Romania, *Journal of Cognitive Neuroscience*, **16** (8), 1327 (2004).
8. Strogonova T. A., Orekhova E. V., Posikera I. N. EEG alpha rhythm in infants, *Clin. Neurophysiology*, **110**(6), 997 (1999).
9. Klimesch W. EEG alpha and theta oscillations reflect cognitive and memory performance: a review and analysis, *Brain Res. Rev.*, **29**(2-3), 169 (1999).
10. Buzsáki G. Theta oscillations in the hippocampus, *Neuron*, **33**(3), 325 (2002).
11. Laufs H., Holt J. L., and Elfont R. Where the BOLD signal goes when alpha EEG leaves, *Neuroimage*, **31**(4), 1408 (2006).
12. Wrybel A. Beta activity: a carrier for visual attention, *Acta Neurobiol. Exp.*, **60**(2), 247 (2000).
13. Ploner M., Gross J., and Timmermann L. Oscillatory activity reflects the excitability of the human somatosensory system, *Neuroimage*, **32**(3), 1231 (2006).
14. Marshall P. J., Bar-Haim Y., and Fox N. A. Development of the EEG from 5 months to 4 years of age, *Clinical Neurophysiology*, **113** (8), 1199 (2002).
15. Kulenkova A. A., Dyagileva Yu. O., Pavlenko V. B., Beielalov V. V., Kochukhova O. M. Brain bioelectrical activity in early childhood specific for children living in orphanages, *Journal of higher nervous activity*, **65** (5), 607 (2015).

УДК 502.753

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОДДЕРЖАНИЮ И ВОССТАНОВЛЕНИЮ ПОПУЛЯЦИИ *JUNIPERUS FOETIDISSIMA* WILLD. В ГОРАХ КРЫМА

Коренькова О. О.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: o.o.korenkova@mail.ru*

Даны рекомендации по поддержанию и восстановлению крымской популяции *Juniperus foetidissima* Willd., произрастающей на территории Крымского природного заповедника, а также единичной особи можжевельника, обнаруженной на нижнем плато Чатыр-Дага.
Ключевые слова: *Juniperus foetidissima* Willd., популяция, лесовосстановление.

ВВЕДЕНИЕ

Влияние популяции *Juniperus foetidissima* Willd. на окружающую местность весьма велико. Заранее трудно представить всю цепь негативных последствий, возникших в результате ее исчезновения. Одним из факторов лимитирующих рост и развитие особей популяции *J. foetidissima* в Крымском природном заповеднике является чрезмерная численность копытных.

В настоящее время остро стоит вопрос по экологической оптимизации трофической цепи копытные животные – растение. Так по данным Ярыш В. Л., отсутствие мероприятий по регламентации взаимоотношений животных и растений ставит под угрозу не только существование популяций раритетных видов, но и основную цель заповедной территории, а именно сохранение уникальной флоры полуострова. В результате чего, на данном этапе развития, заповедника возникает необходимость регулирования численности копытных [1].

Кроме того, необходимо детально изучить питание и поведение животных, определить оптимальное количество запасов кормов и установить эффективные средства защиты растений от потрав. Наиболее важным показателем, определяющим оптимальную численность диких животных на территории заповедника является допустимая плотность населения данного вида животных в конкретных условиях обитания [2].

Целью проведенных исследований явился подбор наиболее оптимальных лесохозяйственных и лесовосстановительных мероприятий по поддержанию и восстановлению популяции *J. foetidissima* в горах Крыма.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились в течение 2013–2015 гг. Были особенности роста и развития популяции *J. foetidissima* (площадь популяции составляет 51,6 га), произрастающей на территории Крымского природного заповедника.

Определялось жизненное состояние, и основные таксационные показатели. Были установлены основные причины отсутствия естественного возобновления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мировой опыт ведения комплексных лесохозяйственных хозяйств показывает, что при чрезмерной плотности населения копытные глубоко и надолго подрывают кормовую емкость территории. Поэтому в настоящее время все больше внимания уделяется определению именно этого показателя, на основании которого разрабатываются и определяются способы регулирования численности поголовий [3].

Одним из способов оптимизации численности копытных, позволяющий не прибегать к отстрелу является применение репеллентов и аттрактантов, а также защита участков изгородью. К отвлекающим средствам относится зимняя подкормка. При этом необходимо учитывать, что животные отдают предпочтения одним растениям и совсем не едят или слабо едят другие. Подобное явление объясняется недостатком в их рационе минеральных и органических веществ и витаминов. В результате чего, даже при наличии зимней подкормки, животные отдают предпочтения молодым почкам и побегам. Для предотвращения подобной ситуации необходимо добавлять в рацион сочные корма, такие как картофель, морковь, сахарная свекла [4].

Для снижения стоимости и трудозатрат на зимнюю подкормку рекомендуется использовать раздробленные древесные ветви, разнотравье и пищевые отходы. При этом, по данным Недзельского Е. М., рационы для кабанов и оленей необходимо составлять с учетом высокого уровня обменной энергии протеина и других питательных и биологически активных веществ, используя дешевые недефицитные исходные корма (комбикорма) [5].

Кроме того, в условиях зимней подкормки, необходимо вводить в рацион травы с привлекательными свойствами, которые будут не только привлекать зверей к кормушке, но и отвлекать от популяции можжевельника и других ценных пород. Одним из таких травянистых растений может выступать крапива двудомная (*Urtica dioica* L.), она обладает высокими питательными и вкусовыми свойствами.

В случае зимней подкормки необходимо учитывать, что искусственная подкормка предотвращает гибель слабых животных, в результате чего отсутствует процесс элиминации худших особей. Кроме того, подкормка приводит к привязанности животных к определенным местам обитания, а как следствие увеличивается нагрузка на отдельные участки заповедника. Поэтому в отдельные теплые и малоснежные годы подкормка не должна осуществляться как массовое мероприятие [3].

Для регулирования численности копытных все больше популярности приобретает использование хищников, в частности волка. Основан данный прием на том, что волк селекционирует стадо лучше, чем человек. Именно деятельность

человека привела к нарушению системы «волк-копытные». Исключения активной действующей силы из экосистемы и сведение к минимуму роли хищничества в смертности травоядных привело к ускоренному увеличению численности копытных и расширению территории их обитания [6].

Еще одним методом регулирования численности копытных на территории хребта Синаб-Даг может выступать расселение животных. Кроме того ряд стран практикует, так называемые, «зимовочные заказники», в пределах которых на зимний промежуток времени концентрируют животных в расчете на подкормку и ветеринарную профилактику.

Для защиты наиболее ценных участков леса можно использовать ограждения. При этом необходимо учитывать дороговизну материалов и высокую степень трудозатрат. Проведенные на территории Крымского природного заповедника опыты В. Г. Мишнева по восстановлению буковых лесов с использованием ограждения дали потрясающий результат. В настоящее время участки пробных площадей значительно отличаются от основной территории леса. На них отмечается большое количество здорового жизнеспособного подростка. Еще одним положительным моментом в использовании ограждения является искусственное препятствие осыпающемуся грунту, который погребал под собой растущие на открытой местности проростки можжевельника.

В мировой практике восстановления можжевельников одним из наиболее распространенных мероприятий принято считать использование местной орнитофауны. Так, по данным Смирнова А. В., в Мичигане семена древовидных можжевельников распространяет обыкновенный свиристель (*Bombycilla garrulus* L.). Установлено, что одна птица за 5 часов пропускает через себя около 1000 шишкоягод [7].

В Крымском природном заповеднике свиристель – регулярно зимующая птица. Держится в одиночку и большими стаями, преимущественно в пойменном лесу. Костин Ю. В. зарегистрировал эту птицу как зимующую в буковых лесах, при этом держится она в одиночку или большими стаями [8].

Кроме того, искусственное привлечение насекомых птиц можно использовать для борьбы с насекомыми вредителями. Известно, что у некоторых представителей орнитофауны Крымского природного заповедника в желудках были обнаружены личинки, куколки и имаго вредных насекомых [3]. Так по данным Анохиной Ю. Р., ведущую роль в численности беспозвоночных вредителей в биоценозах играют колониальные виды воробьиных птиц. Именно колониальное гнездование позволяет сохранить высокую численности птиц на ограниченной территории в течение всего сезона [9].

Таким образом, резюмируя все выше сказанное, можно прийти к выводу о том, что без оптимизации взаимоотношений животных и растений, а также приведение численности копытных к допустимой плотности, проведение каких-либо восстановительных лесовосстановительных мероприятий не принесет положительного результата.

По данным Склонной Л. У., в силу отсутствия естественного возобновления, без помощи человека *J. foetidissima* обречен на вымирание. На участках, где

естественное возобновление главной породы не происходит или происходит в недостаточном количестве, осуществляются мероприятия по искусственному восстановлению древостоя. Кроме того, необходимо учитывать, что лесовосстановительные мероприятия принесут должный результат лишь при применении системного подхода к решению проблемы. Это прежде всего:

- отбор семенных деревьев;
- заготовка семян можжевельника;
- выращивание посадочного материала;
- посадка и посев культур;
- содействие естественному возобновлению;
- агротехнические уходы за культурами и естественными молодняками.

При этом важно помнить, что оценка качества, эффективности достигнутого уровня лесовосстановления будет осуществляться в течение довольно длительного периода.

В связи с критическим положением крымской популяции *J. foetidissima* единственно надежным методом ее поддержания и восстановления остается искусственное лесоразведение. Возобновление популяции можно вести в нескольких направлениях среди которых: семенное возобновление, возобновление методом дополнительных культур и с использованием пород-интродуцентов.

Подобные мероприятия по сохранению древовидных можжевельников проводились профессором П. А. Ганом в 1956 году на северном склоне Алтайского хребта. Созданные искусственные насаждения можжевельников доказали перспективность лесовосстановительных работ. В результате проведенных мероприятий было создано более 5000 га можжевельниковых культур [10].

Первым этапом в восстановлении популяции *J. foetidissima* в Горном Крыму путем посева является отбор семенных деревьев для сохранения и дальнейшего их использования в создании можжевельниковых культур. Отбирать такие деревья лучше всего на участках с соотношением мужских и женских особей 1:1. В случае недостаточного количества пыльцы можно проводить искусственное опыление, собранное на других участках пыльцой.

Согласно методики предложенной Склонной Л. У. для восстановления крымской популяции *J. foetidissima* первый этап при заготовке семян – это отделение пустых семян от выполненных. Для этого семена сначала нужно очистить от мякоти шишкоягод, именно мякоть не позволяет семенам в естественных условиях прорасти в короткие сроки [11].

Затем семена вместе с отделенной мякотью помещают в большую емкость на одну треть, оставшийся объем заполняют водой, перемешивают и дают отстояться. Невыполненные семена при этом поднимаются на поверхность. После сливают жидкость с пустыми семенами и мякотью шишкоягод. Такую процедуру проводят три раза. В результате остается более 90 % выполненных семян. Хранить семена необходимо при температуре 0,2–0,4 °С [11].

Полученные таким образом семена можно либо высеять в пределах площади популяции, либо использовать для создания посадочного материала. При посеве семян лучше всего проводить высев в первый год в осенний период (октябрь–

ноябрь). Тогда семена смогут пройти естественную стратификацию, кроме того именно в зимний период в горах Крыма выпадает наибольшее количество осадков, что будет способствовать росту и развитию молодых сеянцев.

Кроме того, посев семян можно проводить и в весеннее время. В таком случае процесс подготовки семян к посеву будет усложнен. Если семена не пройдут стратификацию, то прорасти будут значительно дольше. На основании чего необходимо произвести искусственную стратификацию семян перед посевом. Согласно предлагаемой Склонной Л. У. методике стратификацию можно проводить двух типов: холодную и теплую. При обоих процедурах семена сначала помещают в ящики с влажным песком. Влажность песка не должна превышать 30 %, иначе семена будут сырыми и заплесневеют. При поведении теплой стратификации семена выдерживают при температуре 15–22 °С, при холодной семена помещают в холодильные камеры с температурой 0,5–3 °С, что бы добиться эффекта зимних холодов. В обоих случаях семена выдерживают в таких условиях 3–4 месяца. При этом наиболее эффективным будет попеременное проведение теплой и холодной стратификации. В таком случае сначала проводят теплую стратификацию семян на протяжении двух месяцев (ноябрь–декабрь), затем – холодную на протяжении трех месяцев (январь–март). Именно подобная методика позволяет получить дружные всходы [11]

При высеве семян необходимо учитывать почвенные и орографические условия. Наиболее эффективным будет посев культур в местах сухих или поваленных деревьев, которые будут обеспечивать притенение сеянцев на первых этапах жизни. В Мичигане провели эксперимент с сеянцами *J. virginiana*. Выяснилось, что под пологом деревьев сеянцев очень много, а на открытом солнце их практически нет [7].

Для *J. excelsa*, произрастающего на территории государственного ботанического заказника «Новый Свет» нами была отмечена такая же закономерность. Наибольшее количество сменных потомков обнаружено непосредственно под кроной материнских особей.

В силу охранного статуса *J. foetidissima* встает вопрос этичности изъятия большого количества семян из популяции. Наиболее действенным в таком случае может выступать метод получения проростков путем культуры *in vitro*. Согласно методике Склонной Л. У., свежесобранные семена стерилизуют 96° этанолом, затем в антисептических условиях удаляют покровы, а эндосперм с зародышем помещают в пробирки со средой Мурасиге-Скуга. В таком случае процент всхожести семян значительно выше.

Еще одним лесовосстановительным приемом может быть посадка молодых особей *J. foetidissima* в виде небольших локалитетов на местах с только что выбывшими деревьями. В таком случае процесс эрозии почвы на данном участке еще не успеет полноценно развиваться, что позволит сохранить значительную часть и так скудного плодородного слоя почвы. Кроме того, после высадки деревца необходимо оградить от осыпающихся камней, затаптывания копытными и уничтожения грызунами.

Данный прием позволит провести лесовосстановительные мероприятия на отдельных участках в незначительных количествах, что позволит избежать интенсивного вмешательства в существование биоценоза на заповедной территории, где какая-либо хозяйственная деятельность ограничивается или вовсе запрещена.

Еще одним из достоинств этого приема является то, что особи высаженные таким образом уже имеют хорошо сформированную корневую систему в результате чего растут значительно быстрее (нередко в 2–3 раза) и скорее достигают спелости, что особенно важно в сложившейся ситуации [12].

Ботаником В. Падалко на отрогах Тянь-Шаня была разработана методика создания устойчивого можжевельнового древостоя. Было предложено там, где не приживается можжевельник высаживать небольшими островками акацию белую (*Robinia pseudoacacia* L.). Он установил, что в таком случае корни можжевельника тянутся к корням акации что бы черпать азот. Таким способом численности подростка можжевельника была поднята до 2000 шт. на 1 га. Данный метод описан, как метод посадки основной культуры с использованием пород-интродуцентов.

В нашем случае, на территории заповедника, подобные мероприятия по привнесению в местную флору дополнительных пород проводить крайне опасно. Но результат, полученные в ходе подобных опытов может оправдать риск. При этом важно проводить регулярное исследования состояния вновь образованных насаждений и в случае угрозы вытеснения местных видов прибегнуть к уничтожению *R. pseudoacacia*.

Все лесовосстановительные мероприятия на территории Крымского природного заповедника необходимо проводить с исключительной осторожностью, но оставить ситуацию без вмешательства тоже нельзя, иначе через несколько десятков лет мы рискуем потерять этот жизненно необходимый элемент Крымского леса.

В последнее время, по всей территории Российской Федерации многие можжевельные леса сильно расстроены, истощены и находятся на грани окончательного исчезновения. Вот что пишет по этому поводу профессор П. А. Ган: «Все арчевые леса характеризуются исключительно трудной возобновляемостью, очень медленным ростом, большой изреженностью и очень низкой производительностью. Однако они выполняют огромную защитную роль, причем в большинстве случаев в таких условиях, в каких никакая другая порода произрастать не может» [13].

В связи с этим для сохранения раритетного вида крымской флоры было предложено включить *J. foetidissima* в Красную книгу Республики Крым, что и произошло в 2015 году. В Красной книге Крыма вид приобрел статус «Редкий вид», в Красной книге РФ статус вида был определен как «сокращающийся в численности». Подобные преобразования позволят ужесточить меры по сохранению *J. foetidissima* в горах Крыма.

Нельзя забывать и обособленную особь можжевельника произрастающую на нижнем плато Чатыр-Дага. Для сохранения особи необходимо включение ее в реестр памятников природы с установление соответствующей опознавательной таблички и ограждения, препятствующего браконьерским действиям туристов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Крымские леса – это редкие природные объекты, которые объединяют в себе огромную научно-познавательную, экологическую и рекреационную функции. При этом они снабжают Крым пресной водой за счет небольших рек и речек. Леса Крыма, как говорил В. Н. Сукачев, считаются «Хранителями вод всего Южного берега, тем регулятором их, от которого зависит благосостояние всех горной части полуострова». Именно поэтому они нуждаются в защите, поддержании и восстановлении нарушенных территорий.

Список литературы

1. Яриш В. Л. Закономірності динаміки чисельності популяцій ратичних (*Artiodactyla*) в лісових біоценозах Гірського Криму: автореф. дис. канд. сільськогосподарських наук: 06.03.03 / В. Л. Яриш. – Київ, 2007. – 21 с.
2. Мишнев В. Г. Заповедники и принцип жесткой резервации территорий / В. Г. Мишнев // Ботанический журнал. – 1984. – Т. 69, № 8. – С. 1106–1113
3. Мишнев В. Г. Воспроизводство буковых лесов Крыма / В. Г. Мишнев. – Киев-Одесса: Вища школа, 1986. – 130 с.
4. Лебедева Л. С. Нормы эксплуатации и плотности населения диких копытных / Л. С. Лебедева // Итоги науки. Серия Биология. – М., 1966. – С. 101–105.
5. Недзельский Е. М. Экология, зимняя подкормка, использование и охрана диких копытных животных в Предбайкалье: автореф. дисс. на соиск. ученой степени док. биол. наук: 06.02.03 / Е. М. Недзельский. – М.: 2005. – 49 с.
6. Ярошенко Г. Д. Буковые леса Армении. Типы леса, возобновление, системы рубок / Г. Д. Ярошенко. – Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1962. – 342 с
7. Смирнов А. В. Мир растений: Рассказы о соснах и можжевельниках, орляке и кукушкином льне, сморчках, опенках, мухоморах, морской капусте, пепельнике и многих других редких и хорошо известных растениях / А. В. Смирнов. – М.: Молодая гвардия, 1982. – 335 с.
8. Аппак Б. А. Население птиц буковых лесов Крымского природного заповедника / Б. А. Аппак // Заповідна справа в Україні. – 2006. – Т.12, Вип.2 – С. 37–42.
9. Анохина Ю. Р. Оценка роли гнездовых колоний воробьиных птиц в сокращении численности насекомых: автореф. дисс. на соиск. ученой степени канд. биол. наук: 03.00.08 / Ю. Р. Анохина. – Л.: 1984. – 240 с.
10. Чуб А. В. Лесные культуры, интродукция и акклиматизация в поясе арчовых лесов Кыргызстана / А. В. Чуб. – Б.: 2003. – 118 с.
11. Склонная Л. У. Методические рекомендации по рациональному использованию крымского генофонда *Juniperus foetidissima* Willd. / Л. У. Склонная, И. А. Ругузов, В. П. Костина. – Ялта, 1992. – 41 с.
12. Погребняк П. С. Общее лесоводство / П. С. Погребняк. – М.: «Колос», 1968. – 440 с.
13. Бикиров Ш. Б. Многоцелевое использование арчовых лесов кыргызстана / Ш. Б. Бикиров, П. Т. Кошумбаев // Вестник Иссык-Кульского государственного университета. – 2002. – №6. – С. 29–32.

**TIPS FOR KEEPING AND POPULATION RECOVERY
JUNIPERUS FOETIDISSIMA WILLD. IN THE MOUNTAINS OF CRIMEA**

Korenkova O. O.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: o.o.korenkova@mail.ru*

Influence of population *Juniperus foetidissima* Willd. the surrounding area is very large. It is difficult to advance the whole chain of negative consequences resulting from its disappearance. One of the factors limiting the growth and development of individuals in a population *J. foetidissima* in the Crimean Nature Reserve, is the excessive number of ungulates.

World experience of complex lesoohotnichih farms shows that the excessive population density of ungulates is deeply and permanently undermining the feed capacity of the territory. So now more and more attention is paid to the definition of this indicator is based on which developed and defined by the number of ways to control herds.

One way to optimize the number of ungulates, which allows not to use for shooting is the use of repellents and attractants, as well as protection fence sections. To divert funds refers winter feeding. It should be borne in mind that the animals give preference to single plants, and do not eat or eat a little more. This phenomenon is due to a lack in their diet of mineral and organic substances and vitamins. As a result, even if the winter feeding, the animals give preference to young buds and shoots. To prevent such a situation must be added to the diet juicy food such as potatoes, carrots, sugar beet.

To control the number of ungulates are becoming increasingly popular use of predators, such as wolves. Based on this technique is that the wolf herd are selected rather than a person. That human activities have led to a breach of the system "wolf-hoofed animals." Exceptions to the active forces acting from the ecosystem and minimizing the role of predation mortality in herbivores has led to an accelerated increase in the number of ungulates and expand the territory of their habitat.

In world practice, the restoration of juniper forests one of the most popular events is considered to be the use of the local avifauna. Thus, according to Smirnov A. V., Michigan seed juniper tree spreads ordinary waxwing (*Bombycilla garrulus* L.). It was found that one bird in 5 hours passes through itself about 1000 shishkoyagody.

In view of the critical situation of the Crimean population *J. foetidissima* the only reliable method for its maintenance and recovery is artificial afforestation. Resumption of the population can be conducted in several areas including: seed regeneration, renewal and by other cultures with the use of exotic species-species.

Keywords: *Juniperus foetidissima* Willd, population, reforestation.

References

1. Jarisch V. L. *Zakonomirnosti dinimiki chiselnosti populyatsiy ratic (Artiodactyla) in lisovih biotsenozah Girskogo Cream: Abstract. Dis. cand. silskogospodarskih Sciences: 06.03.03, 2007. – 21 p.*
2. Mishnev V. G. *Reserves and the principle of rigid reservation areas* (Botanical Journal, 1984) pp. 1106–1113.
3. Mishnev V. G. *Reproduction of the beech forests of the Crimea* (Vishcha School, 1986). 130 p.

4. Lebedeva L. S. *Operating Standards and density of the population of wild ungulates* (Results of science. Biology Series, 1966) pp. 101-105.
5. Nedzelskiy E. M. *Ecology, winter feeding, use and protection of wild ungulates in the Baikal Region*: Abstract. diss. on soisk. scientific degree Dock. biol. Sciences: 06.02.03, 2005. – 49 p.
6. Yaroshenko G. D. *Beech forests in Armenia. forest types, resume, logging systems* (Publishing House of the Academy of Sciences of the Armenian SSR, 1962). – 342 p.
7. Smirnov A. V. *The world of plants: Tales of pines and juniper, bracken and Kukushkin flax, morels, Armillaria, Amanita, seaweed, Cinderbloom and many other rare and well-known plants* (Young Guard, 1982). – 335 p.
8. Appak B. A. *The population of birds of the beech forests of the Crimean Nature Reserve* (Zapovidna right in Ukraini, 2006) pp. 37
9. Anokhina Y. R. *Assessing the role of breeding colonies of passerines in reducing insect populations*: Abstract. diss. on soisk. scientific degree of Cand. biol. Sciences: 03.00.08 , 1984. – 240 p.
10. Chub A. V. *Plantations, introduction and acclimatization in the belt of juniper forests of Kyrgyzstan* (2003). – 118 p.
11. Sklonnaya L. U., Ruguzov I. A., Kostina V. P. *Guidelines for the rational use of the gene pool of the Crimean Juniperus foetidissima Willd.* pp. 41 (Yalta, 1992).
12. Pogrebnyak P. S. *Total forestry* («Kolos», 1968). 440 p.
13. Bikirov S. B., Koshumbaev P. T. *Multiple use of juniper forests of Kyrgyzstan* (Bulletin of the Issyk-Kul State University, 2002) pp. 29–32

УДК 581.522+582.594

РЕПРОДУКТИВНОЕ УСИЛИЕ И РЕПРОДУКТИВНЫЕ ТАКТИКИ ВИДОВ РОДА *EPIPACTIS* ZINN В КРЫМУ

Кучер Е. Н., Чмелёва С. И.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: evgenia.kucher@gmail.com*

Приведены результаты исследования особенностей репродуктивного усилия и характера аллокации фитомассы у видов рода *Epipactis* Zinn в фазах цветения и плодоношения.

Выявлена вариабельность средних значений изучаемых показателей, обусловленная различиями в особенностях биоценологических связей орхидей. Автогамный *E. microphylla* характеризуется меньшим значением числа семязачатков, приходящихся на единицу фитомассы особи, чем аллогамный *E. helleborine*. Такой же, как и у *E. microphylla* относительный вклад фитомассы в цветки у *E. helleborine* обеспечивается поступлением пластических веществ и за счет фотосинтеза, и за счет переваривания гиф гриба. Высокая степень микотрофности *E. microphylla* обуславливает также превышение у этого вида показателей отношения к площади фотосинтезирующей поверхности репродуктивных органов и числа семязачатков.

Ключевые слова: репродуктивное усилие, репродуктивная тактика, орхидей, *Epipactis*, Крым.

ВВЕДЕНИЕ

Все представители семейства *Orchidaceae* Juss. флоры Крыма относятся к редким и исчезающим растениям. Разработка эффективных мер охраны и защиты уязвимых видов должна основываться на глубоком знании их биологии и экологии. Своеобразие консортивных связей с микоризными грибами и насекомыми-опылителями определяет актуальность изучения влияния биоценологических связей орхидных на репродуктивное усилие, оценка которого служит инструментом при установлении репродуктивной тактики и стратегии видов [1–3].

В связи с этим несомненный интерес представляет изучение особенностей среды обитания и жизненного цикла орхидей в взаимосвязи с их репродуктивным усилием у видов, принадлежащих к одному роду. Ранее нами уже проводилось исследование вариабельности репродуктивного усилия среди видов рода *Cephalanthera* Rich. [4]. В данной работе приводятся результаты изучения изменчивости восьми аллометрических параметров у двух видов рода *Epipactis* Zinn в фазах цветения и плодоношения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследованные популяции *Epipactis helleborine* (L.) Crantz и *E. microphylla* (Ehrh.) Sw. располагаются на территории Горного Крыма в ассоциации *Fagetum (sylvatica) lithospermum*.

Особи из популяций изымались в фазах цветения и плодоношения методом полной откопки и отмывки [5]. Фракции особей (корни, листья, цветонос, цветки, плоды, брактей) усушивались до абсолютно сухого состояния. Вес фракций определялся взвешиванием на аналитических весах типа «W» Metnonex. Поверхность листьев и брактей измерялась по верхней стороне. Подсчет семязачатков и семян производился по методике, специально разработанной для орхидей [6]. Репродуктивное усилие оценивалось согласно Ю. А. Злобину [7].

Определены значения параметров фитомассы: общая (W , г), подземных органов ($W_{\text{подз. орг.}}$, г), фотосинтезирующих органов ($W_{\text{ф/с}}$, г), листьев (W_l , г), цветоноса ($W_{\text{цветоноса}}$, г), брактей ($W_{\text{брактей}}$, г), репродуктивных структур (W_g , г), всех цветков или плодов ($W_{\text{п}}$ или $W_{\text{фр}}$, г), а также такие параметры как число семязачатков, семян ($N_{\text{см}}$, шт), площадь фотосинтезирующей поверхности (A , см^2).

В качестве аллометрических параметров оценивались: репродуктивное усилие I–IV (RE_I , г/г; RE_{II} , г/см²; RE_{III} , шт/г; RE_{IV} , шт/см²), фотосинтетическое усилие (LWR) и площадь фотосинтезирующей поверхности на единицу фитомассы (LAR, см²/г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование аллометрических параметров у видов рода *Epipactis* позволило установить, что цветущие особи *E. helleborine* и *E. microphylla* обладают близким по значению относительным вкладом фитомассы в цветки и все генеративные органы (табл. 1). Однако значения репродуктивного усилия, в вычислении которого используется площадь фотосинтезирующей поверхности (RE_{II} и RE_{IV}), существенно ниже у *E. helleborine*. *E. microphylla* имеет меньшие значения интенсивности семенной продуктивности (RE_{III}), фотосинтетического усилия и площади фотосинтезирующей поверхности, относящейся к фитомассе особи.

Таблица 1

Значение аллометрических параметров у видов рода *Epipactis* Zinn в фазе цветения

Параметры	<i>E. helleborine</i>	<i>E. microphylla</i>
$RE_I = W_{\text{п}}/W$, г/г	0,036±0,004	0,039±0,004
$RE_I = W_g/W$, г/г	0,175±0,017	0,164±0,016
$RE_{II} = W_{\text{п}}/A$, г/см ²	0,0006±0,0001	0,0046±0,0004
$RE_{II} = W_g/A$, г/см ²	0,0030±0,0003	0,0171±0,0013
$RE_{III} = N_{\text{см}}/W$, шт/г	21584,9±1973,1	13469,0±1326,7
$RE_{IV} = N_{\text{см}}/A$, шт/см ²	393,9±36,4	1316,3±128,7
LWR = $W_{\text{ф/с}}/W$, г/г	0,126±0,012	0,033±0,003
LAR = A/W , см ² /г	47,7±4,7	10,2±1,0

В фазе плодоношения *E. microphylla* характеризуется большими значениями не только RE_{II} и RE_{IV} , но и относительного вклада фитомассы в плоды (табл. 2).

В данном случае на значения аллометрических параметров оказывают влияние два фактора: система скрещивания и степень микотрофности вида. *E. helleborine*, как и все виды рода, – микотроф, но интенсивность микоризной инфекции зависит от экологических условий и может изменяться в течение сезона [8–10]. Эта орхидея содержит нектар и опыляется различными видами насекомых, имеются сведения и об ее автогамии [11, 12].

Таблица 2
Значение аллометрических параметров у видов рода *Epipactis* Zinn в фазе плодоношения

Параметры	<i>E. helleborine</i>	<i>E. microphylla</i>
$RE_I = W_{fr}/W$, г/г	0,055±0,006	0,078±0,008
$RE_{II} = W_g/W$, г/г	0,222±0,024	0,203±0,020
$RE_{II} = W_{fr}/A$, г/см ²	0,0014±0,0002	0,0124±0,0013
$RE_{II} = W_g/A$, г/см ²	0,0043±0,0006	0,0310±0,0030
$RE_{III} = N_{sm}/W$, шт/г	16136,1±1864,4	11266,4±1810,6
$RE_{IV} = N_{sm}/A$, шт/см ²	360,8±36,7	1716,1±188,5
$LWR = W_{ф/c}/W$, г/г	0,096±0,011	0,029±0,003
$LAR = A/W$, см ² /г	44,3±5,4	8,3±0,9

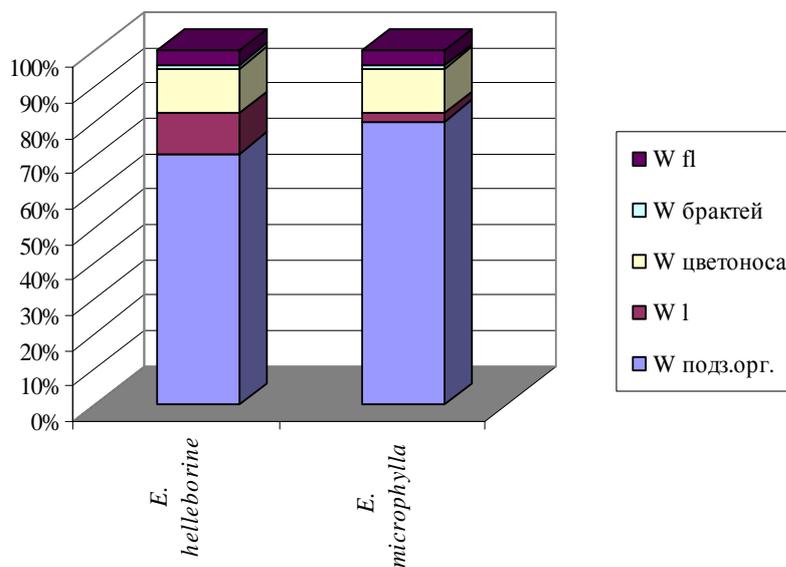


Рис. 1. Аллокация фитомассы у видов рода *Epipactis* Zinn в фазе цветения.

E. microphylla – автогамный вид [13] и в гораздо большей степени зависит от микоризного гриба [14], о чем свидетельствует незначительный вклад фитомассы в листья (рис. 1 и 2), их небольшая поверхность, бурый цвет, а также степень развития подземных органов.

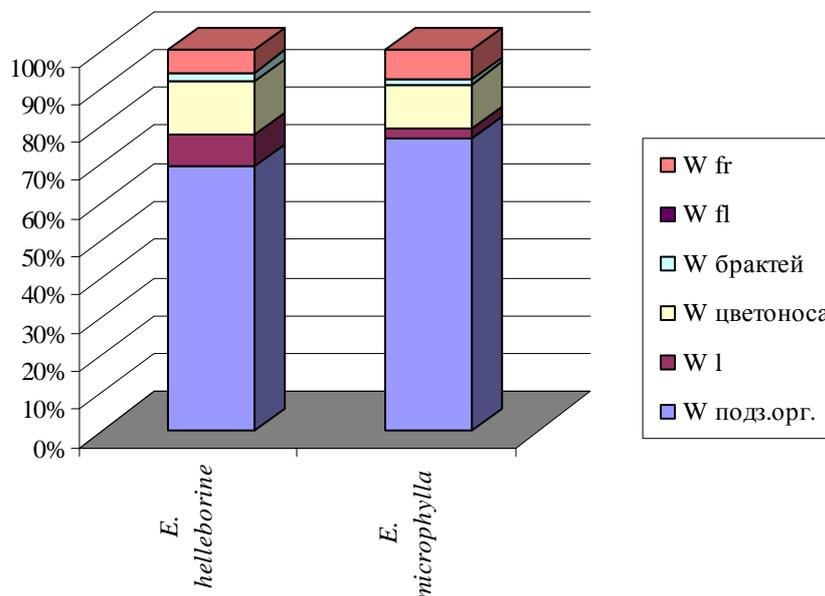


Рис. 2. Аллокация фитомассы у видов рода *Epipactis* Zinn в фазе плодоношения.

Различия в степени микотрофности видов отражаются на значениях отношения репродуктивных органов к площади фотосинтезирующей поверхности и отношении числа семязачатков к площади фотосинтезирующей поверхности, в то время как способ опыления влияет на развитие вспомогательных репродуктивных структур (у *E. helleborine* доля генеративного побега больше, чем у *E. microphylla*), а также на повышение потенциальной семенной продуктивности у *E. helleborine*. Значение отношения числа семян к общей фитомассе у *E. helleborine* оказалось выше, чем у автогамного *E. microphylla*, что связано с высокой эффективностью опыления *E. helleborine* в исследованной нами популяции (плоды образовывали $57,9 \pm 5,7$ процентов цветков). В целом же для всего вида, по данным исследователей, процент плодообразования широко колеблется от 2 до 91 % [10, 15]. Поэтому высокое значение числа семязачатков на единицу фитомассы особи следует считать «гарантией» семенного размножения в случае недоопыления. У *E. helleborine* хорошо развитая листовая поверхность снабжает растение дополнительными питательными веществами и позволяет цвести практически ежегодно, тогда как

почти все необходимое для репродукции у *E. microphylla* поставляется микобиотомом.

Таким образом, основное отличие в репродуктивной тактике исследованных видов рода *Epipactis* заключается в интенсивности потенциальной семенной продуктивности (RE_{III}), связанной со способом опыления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены отличия двух видов рода *Epipactis* по величине репродуктивного усилия и аллокации фитомассы как в фазе цветения, так и плодоношения.
2. Выявленные особенности репродукции исследуемых видов определяются как системой скрещивания, так и типом питания. Автогамный *E. microphylla* характеризуется меньшим значением числа семязачатков, приходящихся на единицу фитомассы особи, чем аллогамный *E. helleborine*. Такой же, как и у *E. microphylla* относительный вклад фитомассы в цветки у *E. helleborine* обеспечивается поступлением пластических веществ и за счет фотосинтеза, и за счет переваривания гиф гриба. Высокая степень микотрофности *E. microphylla* обуславливает также превышение у этого вида показателей отношения к площади фотосинтезирующей поверхности репродуктивных органов и числа семязачатков.

Список литературы

1. Пианка Э. Эволюционная экология / Э. Пианка. – М.: Мир, 1981. – 400 с.
2. Harper J. L. The reproductive strategy of higher plants: I. The concept of strategy with special reference to *Senecio vulgare* L. / J. L. Harper, J. Ogden // J. Ecol. – 1970. – Vol. 58, No 2. – P. 681–698.
3. Ogden J. The reproductive strategy of higher plants: II. The reproductive strategy of *Tussilago farfara* L. / J. Ogden // J. Ecol. – 1974. – Vol. 62, No 1. – P. 291–324.
4. Кучер Е. Н. Репродуктивное усилие и репродуктивные тактики видов рода *Cephalanthera* Rich. в Крыму / Е. Н. Кучер // // Ученые записки Таврического национального университета имени В. И. Вернадского. Серия: Биология, химия. – 2014. – Т. 27 (66), № 1. – С. 93–101.
5. Тарановская М. П. Методы изучения корневых систем / М. П. Тарановская. – М.: Сельхозгиз, 1957. – 215 с.
6. Назаров В. В. Методика подсчета мелких семян и семяпочек (на примере сем. *Orchidaceae*) / В. В. Назаров // Бот. журн. – 1989. – Т. 74, № 5. – С. 1194.
7. Злобин Ю. А. Принципы и методы изучения ценологических популяций растений: Учебно-методическое пособие / Ю. А. Злобин. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1989. – 146 с.
8. Ziegenspeck H. *Orchidaceae* / H. Ziegenspeck. – Stuttgart: Ulmer. Verlag fur Landwirtschaft und Naturwissenschaften, 1936. – 740 s.
9. Summerhaes V. S. *Willd Orchids of Britain* / V. S Summerhaes. – London: Collins, 1951. – 366 p.
10. Вахрамеева М. Г. Род дремлик / М. Г. Вахрамеева, Т. И. Варлыгина, А. Е. Баталов, И. А. Тимченко, Т. И. Богомолова // Биол. флора Моск. области. – М.: Аргус. – 1977. – Вып. 13. – С. 50–87.
11. Назаров В. В. Репродуктивная биология орхидных Крыма: автореферат на соискание учен. степени кандидата биол. наук / В. В. Назаров. – СПб: РАН, 1995. – 26 с.
12. Nilsson S. *Orhids of Northern Europe* / S. Nilsson. – Harmondsworth (Middlesex, England) ect.: Penguin Book Ltd, 1979. – 146 p.
13. Назаров В. В. Репродуктивная биология орхидных Крыма: Дисс... канд. биол. наук: 03.00.05. / Назаров В. В. – СПб, 1995. – 123 с.

14. Вахрамеева М. Г. Орхидеи нашей страны / М. Г. Вахрамеева, Л. В. Денисова, С. В. Никитина, С. К. Самсонов. – М.: Наука, 1991. – 224 с.
15. Тимченко І. А. Стан ценопопуляцій видів роду (*Orchidaceae*) флори України / І. А. Тимченко// Укр. бот. журн. – 1993. – Т. 50, № 1. – С. 102–107.

REPRODUCTIVE EFFORT AND REPRODUCTIVE TACTICS OF SPECIES *EPIPACTIS ZINN* IN CRIMEA

Kucher E. N., Chmeleva S. I.

V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: evgenia.kucher@gmail.com

All members of the family *Orchidaceae* Juss. of Crimean flora are rare and endangered plants. The development of effective security measures and the protection of endangered species should be based on a thorough knowledge of their biology and ecology. The plant species, belonging to the same genus, often are dramatically different in reproduction. Important indicators of plant reproductive strategy and tactics are the reproductive effort and the character of a phytomass allocation.

In order to study the variability of reproductive effort among species of the same genus, we defined the values of eight allometric parameters in three species of the genus *Epipactis* Zinn in the phases of flowering and fruiting.

The populations under consideration *Epipactis helleborine* (L.) Crantz and *E. microphylla* (Ehrh.) Sw. are located on the territory of the Crimean Mountains in the association of *Fagetum (sylvaticae) lithospermosum*. We evaluated as allometric parameters: reproductive effort I–IV (RE_I , RE_{II} , RE_{III} , RE_{IV}), photosynthetic effort (LWR) and photosynthetic surface area per unit of a phytomass (LAR).

Flowering specimens *E. helleborine* and *E. microphylla* have close in value relative contribution of phytomass in the flowers and all generative organs. However, values of reproductive effort, where in calculation the area of photosynthetic surface (RE_{II} and RE_{IV}) is used, is significantly lower in *E. helleborine*. *E. microphylla* has smaller seed production intensities (RE_{III}), photosynthetic efforts and photosynthetic surface area, related to the phytomass of individual.

In the phase of fruiting, *E. microphylla* is characterized by high values of not only RE_{II} and RE_{IV} , but by relative contribution of phytomass in fruits, relations of the reproductive organs to photosynthetic surface area and the number of seeds to the area of photosynthetic surface. The ratio value of the number of seeds to the total phytomass in *E. helleborine* was higher than that of *E. microphylla*.

Variability in the mean values of the studied parameters has been revealed, due to differences in the characteristics of biocenotic ties of orchids. Autogamous *E. microphylla* is characterized by a lower value of the number of ovules per unit of individual's phytomass than allogamous *E. helleborine*. The same relative contribution of phytomass in flowers of *E. helleborine* as in the *E. microphylla* is provided by intake of plastic substances by photosynthesis, and by digestion of fungal hyphae. The high degree of

mycotrophy of *E. microphylla* also causes excess in this type of indicators related to the area of photosynthesizing surface of the reproductive organs and the number of ovules.

Keywords: reproductive effort, reproductive tactics, orchids, *Epipactis*, Crimea.

References

1. Pianka E., *Evolutionary ecology*, 400 p. (Mir, Moscow, 1981).
2. Harper J. L. and Ogden J., The reproductive strategy of higher plants: I. The concept of strategy with special reference to *Senecio vulgare* L., *J. Ecol.*, **58** (2), 681 (1970).
3. Ogden J., The reproductive strategy of higher plants: II. The reproductive strategy of *Tussilago farfara* L., *J. Ecol.* **62** (1), 291 (1974).
4. Kucher E. N., Reproductive effort and reproductive tactics of species of genus *Cephalanthera* Rich. In Crimea, *Scientific notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. Series: Biology, Chemistry*, **27** (66), **1**, 93 (2014).
5. Taranovskaya M. P., *Methods of studying root systems*, 215 p. (Selkhozgiz, Moscow, 1957).
6. Nazarov V. V., Methods of counting small seeds and ovules (by the example of the family of Orchidaceae), *Bot. Zh.*, **74** (5), 1194 (1989).
7. Zlobin Yu. A., *Principles and methods for the study of cenotic plant populations*, 146 p. (Kazan University Press, Kazan, 1989).
8. Ziegenspeck H., *Orchidaceae*, 740 s. (Ulmer. Verlag fur Landwirtschaft und Naturwissenschaften, Stuttgart, 1936).
9. Summerhaes V. S., *Wild Orchids of Britain*, 366 p. (Collins, London, 1951).
10. Vakhrameeva M.G., Varlygina T.I., Batalov A.E., Timchenko I.A. and Bogomolov T.I., Genus *Epipactis*, *Biol. flora of Moscow region*, **13**, 50 (Argus, Moscow, 1977).
11. Nazarov V.V., Reproductive biology of orchids of Crimea, Abstract of diss... cand. of biol. sci., 26 p (Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 1995).
12. Nilsson S., *Orhids of Northern Europe*, 146 p. (Penguin Book Ltd, Harmondsworth, Middlsex, England, 1979).
13. Nazarov V. V., Reproductive biology of orchids Crimea, Diss ... cand. biol. sci. 03.00.05, 123 p. (St. Petersburg, 1995).
14. Vakhrameeva M. G., Denisova L., Nikitin S. V. and Samsonov S. K., *Orchids of our country*, 224 p. (Nauka, Moscow, 1991).
15. Timchenko I. A., Condition of species cenopopulations of genus (Orchidaceae) of Ukrainian flora, *Ukr. Botan. J.*, **50** (1), 102 (1993).

УДК 612.172/.176.4-073.97

ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ПРОЦЕССОВ РЕПОЛЯРИЗАЦИИ МИОКАРДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТАЛОННОГО КАРДИОЦИКЛА

Минина Е. Н., Курбетдинова З. Р., Тимашов И. Ю.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: minina.cfu.@yandex.ru*

Было проведено обследование 40 юных спортсменов 14–15 лет с различной направленностью двигательной активности. В первую группу вошли 20 борцов, вторую составили 20 футболистов. Выявлено, что уровень МПК футболистов на 6 млмин/кг ($p < 0,05$) больше, чем у борцов, что свидетельствовало о более оптимальных процессах газообмена и больших аэробных возможностях организма футболистов, вероятно обусловленных особенностями их тренировочного процесса. Динамика параметров, характеризующих процессы реполяризации (QTс и) при увеличении мощности выполняемой физической нагрузки у спортсменов различной направленности двигательной активности значительно различалась.

В восстановительном периоде в этой группе не произошло возвращение QTс к исходному состоянию, что возможно являлось свидетельством скрытой дизадаптации при перетренированности или кардиальной дисфункции, требующей дополнительного углублённого обследования. Показатель при выполнении второй ступени нагрузочного тестирования мощностью 200 Вт у борцов превышал показатели футболистов в среднем на 16,3 % ($p < 0,01$). В восстановительном периоде значения этого показателя не различались.

Использование QTс и эталонного кардиоцикла показали свою информативность и возможность использования этих параметров в дифференцированной диагностике регуляторных особенностей как центральной регуляции так и саморегуляции миокарда, в том числе и скрытых дисфункциональных нарушений электрогенеза миокарда.

Ключевые слова: электрокардиография, «Фазаграф®», эталонный кардиоцикл, реполяризация, различная направленность двигательной активности

ВВЕДЕНИЕ

Изучение особенностей адаптации детей и подростков к двигательной деятельности чрезвычайно важно, поскольку на этом этапе развития изменяются функциональные основы всех физиологических систем организма [1]. Известно, что скорость возрастных морфофункциональных перестроек не всегда соответствуют структуре и характеру тренировочных и соревновательных нагрузок. Несоответствие ритмов этих процессов может приводить к возникновению функционального перенапряжения, изменению уровня здоровья [2]. При этом важно отметить, что специфика двигательной активности является одним из факторов, определяющих формирование адаптационных резервов сердечно-сосудистой системы. Выявление информативных маркеров физиологических лимитов приспособительных реакций, позволяющих при скрининг-исследованиях

определять группы риска срыва адаптации приобретает важное теоретическое и практическое значение для физиологии спорта при подборе индивидуального объёма физической нагрузки с целью достижения состояния высокой тренированности и минимизации физиологической цены адаптации [3].

Как известно, при обследовании занимающихся спортом нарушение процессов реполяризации, напрямую связанные с сократительной функцией миокарда, выражаются в изменении длительности интервала QT и его производных, а также увеличении симметрии зубца T (β_T), что имеет большое прогностическое значение. [4]. Так динамика интервала QT при увеличении мощности выполняемой физической нагрузки, являясь критерием адекватности электрической систолы в процессе адаптации, отражает как возможные варианты врождённой патологии, связанные с мутацией генов, кодирующих ионные каналы кардиомиоцитов [5, 6], так и особенности метаболических процессов в миокарде, обусловленные напряжённой спортивной деятельностью. Реакция интервала QT и его производных на физическую нагрузку изучалась многими авторами [7, 8]. Однако четких алгоритмов оценки и нормативных критериев этих показателей на дозированную физическую нагрузку, в том числе у спортсменов, до настоящего времени нет. Так же известно, что форма зубца T зависит от длительности и величины трансмембранных потенциалов действия в различных зонах миокарда, а увеличение симметрии T свидетельствует об увеличении как регионарной так и трансмуральной электрической неоднородности миокарда, при его повреждении различной этиологии [9, 10].

Своевременный анализ качества процесса реполяризации в условиях снижения возрастного ценза, интенсивных физических и психических нагрузок в спорте высших достижений может решать стоящую перед спортивной наукой задачу сохранения здоровья юных спортсменов. Особую актуальность приобретает разработка доступных, неинвазивных и информативных методов экспресс-диагностики дисфункциональных состояний юных спортсменов, здоровье которых и его своевременная коррекция является приоритетным направлением спортивной физиологии и медицины [11]. Использование новых диагностических технологий, основанных на достижениях математической науки и реализованных в технически-инновационных приборах, которые позволяют совместить точность и быстроту измерений, повысить эффективность исследований и реабилитационного процесса. Современные компьютерные технологии регистрации и анализа ЭКГ в этом отношении являются перспективными. На протяжении ряда лет в Международном научно-учебном центре информационных технологий и систем (МНУЦ ИТИС) НАН и МОН Украины разрабатывается оригинальная технология регистрации и обработки ЭКГ на фазовой плоскости координат с формированием *эталонного кардиоцикла* (ЭК), которая реализована в проработанно-техническом комплексе ««Фазаграф®». Этот метод позволяет одновременно оценивать как амплитудные, так и скоростные параметры любых элементов электрокардиосигнала, что дает возможность с высокой точностью оценивать форму электрокардиограммы и обнаруживать такие отклонения, которые обычно скрыты при традиционном анализе ЭКГ.

Цель исследования – определение возможности дифференцировать особенности процессов реполяризации у юных спортсменов с различной направленностью тренировочной деятельности с использованием параметров эталонного кардиоцикла.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Было проведено обследование 40 юных спортсменов 14–15 лет с различной направленностью двигательной активности. В первую группу вошли 20 борцов, вторую составили 20 футболистов. Исследование проводилось на базе Крымского высшего училища олимпийского резерва «Краснолесье». Отбор спортсменов осуществлялся на основании отсутствия: соматических заболеваний по результатам диспансеризации, острых инфекционных заболеваний в течение 3 недель до исследования, жалоб на момент исследования, патологических изменений на ЭКГ покоя. У всех обследуемых были нормальные массо-ростовые показатели, гармоничное или умеренно дисгармоничное физическое развитие.

Протокол исследований соответствовал стандартам надлежащей клинической практики (GCP), принципам Хельсинкской Декларации и Этическими комитетами всех участвующих организаций. До включения в исследование у всех участников и их представителей было получено письменное согласие.

Регистрацию и анализ ЭКГ в фазовом пространстве проводили с помощью программно-технического комплекса «Фазаграф[®]», в котором реализована оригинальная информационная технология обработки электрокардиосигнала в фазовом пространстве с использованием идей когнитивной компьютерной графики и методов автоматического распознавания образов [12] и построением *эталонного кардиоцикла* (ЭК) (рис. 1).

Определяли оригинальный диагностический признак β_T (ед.), который характеризует показатель симметрии зубца T усредненной фазовой траектории. Корректированный интервал QT_c автоматически рассчитывался по формуле Базетта. Кроме того анализировали параметры variability сердечного ритма: частоту сердечных сокращений (ЧСС, уд/мин), индекс напряжения по А. Р. Баевскому (ИН, ед.), вклад низкочастотной составляющей $\nu=0.04–0.15$ Гц (LFn, %); вклад высокочастотной составляющей $\nu=0.15–0.4$ Гц (HFn, %), коэффициент вагосимпатического баланса (LF/HF, ед), Уровень работоспособности определяли по индексу PWC_{170} с последующим расчетом показателей аэробных возможностей организма (МПК, л/мин, МПК/кг, мл/мин/кг).

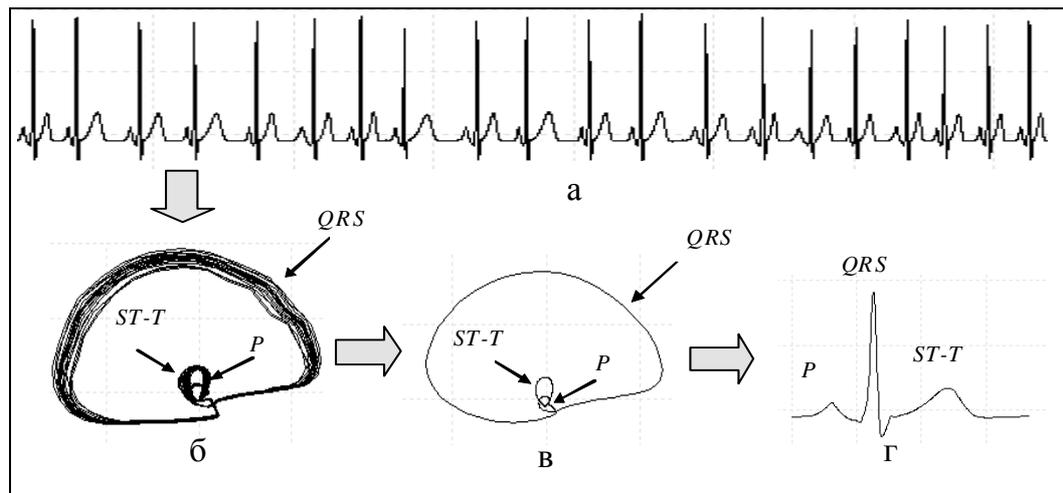


Рис. 1. Последовательность этапов обработки ЭКГ: исходная ЭКГ (а); ее фазовая траектория (б); усредненная фазовая траектория (в); эталонный цикл ЭКГ во временной области (г)

Статистическую обработку полученных результатов проводили с помощью программного пакета STATISTICA 6.0 (StatSoft, Inc., USA). Оценки расхождения распределений признаков проводились с помощью критерия согласия Колмогорова–Смирнова. Достоверность различий между одноименными показателями в независимых выборках оценивали с помощью непараметрического U-критерия Mann–Whitney. При условии нормального распределения применяли параметрический t-критерий Стьюдента. Для проведения корреляционного анализа применяли критерий ранговой корреляции Spearman.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Интегральным показателем адаптационных резервов организма, его энергетического потенциала является максимальная скорость потребления кислорода (МПК), имеющая свои особенности у спортсменов с разной направленностью двигательной активности. Было выявлено, что уровень МПК футболистов достигая средних значений $49,2 \pm 1,2$ млмин/кг, на 6 млмин/кг ($p < 0,05$) превышали значения спортсменов-борцов, что свидетельствовало о более оптимальных процессах газообмена и больших аэробных возможностях организма футболистов, вероятно обусловленных особенностями их тренировочного процесса. При этом динамика изучаемых параметров, характеризующих процессы реполяризации (QT_c и β_T), при увеличении мощности выполняемой физической нагрузки у спортсменов различной направленности двигательной активности и аэробной производительности так же значительно различалась. Ранее было выявлено, что высокая степень отрицательной корреляции показателя β_T и МПК подтверждала значимость этого показателя как маркера кардиометаболических

процессов, отражающихся на процессах электрической стабильности миокарда [13]. Так, у спортсменов-футболистов с уменьшением симметрии зубца Т в покое МПК проявляло тенденцию к росту. Как видно из таблицы 1, показатель β_T при выполнении второй ступени нагрузочного тестирования мощностью 200 Вт у борцов превышал показатели футболистов в среднем на 16,3 % ($p < 0,01$), что отражало более низкую пороговую способность миокарда спортсменов-борцов потреблять кислород относительно футболистов. В восстановительном периоде значения этого показателя в обеих группах не различались.

Таблица 1
Показатели вариабельности сердечного ритма и симметрии зубца Т в группах борцов и футболистов при различных условиях ($\bar{x} \pm Sx$), n=40

Условия	Группы	Показатели			
		ЧСС, уд/мин	β_T , ед	ИН, ед	LF/HF, ед
покой	борцы	79,1±2,0	0,75±0,04	78,7±13,2	2,5±0,4
	футболисты	77,2±1,9	0,65±0,03**	86,7±12,1	1,7±0,5*
100 Вт	борцы	121,3±2,5	0,92±0,03	186,7±19,6	2,7±0,5
	футболисты	114,7±2,3	0,90±0,03	154,5±16,5	2,8±0,4
200 Вт	борцы	167,7±4,5	1,21±0,03	386,1±65,2	3,7±0,5
	футболисты	160,1±3,2	1,04±0,05**	192,5±28,9**	2,2±0,5**
РВП 3 мин	борцы	100,4±1,5	0,80±0,03	708,4±34,5	4,1±1,1
	футболисты	98,1±2,2	0,79±0,03	302,5±44,2***	2,7±0,5**
РВП 5 мин	борцы	80,2±1,5	0,73±0,05	455,6±19,8	3,1±0,7
	футболисты	81,1±1,7	0,71±0,02	155,2±5,9***	2,1±0,8*

Примечание: РВП – ранний восстановительный период; достоверность межгрупповых различий * – $p < 0,05$; ** – $p < 0,01$; *** – $p < 0,001$

Как известно, абсолютная продолжительность интервала QT у спортсменов вследствие брадикардии, формирования «рабочей» гипертрофии миокарда и в результате замедленной реполяризации выше, что обосновывает подсчет в таких группах лиц скорректированного интервала QT. Значения QTс в обеих обследованных группах в покое не различались и находились в пределах физиологической нормы (свыше 0,460 с не выявлено ни у одного спортсмена). Динамика этого показателя в обеих группах спортсменов при различных условиях отображена на рис. 1.

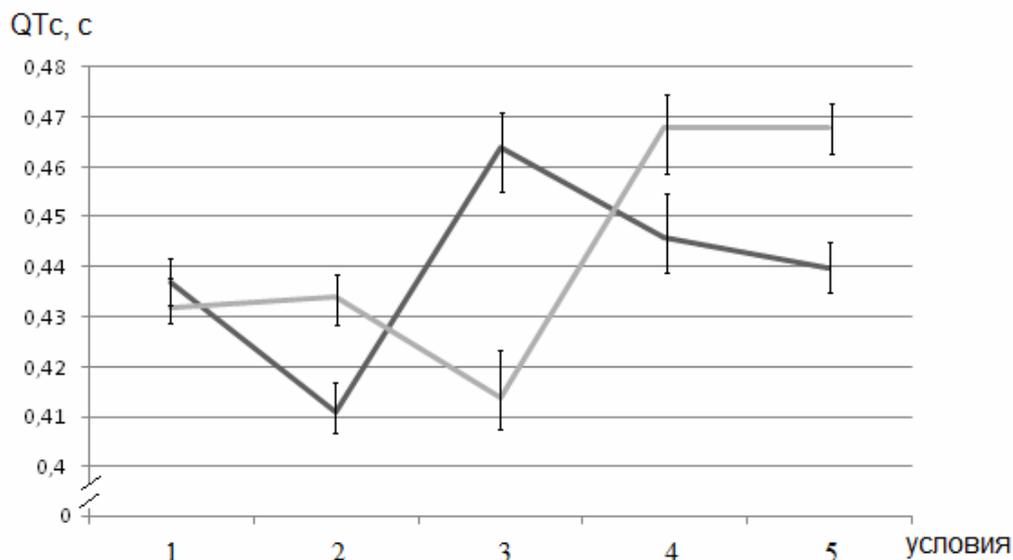


Рис.1. Динамика QTc в группах борцов (тёмная линия) и футболистов (светлая линия) при различных условиях.

Примечание: Условия: 1 – покой; 2 – 100 Вт; 3 – 200 Вт; 4 – 3 минута восстановительного периода; 5 – 5 минута восстановительного периода

Как видно из рисунка 1, у футболистов при выполнении первой нагрузки мощностью 100 Вт при росте ЧСС на 40,5 % ($p < 0,001$) (табл. 1) QTc оставался стабильным, что отражало независимое от ЧСС удлинение электрической систолы у спортсменов-футболистов, с большими аэробными возможностями. На пике нагрузки 200 Вт было отмечено укорочение этого показателя относительно состояния покоя в среднем на 7,1 % ($p < 0,05$). В восстановительном периоде не произошло возвращение этого показателя к исходному состоянию, что возможно являлось свидетельством скрытой дизадаптации при перетренированности, что является маркером и кардиальной дисфункции, требующей дополнительного углублённого обследования с целью дальнейшей коррекции. В группе борцов укорочение QTc было зафиксировано на первой нагрузке 100 Вт в среднем на 6,5 % ($p < 0,01$), а на второй нагрузке наблюдалось удлинение QTc до значений $0,464 \pm 0,019$ с с восстановлением к исходным значениям к 5 минуте.

Однако важно отметить, что у борцов стабилизация процессов реполяризации миокарда протекал на фоне напряжения регуляторных механизмов по показателю ИН, возросшему на порядок ($p < 0,001$), что отражало преобладание центральных симпатических влияний. Высокая степень корреляции показателя симметрии зубца Т и ИН в обеих группах ($r = 0,56$ ($p < 0,01$) и $r = 0,61$ ($p < 0,05$)), и отсутствие взаимосвязи QTc – ИН свидетельствовало о включении различных контуров управления механизмами реполяризации в процессе адаптации к физической нагрузке.

Таким образом, использование QTc и β_T эталонного кардиоцикла показали свою информативность и возможность использования этих параметров в дифференцированной диагностике регуляторных особенностей как центральной регуляции так и саморегуляции миокарда, в том числе и скрытых дисфункциональных нарушений электрогенеза сердечной мышцы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Уровень МПК футболистов, достигая средних значений $49,2 \pm 1,2$ млмин/кг, на 6 млмин/кг ($p < 0,05$) превышали значения спортсменов-борцов.
2. β_T при выполнении второй ступени нагрузочного тестирования мощностью 200 Вт у борцов превышал показатели футболистов в среднем на $16,3$ % ($p < 0,01$). В восстановительном периоде значения этого показателя в обеих группах не различались.
3. Значения QTc в обеих обследованных группах в покое не различались и находились в пределах физиологической нормы (свыше $0,460$ с не выявлено ни у одного спортсмена).
4. У футболистов при выполнении первой нагрузки мощностью 100 Вт при росте ЧСС на $40,5$ % ($p < 0,001$) QTc оставался стабильным, что отражало независимое от ЧСС удлинение электрической систолы у спортсменов-футболистов, с большими аэробными возможностями. На пике нагрузки 200 Вт было отмечено укорочение этого показателя относительно состояния покоя в среднем на $7,1$ % ($p < 0,05$).
5. В группе футболистов в восстановительном периоде не произошло возвращение этого показателя к исходному состоянию, что, возможно, являлось свидетельством скрытой дизадаптации при перетренированности.
6. В группе борцов укорочение QTc было зафиксировано на первой нагрузке 100 Вт в среднем на $6,5$ % ($p < 0,01$), а на второй нагрузке наблюдалось удлинение QTc до значений $0,464 \pm 0,019$ с с восстановлением к исходным значениям к 5 минуте.
7. Высокая степень корреляции показателя симметрии зубца T и ИН в обеих группах ($r = 0,56$ ($p < 0,01$) и $r = 0,61$ ($p < 0,05$)), и отсутствие взаимосвязи QTc – ИН свидетельствовало о включении различных контуров управления механизмами реполяризации в процессе адаптации к физической нагрузке.

Список литературы

1. Агаджанян Н. А. Проблемы адаптации и учение о здоровье. / Агаджанян Н. А., Баевский Р. М., Берсенева А. П. – М.: Изд-во РУДН, 2006. – 284 с.
2. Физиология роста и развития детей и подростков (теоретические и клинические вопросы) : практическое руководство : в 2 т. Т. 1 / под ред. А. А. Баранова, Л. А. Щеплягиной. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2006. – 432 с.
3. Абзалов Н. И. Резервы насосной функции сердца развивающегося организма при гипо- и гиперкинезии / Абзалов Н. И., Абзалов Р. А., Нигматуллина Р. Р. – Монография, Казань: К(П)ФУ, 2015. – 116 с.

4. Ryerson L. M. QT intervals in metabolic dilated cardiomyopathy. / L. M. Ryerson, R. M. Giuffre // *Can J Cardiol* – 2006. – Vol. 22. – P. 217–220.
5. Utility of Treadmill Testing in Identification and Genotype Prediction in Long-QT Syndrome / Wong J. A., Gula L. J., Klein G. J. [et al]. // *Circ Arrhythm Electrophysiol* – 2010. – Vol. 3 – P. 120–125.
6. Makarov L. The QT interval and QT dynamicity during Holter monitoring in children and adolescents. Turkish / L. Makarov // *J Arrhythm, Pacing Electrophysiol* – 2010. – Vol. 8. – P. 7–14.
7. QT Variability during Rest and Exercise in Patients with Implantable Cardioverter Defibrillators and Healthy Controls. / Haigney M. C., Kop W. J., Alam Shama [et al]. // *Ann Noninvasive Electrocardiol* – 2009. – 14. – P. 40–49.
8. Napolitano C. Long QT syndrome and short QT syndrome: how to make correct diagnosis and what about eligibility for sports activity / C. Napolitano, R. Bloise, S. G. Priori // *J Cardio v Med.* – 2006. – Vol. 7. – P. 250–256.
9. Минина Е. Н. Фазовый портрет одноканальной ЭКГ в оценке функциональных резервов сердечно-сосудистой системы / Е. Н. Минина, Л. С. Файнзильберг // *Вестник новых медицинских технологий.* – 2014. – Т. 21-3. – С. 22–27.
10. Минина Е. Н. Анализ волны Т ЭКГ в фазовом пространстве в определении функциональных резервов миокарда. / Е. Н. Минина // *Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского.* – 2013 – Т. 26 (65), № 2. – С. 148–153.
11. Interpretation of the Electrocardiogram of Young Athletes / A. Uberoi, R. Stein, M. V. Perez [et al]. // *Circulation.* – 2011 Aug 9. – Vol. 124 (6). – P. 746–757.
12. Файнзильберг Л. С. ФАЗАГРАФ® – эффективная информационная технология обработки ЭКГ в задаче скрининга ишемической болезни сердца. / Л. С. Файнзильберг // *Клиническая информатика и телемедицина.* – 2010. – Vol. 6-7. – P. 22–30.
13. Минина Е. Н. Новый подход в изучении взаимосвязи функциональной подготовленности и электрогенеза у спортсменов с использованием эталонного кардиоцикла / Е. Н. Минина // *Вестник новых медицинских технологий. Электронный журнал.* – 2014. – Т. 8, № 1. – С. 1–5.

THE POSSIBILITY OF ASSESSING REPOLARIZATION OF THE MYOCARDIUM USING THE REFERENCE CARDIAC CYCLE

Minina E. N., Kurbetdinova Z. R., Timashov I. Yu.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: minina.cfu.@yandex.ru*

Studying of peculiarities of children and teenagers adaptation to moving activity is extremely important, because on this stage of development functional bases of all physiological systems of organism change. The specific of moving activity is one of the factors, determining the forming of adaptation reserves of cardiovascular system. Revelation of informative markers of adaptive reactions' physiological limits, allowing to determine using screening researches the groups of risk of adaptation frustration has got a very important theoretical and practical meaning for sport physiology during assortment of individual physical activity volume with the aim of achieving high level of physical training and minimization of physical adaptation cost. Investigation of training people violation of repolarization processes that are directly connected with retractive cardiac muscle function, are expressed in QT interval length change and its derivatives, and also in increasing of T jag symmetry (β_T), that has big prognostic meaning.

40 young sportsmen at the age of 14–15 years with different direction of moving activity. First group had 20 wrestlers and second had 20 footballers. It was discovered that level of MPK footballers is 6 mlmin/kg ($p<0,05$) higher than wrestlers' level, that testifies more optimum respiratory metabolism and big aerobic possibilities of footballers organism, caused by peculiarities of their training process. Dynamic of parameters, characterizing processes of repolarization (QT and β_T) during increasing of physical exercise rating among sportsmen of different moving activity directions differed very much.

QT in both investigated groups during rest was in frames of physiological norm. Footballers during first exercise of power 100 Wt with increase of CR on 40,5 % ($p<0,001$) QT remained stable, that reflected independent from CR growing of electric systole of sportsmen footballers with big aerobic capabilities. On the peak of 200 watt loading it was noted that index reduced for 7,1 % ($p<0,05$). During the period of rehabilitation the group didn't faced QT to the previous level, that was prove of hidden disadaptation while overtraining or cardiac disfunction of cardiac disfunction, that requires additional deep investigation. Wrestlers showed restricted QT during first exercise of 100 watt for 6,5 % ($p<0,01$), during second exercise it was fixed that QT became longer $0,464\pm 0,019$ with rehabilitation of primary values till 5th minute.

Index β_T during second level of charging testing of 200 watt loading among wrestlers exceeded the same indexes among footballers on average 16,3 % ($p<0,01$). In the period of rehabilitation the values of these indexes were the same. Among wrestlers the stabilization of repolarization processes of cardiac muscle ran against a background of regulatory mechanisms' tension according to IN index, that increased ($p<0,001$), that reflected predominance of central sympathetic influences. High level of correlation of symmetry index between jag T and IN in both groups ($r=0,56$ ($p<0,01$) and $r=0,61$ ($p<0,05$)), and absence of interrelation QT – ИИ showed an action of different control contours of repolarization mechanisms during the process of adaptation to physical training.

Using QT and β_T of sample cardiocycle showed their informativity and possibility usage of these parameters in varied diagnostics of regulatory peculiarities as central regulation as well as cardiac muscle self-regulation, also hidden dysfunctional violation of cardiac muscle electrogenesis.

Keywords: electrocardiography, "Fazagraf®", reference CardioChek, repolarization, different orientation of motor activity.

References

1. Agadzhanjan N. A., Baevskij P. M., Berseneva A. P. *Problems of adaptation and learning about health*. 284 p. (M.: Publishing House of the Peoples' Friendship University. 2006) (Russian)
2. *Physiology of growth and development of children and adolescents (theoretical and clinical issues): a practical guide*: 2 t. T. 1 / Ed. Baranova A. A., Scheplyaginoy L. A., 432 p. (M.: GEOTAR Media. 2006) (Russian).
3. Abzalov N., Abzalov R. A., Nigmatullin R. R. *Reserves the pumping function of the heart of the developing organism with Hypo – and hyperkinesias*, Monograph. 116 p. (Kazan: the Kazan (Volga region) Federal University, 2015). (Erzia).

4. Ryerson L. M., Giuffre R. M. QT intervals in metabolic dilated cardiomyopathy. *Can J Cardiol*, **22**, 217 (2006).
5. Wong J. A., Gula L. J., Klein G. J. et al. Utility of Treadmill Testing in Identification and Genotype Prediction in Long-QT Syndrome *Circ Arrhythm Electrophysiol*, **3**, 120 (2010).
6. Makarov L. The QT interval and QT dynamicity during Holter monitoring in children and adolescents. *Turkish J Arrhythm, Pacing Electrophysiol*, **8**, 7 (2010).
7. Haigney M. C., Kop W. J., Alam Shama et al. QT Variability during Rest and Exercise in Patients with Implantable Cardioverter Defibrillators and Healthy Controls. *Ann Noninvasive Electrocardiol*, **14**, 40 (2009).
8. Napolitano C., Bloise R., Priori S.G. Long QT syndrome and short QT syndrome: how to make correct diagnosis and what about eligibility for sports activity, *J Cardio v Med*, **7**, 250 (2006).
9. Minina E. N., Fainzilberg L. S. Phase portrait of single-channel ECG in the evaluation of the functional reserves of the cardiovascular system, *Bulletin of new medical technologies*, **21-3**, 22 (2014).
10. Minina E. N. Analysis of T wave of ECG in phase space in the definition of the functional reserves of the myocardium. *Scientific notes of Taurida national University named after V. I. Vernadsky*, **26(65)**, **2**, 148 (2013).
11. Uberoi A., Stein R., Perez M. V., Freeman J., Wheeler M Dewey F., Peidro R., Hadley D., Drezner J., Sharma S., Pelliccia A., Corrado D., Niebauer J., Estes IINA M., Ashley E., Froelicher V. Interpretation of the Electrocardiogram of Young Athletes, *Circulation*, **124 (6)**, 746 (2011).
12. Fainzilberg L. S. FASEGRAPH® – effective information technology processing ECG in the task of screening for coronary heart disease, *Clinical Informatics and telemedicine*, **6-7**, 22 (2010). (Russian)
13. Minina E. N. A new approach to study the relationship of functional training and electrogenesis in athletes with reference cardiac cycle, *Vestnik of new medical technologies. Electronic journal*, **8**, **1**, 1 (2014).

УДК 612.171.1:796.015

**ОСОБЕННОСТИ АДАПТАЦИИ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ СИСТЕМЫ
ДЕВУШЕК 18–20 ЛЕТ, ЗАНИМАЮЩИХСЯ ЧЕРЛИДИНГОМ, ПО ДАННЫМ
ВАРИАбельНОСТИ РИТМА СЕРДЦА**

Мишин Н. П., Нагаева Е. И., Назаренко И. С.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: mishinnick@yandex.ru*

В статье рассмотрено состояние адаптации сердечно-сосудистой системы девушек 18–20 лет, занимающихся черлидингом, с помощью анализа вариабельности сердечного ритма в предсоревновательном периоде. Исследование выявило, что у девушек 18–20 лет, занимающихся черлидингом, имеются типологические различия в регуляции сердечного ритма и разная степень адаптации к тренировочным нагрузкам.

Ключевые слова: черлидинг, девушки, вариабельность сердечного ритма, вегетативная нервная система, адаптация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время повышение мотивации студентов к занятиям спортом во многом зависит от применения новых нетрадиционных видов двигательной активности. Одним из таких видов является черлидинг (cheerleading) – программа, построенная на синтезе аэробики, спортивных танцев, акробатики, современных шоу-программ и вызывающая большой интерес у студенческой молодежи [1].

В результате занятий черлидингом происходит улучшение нервно-мышечной координации и моторной памяти, расширение функциональных резервов сердечно-сосудистой системы. Произношение звуков, в процессе выполнения упражнений, способствует развитию силы мускулатуры, осуществляющей дыхательные движения (диафрагмы, дыхательных мышц) [2, 3].

Известно, что состояние сердечно-сосудистой системы (ССС) и её регуляции является одним из важнейших критериев для оценки воздействия на организм человека систематической спортивной тренировки. Это обусловлено, прежде всего, исключительно большой ролью аппарата кровообращения в адаптации организма к изменению условий среды, что наиболее ярко проявляется при физических напряжениях, особенно связанных с проявлением выносливости. В показателях состояния сердечно-сосудистой системы наиболее четко проявляются сдвиги, связанные с развитием и нарушением тренированности, ранее всего выявляются признаки перегрузки, стоящие нередко на грани патологии [4, 5].

Одним из методов, позволяющих исследовать уровень адаптивных изменений у спортсменов, является анализ variability сердечного ритма (ВСР), который успешно применяется для оценки степени напряжения регуляторных систем, диагностики дезадаптации и перетренированности в процессе подготовки спортсменов [6, 7].

Происходящие в процессе адаптации к физическим нагрузкам изменения функционирования ССС и ее регуляторных механизмов позволяют также говорить о «цене адаптации», которая определяется степенью напряжения регуляторных механизмов и величиной израсходованных функциональных резервов. С этих позиций становится логичным применение анализа ВСР для оценки адаптивных возможностей организма на основе определения степени активности и напряжения регуляторных механизмов, уровня нейрогуморальной регуляции, установления соотношения между симпатическим и парасимпатическим отделами вегетативной нервной системы, оказывающих модулирующее влияние на формирование ВСР [8].

Однако изменения, происходящие в регуляции работы сердечно-сосудистой системы у девушек, занимающихся черлидингом, в процессе спортивной тренировки, недостаточно хорошо изучены. В связи с этим целью нашего исследования было выявление особенностей адаптации сердечно-сосудистой системы девушек, занимающихся черлидингом, в предсоревновательном периоде подготовки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование проводилось на базе кафедры медико-биологических основ физической культуры Факультета физической культуры и спорта Таврической академии Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского.

В исследовании принимали участие 11 девушек в возрасте 18 лет команды Таврической академии Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского «Стормз», стаж занятий черлидингом – до 3 лет ($1,3 \pm 0,2$ года), общий стаж занятий спортом – до 10 лет ($6,6 \pm 1,0$ лет). Исследование проводили в межменструальный период.

Регистрацию показателей variability сердечного ритма проводили с помощью электрокардиографического комплекса «КАРДИОЛАБ» производства фирмы «ХАИ-МЕДИКА» (Украина, г. Харьков), согласно рекомендациям рабочей группы Европейского кардиологического общества и Североамериканского общества электрофизиологии, длительность записи составила 5 мин. в положении лежа [9].

При анализе результатов учитывались следующие показатели: частота сердечных сокращений (ЧСС, уд/мин), стандартное отклонение величин нормальных RR-интервалов (SDNN, мс), квадратный корень среднего значения квадратов разностей длительностей последовательных N-N интервалов (RMSSD, мс), коэффициент вариации NN-интервалов (CV, %), показатель суммарной мощности спектра сердечного ритма (TP, мс²), мощность спектра в диапазоне высоких частот (HF, мс²), мощность спектра в диапазоне низких частот (LF, мс²),

индекс напряжения регуляторных систем (ИН, у. е.), показатель активности регуляторных систем (ПАРС, у. е.) [9–11].

Полученные результаты обрабатывали с использованием пакета программ «Microsoft Office Excel 2003» и «Statistica 6.0» методами параметрической и не параметрической статистики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате полученных данных нами были выявлены значительные различия вегетативной регуляции ритма сердца испытуемых спортсменов. Исходя из этого, явилось целесообразным разделить спортсменов на три группы в зависимости от преобладания активности отделов вегетативной нервной системы по исходным показателям индекса напряжения (ИН) регуляторных систем по Баевскому [11]. Первую группу составили спортсменки с преобладанием тонууса симпатического отдела вегетативной нервной системы – симпатикотонией (ИН > 200 у. е.), вторую группу – спортсменки с эйтонией (ИН от 50 до 200 у. е.) и в третью группу вошли спортсменки с преобладанием парасимпатического звена регуляции – ваготонией (ИН < 50 у. е.) [12–14]. Достоверность различий между группами была значимой по критерию хи-квадрат Пирсона на уровне $p=0,03$.

В первой группе спортсменов (18,2 %) ИН составил $287,5 \pm 8,5$ у. е., что, как отмечалось выше, свидетельствует о преобладании активности симпатического отдела нервной системы в регуляции ритма сердца. Очевидно, спортсменки первой группы отреагировали резким повышением симпатической активности ВНС в ответ на тренировочные нагрузки предсоревновательного периода, что выражалось в достаточно высоких показателях ЧСС – $83,0 \pm 4,0$ уд/мин, низких временных показателях – SDNN ($27,0 \pm 2,0$ мс.), RMSSD ($21,0 \pm 0,0$ мс.), низких спектральных показателях – TP ($731,5 \pm 112,5$ мс²), LF ($167,0 \pm 58,0$ мс²) и HF ($279,5 \pm 39,5$ мс²). Данный тип сердечного ритма, характеризующийся увеличением активности центральной регуляции над автономной, приводит к значительным энергозатратам, повышенной утомляемости, снижению адаптивных механизмов и существенному перенапряжению регуляторных систем (ПАРС 8). Всё это может отражать состояние выраженного утомления, перетренированности [15].

У 63,6 % спортсменов (вторая группа) показатели активности регуляции вегетативных систем находились на оптимальном уровне. Значения показателей ЧСС составило $68,4 \pm 4,2$ уд/мин, показатели ИН и SDNN были в пределах физиологической нормы – $77,4 \pm 13,0$ у. е. и $69,7 \pm 8,8$ мс, соответственно, что соответствовало нормативным значениям и отражало сбалансированный характер симпатических и парасимпатических моделирующих влияний, формирующих ВСР. В поддержание такого баланса вносят существенный вклад как автономный, так и центральный контуры регуляции ритма сердца, что отражается в достаточно высоких временных и спектральных показателях ВСР девушек второй группы. Так показатель RMSSD составил $70,0 \pm 7,9$ мс., TP – $4972,7 \pm 1227,2$ мс², LF – $1517,1 \pm 686,8$ мс², HF – $2194,1 \pm 412,5$ мс². Общая картина адаптационных изменений со стороны регуляторных систем в данной группе спортсменов свидетельствует об оптимальном уровне вегетативной регуляции, ПАРС – $2,7 \pm 0,5$ балла.

У 18,2 % обследованных спортсменок, отнесенных нами к третьей группе, зарегистрированные показатели ВСП отражали достаточно высокую активность парасимпатического звена регуляции. Показатели ЧСС и ИН данной группы спортсменок находились в пределах физиологической нормы и составили $64,5 \pm 1,5$ уд/мин и $30,0 \pm 5,0$ у. е. соответственно. Высокая степень активности парасимпатического отдела ВНС отражалась во временных показателях SDNN – $92,0 \pm 0,0$ мс., RMSSD – $94,0 \pm 12,0$ мс., низких показателях ИН – $30,0 \pm 5,0$ у. е., и высокой активности спектральных показателей ВСП, таких как TP – $8306,5 \pm 43,5$ мс², LF – $2468,0 \pm 1007,0$ мс² и HF – $4701,5 \pm 863,5$ мс². Состояние регуляции вегетативных систем у третьей группы спортсменок находилась на уровне напряжения адаптации к физическим нагрузкам предсоревновательного периода, что отражается в показателях ПАРС – $4,0 \pm 1,0$ баллов.

Как известно, функциональное состояние спортсменов, находящихся в хорошей спортивной форме, характеризуется функциональной брадикардией и парасимпатикотонией [16], что обеспечивает экономизацию работы кислородтранспортной системы, как в состоянии покоя, так и при выполнении физических и соревновательных нагрузок.

У спортсменок первой группы показатели функционального состояния ССС и регуляции ритма сердца находились на низком уровне, наблюдалась высокая активность симпатического отдела ВНС, напряжение регуляторных систем (ПАРС 8 у. е.), низкий уровень адаптации сердечно-сосудистой системы к физическим нагрузкам. Все это может отражать состояние выраженного утомления, недовосстановления, перетренированности [17].

Из представленных выше данных следует, что из всей группы спортсменок команды «Стормз» спортсменки второй группы 63,6 % обладали высоким функциональным состоянием ССС, оптимальным уровнем вегетативной регуляции (ПАРС $2,7 \pm 0,5$) и достаточно высокими значениями показателей автономного контура регуляции (RMSSD, TP, HF), что свидетельствует о достаточно высокой адаптации ССС спортсменок второй группы к тренировочным нагрузкам предсоревновательного периода.

У спортсменок третьей группы (18,2 %), в результате подготовки к соревновательным нагрузкам, выявлены достаточно высокие показатели парасимпатической активности (RMSSD, TP, HF), обусловленные активацией трофотропных механизмов, что согласуется с представлениями об адаптационно-трофическом защитном действии блуждающих нервов на сердце и является показателем индивидуальной устойчивости здорового организма к физическим нагрузкам и другим стресс-факторам. Высокая активность центральных структур управления и парасимпатического отдела вегетативной нервной системы в состоянии покоя свидетельствует о том, что системы регулирования организма находятся в оптимальном состоянии и отражают высокие энергетические и резервные возможности организма [8].

В целом, проведенное исследование показало, что регуляция функционального состояния и процессов адаптации организма большинства спортсменок в предсоревновательном периоде осуществлялась за счет активизации вагусной

составляющей СР, что было выражено в значительно низких у них показателях ИИ и увеличении значений мощности спектра СР в высокочастотном диапазоне (HF-компонента).

Нам представляется целесообразным в дальнейшем исследовать влияние занятий черлидингом на состояние вегетативной регуляции и адаптации ССС на различных этапах подготовки с целью коррекции дезадаптации и повышения спортивных результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ ВСР позволяет оценить состояние вегетативной регуляции сердечного ритма и адаптацию сердечно-сосудистой системы спортсменок, занимающихся черлидингом, в предсоревновательном периоде.
2. Представленные данные свидетельствуют о типологических различиях в вегетативной регуляции сердца и степени адаптации сердечно-сосудистой системы девушек в команде «Стормз». У 18,2 % спортсменок выявлено напряжение работы систем вегетативной регуляции сердечной деятельности.
3. С помощью анализа ВСР представляется возможным осуществлять контроль функционального состояния сердечно-сосудистой системы спортсменок, занимающихся черлидингом, на различных этапах тренировочного процесса.

Список литературы

1. Лисицкая Т. С. Аэробика. В 2-х томах. Том 1. Теория и методика. / Т. С. Лисицкая, Л. В. Сиднева. – М.: Федерация аэробики России, 2002. – 232 с.
2. Патрушева Л. В. Исследование физического развития и подготовленности студенток, занимающихся в секции черлидинга. / Л. В. Патрушева. // Известия Тульского государственного университета. Физическая культура. Спорт. – 2014. – № 3. – С. 22–27.
3. Гулбани Р. Ш. Изменение функционального состояния под воздействием занятий спортивной аэробикой / Р. Ш. Гулбани, Е. О. Рыбченко, В. И. Глухих. // Педагогика, психология и медико-биологические проблемы физического воспитания и спорта. – 2007. – № 6. – С. 88–90.
4. Физиология человека: Учебник / Н. И. Федюкович. – Ростов н/Д: Феникс, 2003. – 416 с.
5. Потапченко М. А. Анализ функционального состояния ССС девушек 18–22 лет, занимающихся фитнес-аэробикой / М. А. Потапченко, Г. А. Чикалова. // Физическое воспитание и спортивная тренировка. – 2012. – № 1 (3). – С. 152–154.
6. Бирюкова Е. А. Изменение показателей variability сердечного ритма испытуемых в восстановительном периоде после велоэргометрической пробы под воздействием управляемого дыхания с индивидуально подобранной частотой / Е. А. Бирюкова, Е. Н. Чуян, О. Д. Богданова // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Сер «Биология, химия». – 2010. – Т. 23 (62), № 1. – С. 14–24.
7. Особенности различия функционального состояния центральной и вегетативной нервной систем у спортсменок высшей квалификации и условно здоровых испытуемых, не занимающихся спортом / Е. Н. Чуян, Е. А. Бирюкова, И. С. Миرونюк [и др]. // Научно-практическая конференция Молодая наука: Сборник материалов /под общей редакцией Н. В. Гончаровой.– Симферополь, АРИАЛ. – 2015. – С. 234–235.
8. Шаханова А. В. Особенности адаптации сердечно-сосудистой системы спортсменок разных видов спорта по данным variability ритма сердца / А. В. Шаханова, Я. К. Коблев, С. С. Гречишкина // Вестник Адыгейского государственного университета. Серия 4: Естественно-математические и технические науки. – 2010. – №1. – С. 105–111.

9. Task Force of The European Society of Cardiology and The North American Society of Pacing and Electrophysiology. Heart Rate Variability. Standards of measurement, physiological interpretation, and clinical use // *Eur. Heart J.* – 1996. – V. 17. – P. 354–381.
10. Михайлов В. М. Вариабельность ритма сердца. Опыт практического применения. / В. М. Михайлов. – Иваново, 2002. – 290 с.
11. Баевский Р. М. Оценка адаптационных возможностей организма и риск развития заболеваний / Р. М. Баевский, А. П. Берсенева. – М.: Медицина, 1997. – 236 с.
12. Особенности системы вегетативного управления сердцем у испытуемых с различным типом вегетативной регуляции / Е. Н. Чуян, Е. А. Бирюкова, М. Ю. Раваева [и др.] // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Сер. «Биология, химия».* – 2009. – № 1. – С. 113–133.
13. Индивидуальный профиль функционального состояния организма студентов с различным типом вегетативной регуляции / Е. Н. Чуян, Е. А. Бирюкова, М. Ю. Раваева, И. Р. Никифоров // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Сер. «Биология, химия».* – 2009. – Т. 22 (61), № 2. – С. 152–165.
14. Мелькова Л. А. Состояние вегетативной регуляции ритма сердца при пассивном ортостазе у женщин пожилого и старческого возраста / Л. А. Мелькова, Д. М. Федотов // *Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия: Медико-биологические науки.* – 2015. – № 2. – С. 44–52.
15. Использование анализа вариабельности ритма сердца для контроля подготовки спортсменов стрелковых видов спорта / А. А. Новиков, А. В. Михайлова, А. С. Давыдов [и др.] // *Вестник Удмуртского университета. Серия «Биология. Науки о Земле».* – 2012. – № 6–1. – С. 97–102.
16. Филиппова Ю. С. Некоторые данные медико-биологического отбора кандидатов в сборную команду новосибирской области по спортивной аэробике / Ю. С. Филиппова, М. С. Головин // *Международный журнал экспериментального образования.* – 2014. – № 11–1. – С. 9–11.
17. Баевский Р. М. Математический анализ изменений сердечного ритма при стрессе / Р. М. Баевский, О. И. Кириллов, С. З. Клецкин. – М.: Наука, 1984. – 221 с.

**CARDIOVASCULAR SYSTEM ADAPTATION ASSESSMENT BASED ON
HEART RATE VARIABILITY IN GIRLS AGED FROM 18 TO 20 YEARS
PRACTICING CHEERLEADING**

Mishin N. P., Nagaeva E. I., Nazarenko I. S.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: mishinnick@yandex.ru*

Nowadays, implementation of novel forms of physical activity is a factor that helps increase the overall student's motivation for going in for sports. Cheerleading is built on the synthesis of aerobics, sports dances, acrobatics, and modern show-programs, and in that ways attracts a great interest of many young people.

It's a common knowledge that the state of cardiovascular system (CVS) and its regulation are among the most important criteria helping to assess the influence of systematic sports training on the human body. One of the techniques widely used to investigate the level of adaptive changes in athletes is the analysis of heart rate variability (HRV), which has been successfully used to measure the tension level of regulatory systems, diagnose disadaptation and overtraining in the process of athletes' training.

The goal of our research was to identify the indices of cardiovascular system adaptation in girls practicing cheerleading during the precompetitive training period.

In the study, there have participated 11 women aged between 18–20 years, who were the members of the cheerleading team "Stormz" representing the Taurida Academy of the V.I. Vernadsky Crimean Federal University "Stormz". The registration of the heart rate variability was performed with the use of electrocardiographic complex "KARDIOLAB" produced by "HAI-MEDICA" (Ukraine, Kharkiv). According to the recommendations by the working group of the European Society of Cardiology and the North American Society of Electrophysiology, the recording time was set for 5 minutes in the supine position.

There have been discovered that the regulation of the CVS functional state and the organism adaptation processes in athletes during the precompetitive period was occurring through the activation of the HR vagal component, which was evidenced by the decrease in stress index and the increment of the HR spectrum power within the high-frequency band (HF-component).

Keywords: cheerleading, girls, heart rate variability, autonomic nervous system, adaptation.

References

1. Lisitskaya T. S. Lisitskaya T. S. Sidneva L. V., Aehrobika., V 2-kh tomakh Tom 1, Teoriya i metodika, 232 (Federatsiya aehrobiki Rossii, Moskva, 2002).
2. Patrusheva L. V. Issledovanie fizicheskogo razvitiya i podgotovlennosti studentok, zanimayushhikhsya v sektsii cherlidinga. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Fizicheskaya kul'tura. Sport.* **3**, 22 (2014).
3. Gulbani R. Sh. Rybchenko E. O., Glukhikh V. I., Izmenenie funktsional'nogo sostoyaniya pod vozdeystviem zanyatij sportivnoj aehrobikoj, *Pedagogika, psikhologiya i mediko-biologicheskie problemy fizicheskogo vospitaniya i sporta*, **6**, 88 (2007).
4. Fedyukovich. N. I., Fiziologiya cheloveka: Uchebnyk, 416 (Feniks, Rostov n/D, 2003).
5. Potapchenko M. A., Chikalova G. A., Analiz funktsional'nogo sostoyaniya SSS devushek 18-22 let, zanimayushhikhsya fitnes-aehtrobikoj, *Fizicheskoe vospitanie i sportivnaya trenirovka*, **1(3)**, 152 (2012).
6. Biryukova E. A. Chuyan E. N., Bogdanova O. D., Izmenenie pokazatelej variabel'nosti serdechnogo ritma ispytuemykh v vosstanovitel'nom periode posle veloehrgometricheskoy proby pod vozdeystviem upravlyaemogo dykhaniya s individual'no podobrannoj chastotoj, *Uchenye zapiski Tavricheskogo natsional'nogo universiteta im. V. I. Vernadskogo. Ser. «Biologiya, khimiya»*, **23(62), 1**, 14 (2010).
7. Chuyan E. N., Biryukova E. A., Mironyuk I. S., Osobennosti razlichiya funktsional'nogo sostoyaniya tsentral'noj i vegetativnoj nervnoj sistem u sportsmenov vysshej kvalifikatsii i uslovno zdorovykh ispytuemykh, ne zanimayushhikhsya sportom, *Nauchno-prakticheskaya konferentsiya Molodaya nauka: Sbornik materialov/pod obshhej redaksiej N. V. Goncharovoj*, 234 (2015).
8. Snakhanova A. V., Koblev YA. K., Grechishkina S. S., Osobennosti adaptatsii serdechno-sosudistoj sistemy sportsmenov raznykh vidov sporta po dannym variabel'nosti ritma serdtsa, *Vestnik Adygejskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 4: Estestvenno-matematicheskie i tekhnicheskie nauki*, **1**, 105 (2010).
9. Task Force of The European Society of Cardiology and The North American Society of Pacing and Electrophysiology. Heart Rate Variability. Standards of measurement, physiological interpretation, and clinical use, *Eur. Heart J.*, **17**, 354 (1996).
10. Mikhajlov V. M., Variabel'nost' ritma serdtsa. Opyt prakticheskogo primeneniya metoda, 290. (Ivanovo, 2002).
11. Baevskij R. M., Berseneva A. P., Otsenka adaptatsionnykh vozmozhnostej organizma i risk razvitiya zabolevanij, 236. (Meditsina, Moskva, 1997).
12. Chuyan E. N., Biryukova E. A., Ravaeva M. Yu., Osobennosti sistemy vegetativnogo upravleniya serdtsem u ispytuemykh s razlichnym tipom vegetativnoj reguljatsii, *Uchenye zapiski Tavricheskogo natsional'nogo universiteta im. V. I. Vernadskogo. Ser. «Biologiya, khimiya»*, **1**, 113 (2009).

13. Chuyan E. N., Biryukova E. A., Ravaeva M. Yu., Nikiforov I. R., Individual'nyj profil' funktsional'nogo sostoyaniya organizma studentov s razlichnym tipom vegetativnoj regulyatsii, *Uchenye zapiski Tavricheskogo natsional'nogo universiteta im. V.I. Vernadskogo. Ser. «Biologiya, khimiya»*. **22(61)**, 2, 152 (2009).
14. Mel'kova L. A. Fedotov D. M., Sostoyanie vegetativnoj regulyatsii ritma serdtsa pri passivnom ortostaze u zhenshin pozhilogo i starcheskogo vozrasta, *Vestnik Severnogo (Arkticheskogo) federal'nogo universiteta. Seriya: Mediko-biologicheskie nauki*, **2**, 44 (2015).
15. Novikov A. A., Mikhajlova A. V., Davydov A. S. [i dr.], Ispol'zovanie analiza variabel'nosti ritma serdtsa dlya kontrolya podgotovki sportsmenov strelkovykh vidov sporta, *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Seriya Biologiya. Nauki o Zemle*, **6-1**, 97 (2012).
16. Filippova YU. S. Golovin M. S., Nekotorye dannye mediko-biologicheskogo otbora kandidatov v sbornuyu komandu novosibirskoj oblasti po sportivnoj aehrobike, *Mezhdunarodnyj zhurnal ehksperimental'nogo obrazovaniya*, **11-1**, 9 (2014).
17. Baevskij R. M., Kirillov O. I., Kletskin S. Z., Matematicheskij analiz izmenenij serdechnogo ritma pri stresse, 221 (Nauka, Moskva, 1984).

УДК 612.2:799.3

ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ДЫХАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ СПОРТСМЕНОВ-СТРЕЛКОВ

Сафронова Н. С., Фоменко А. В., Ситкевич Д. Г., Сафронова П. С.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: nine195@rambler.ru*

В работе рассмотрены адаптационные изменения системы внешнего дыхания у спортсменов, занимающихся пулевой стрельбой. У стрелков наблюдалось выраженное перераспределение значений компонентов жизненной емкости легких в сторону увеличения резервного объема вдоха до 50 % и снижения резервного объема выдоха до 35 % в общей структуре. Было отмечено снижение величин пиковой объемной скорости и максимальной объемной скорости на уровне 25 % от форсированной ЖЕЛ относительно их должных значений на 10–15 %, ($p < 0,05$). У высококвалифицированных спортсменов отмечалась склонность к гиперкапнии, что не было характерным для стрелков с меньшим стажем занятий.

Ключевые слова: дыхательная система, спортсмены-стрелки, капнометрия, спирография.

ВВЕДЕНИЕ

Успех в современном спорте невозможен без эффективного и своевременного медико-биологического обеспечения тренировочного процесса. Любая спортивная деятельность детерминирована функциональными возможностями организма атлета [1, 2]. При этом каждый вид спорта требует формирования своего оптимального функционального состояния. В пулевой стрельбе спортсмен не связан с выполнением интенсивных физических нагрузок, но в то же время должен демонстрировать высокую координацию, внимание и психологическую устойчивость [3–5]. Только благодаря скоординированной работе органов зрения, опорно-двигательного аппарата и рациональных дыхательных движений возможно выполнение четкого стрелкового маневра. Таким образом, респираторная система играет важную роль в осуществлении успешной стрельбы. Однако дыхание сопровождается ритмичным движением грудной клетки, живота и плечевого пояса, что вызывает смещение и колебания оружия, при которых трудно произвести точный выстрел. Поэтому опытные спортсмены, с целью максимально нивелировать возмущающие факторы, годами вырабатывают и используют во время прицеливания особый паттерн дыхания [5, 6]. Кроме того, ряд упражнений в стрельбе сопровождается вдыханием воздуха, содержащего примеси пороховых газов (особенно при работе в тирах полузакрытого и закрытого типов с неудовлетворительной вентиляцией). Вышеперечисленные факторы не только определяют функциональные характеристики дыхательной системы стрелков, но

также могут спровоцировать развитие донозологических состояний и заболеваний. Поэтому изучение функциональных особенностей системы внешнего дыхания, закономерностей их формирования в процессе тренировочной деятельности, своевременная диагностика и последующая коррекция нарушений является необходимым условием сохранения здоровья и высокой спортивной работоспособности спортсмена-стрелка.

В этой связи **целью** нашей работы стало выявление особенностей и закономерностей формирования функционального состояния дыхательной системы спортсменов-стрелков в процессе спортивной тренировки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследовании с соблюдением этических норм приняли участие 18 спортсменов, занимающихся пулевой стрельбой из пистолета и винтовки. Они были разделены на две группы, которые стали основными. 1 основную ($n = 10$) составили спортсмены массовых разрядов в возрасте 14–17 лет, имеющие стаж занятий от двух до четырех лет. Во 2 основную вошли высококвалифицированные стрелки ($n = 8$) со званием МС и МСМК, в возрасте от 20 до 30 лет. 1 ($n = 10$) и 2 ($n = 10$) контрольную группу составили практически здоровые лица, не занимающиеся спортом, которые по возрасту и антропометрическим параметрам были сопоставимы с обследуемыми спортсменами.

Механика дыхания изучалась при помощи прибора «Спиро-Тест РС» с компьютерной обработкой регистрируемых показателей. При этом фиксировали минутный объем дыхания (МОД, л/мин), дыхательный объем (ДО, л), частоту дыхательных движений (ЧДД, цикл/мин), жизненную емкость легких (ЖЕЛ, л), резервный объем вдоха (РОВд, л), резервный объем выдоха (РОВыд, л). При выполнении маневра форсированного выдоха регистрировали пиковую объемную скорость (ПОС, л/с), мгновенную объемную скорость на уровне 25, 50, 75 % от форсированной ЖЕЛ (МОС₂₅, МОС₅₀, МОС₇₅, л/с). Показатели ОФВ₁, ПОС, МОС₂₅, МОС₅₀, МОС₇₅ сравнивали с их должными величинами в процентном отношении (%ДОФВ₁, %ДПОС, %ДМОС₂₅, %ДМОС₅₀, %ДМОС₇₅) [7, 8].

С помощью ультразвукового проточного капнометра КП-01-«ЕЛАМЕД» в состоянии относительного покоя в течение 3 минут записывали капнограмму. Регистрировали показатели давления углекислого газа в конечной порции выдыхаемого воздуха $P_{ET}CO_2$ (мм рт.ст), неравномерности дыхания (ПНД, %) [9].

Обработку полученных данных осуществляли с использованием лицензированных пакетов программ статистического анализа Statistica 6.0, OriginPro 8.5. Оценку характера распределения данных проводили по критерию Шапиро - Уилка. Результаты описательной статистики для данных, подчиняющихся закону нормального распределения, представляли в виде среднего арифметического значения (M) и стандартной ошибки среднего арифметического (m). Поскольку все анализируемые параметры соответствовали нормальному распределению, для оценки значимости независимых выборок использовали критерий t Стьюдента. Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа полученных данных было выявлено, что под влиянием многолетних тренировок у стрелков высокого класса в системе внешнего дыхания наблюдаются характерные адаптационные изменения (табл. 1). В первую очередь, обращает внимание выраженное перераспределение значений компонентов жизненной емкости легких. Так, при практически одинаковых величинах данного параметра у всех обследуемых, удельный вес резервного объема вдоха в структуре ЖЕЛ у спортсменов составлял $50,4 \pm 3,1$ %, резервный объем выдоха равнялся $36,9 \pm 1,4$ %, тогда как у лиц контрольной группы эти показатели составили $39,9 \pm 2,6$ % ($p < 0,01$) и $49,5 \pm 2,9$ %, ($p < 0,01$) соответственно. Интересно отметить, что уже у начинающих стрелков наблюдается аналогичная картина структуры ЖЕЛ, не свойственная лицам контрольной группы.

В большинстве случаев, как у спортсменов, так и у остальных обследуемых, зарегистрированные значения ЖЕЛ соответствовали должным значениям для данного возраста или незначительно превышали их. У стрелков старшей и младшей возрастной категории показатели минутного объема легочной вентиляции в среднем не превышали 8–9 л/мин. Выявлено, что в группах контроля данный параметр был выше на 30–50 %, ($p < 0,05$). Данное увеличение, в основном, было обусловлено частотной составляющей. Таким образом, имеются основания предположить, что система внешнего дыхания спортсменов в состоянии покоя работает в более экономичном режиме по обеспечению метаболического запроса организма.

Обращает на себя внимание факт снижения у спортсменов некоторых параметров форсированного выдоха. При этом они находились в пределах физиологической нормы. Так, пиковая объемная скорость (ПОС) и максимальная объемная скорость на уровне 25 % от форсированной ЖЕЛ ($МОС_{25}$), характеризующие силу экспираторных мышц и бронхиальную проходимость бронхов крупного калибра, у стрелков были ниже должных значений на 10–15 %, ($p < 0,05$). Аналогичные показатели у обследуемых группы контроля соответствовали должным значениям или превышали их.

Очевидно, обнаруженные особенности функционального состояния дыхательной системы занимающихся пулевой стрельбой являются закономерным следствием специфической коррекции дыхательного цикла во время прицеливания. Задержка дыхания на несколько секунд производится опытным стрелком на фазе неполного вдоха или выдоха, реже на полном вдохе или выдохе. Как правило, данные маневры носят индивидуальный характер и постоянны для каждого спортсмена [5, 6]. Вместе с тем постоянные, физиологически не оправданные, дополнительные порции воздуха в легких, очевидно, не только создают определенный дисбаланс в нейрогуморальной регуляции дыхательного акта, но и находят отражение в механических характеристиках дыхания. Кроме того, можно предположить, что длительные статические исходные положения, сопровождающиеся напряжением верхних и нижних конечностей, туловища и особенно мышечного корсета грудной клетки, ослабляют динамические усилия экспираторной мускулатуры при выполнении маневра форсированного выдоха. Уменьшение просвета крупных бронхов у стрелков может быть следствием начальных изменений в бронхиальной стенке и эпителиальном слое под влиянием раздражающего

ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ДЫХАТЕЛЬНОЙ ...

действия пороховых газов, что в дальнейшем может привести к более серьезным нарушениям и заболеваниям органов дыхания.

Таблица 1

**Показатели антропометрии и спирографии обследуемых
1 и 2 основной и 1 и 2 контрольной групп (M ± m)**

Обсле- дуемые Показа- тели	Основная группа		р 2-3	Контрольная группа		р 5-6	р 2-5	р 3-6
	1 (n=10)	2 (n=8)		1 (n=10)	2 (n=10)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Возраст, лет	15,9 ±1,2	23,8 ±1,2	<0,001	16,1 ±1,3	22,5 ±0,2	<0,001	-	-
Рост, см	168,5 ±3,2	170,4 ±4,1	-	172,5 ±3,5	173,1 ±1,5	-	-	-
Вес, кг	53,0 ±1,9	63,2 ±4,3	-	56,4 ±2,3	66,6 ±1,2	-	-	-
ЖЕЛ, л	4,16 ±0,30	4,45 ±0,64	-	4,29 ±0,23	4,24 ±0,29	-	-	-
Ровд, л	2,05 ±0,10	2,18 ±0,14	-	1,44 ±0,14	1,69 ±0,11	-	<0,05	<0,05
ДО, л	0,65 ±0,08	0,63 ±0,05	-	0,74 ±0,11	0,70 ±0,06	-	-	-
РОВЫД, л	1,48 ±0,21	1,64 ±0,15	-	2,10 ±0,10	2,10 ±0,15	-	<0,05	<0,05
МОД, л/мин	9,38 ±1,31	8,01 ±0,36	-	14,85 ±1,44	11,86 ±0,89	-	<0,05	<0,05
ЧД, цкл/мин	15,1 ±1,3	12,5 ±0,9	<0,05	18,5 ±0,76	17,4 ±1,56	-	<0,05	<0,001
ПОС (л/с)	6,16 ±0,31	7,51 ±0,30	<0,05	7,75 ±0,37	8,53 ±0,29	-	<0,05	<0,05
ДПОС (л/с)	7,71 ±0,40	8,52 ±0,40	-	7,85 ±0,32	8,49 ±0,30	-	-	-
МОС ₂₅ (л/с)	5,92 ±0,27	7,05 ±0,25	<0,01	6,68 ±0,21	8,02 ±0,20	<0,05	<0,05	<0,01
ДМОС ₂₅ (л/с)	6,55 ±0,17	7,71±0, 24	-	6,75 ±0,16	7,93 ±0,24	<0,05	-	-
МОС ₅₀ (л/с)	4,99 ±0,43	5,77 ±0,54	-	4,93 ±0,14	5,46 ±0,22	-	-	-
ДМОС ₅₀ (л/с)	4,60 ±0,19	5,49 ±0,33	<0,05	4,78 ±0,23	5,55 ±0,32	<0,05	-	-
МОС ₇₅ (л/с)	3,21 ±0,35	3,34 ±0,17	-	3,02 ±0,21	3,19 ±0,23	-	-	-
ДМОС ₇₅ (л/с)	2,39 ±0,10	2,63 ±0,11	-	2,51 ±0,13	2,76 ±0,15	-	-	-

Результаты капнографического исследования стали дополнительным свидетельством закономерных перестроек в респираторной системе обследуемых спортсменов. У всех, без исключения, стрелков высокого класса отмечалась гиперкапния или же тенденция к ней. В данной группе лиц значения парциального давления CO_2 в конечной порции выдыхаемого воздуха варьировали от 43 до 48 мм рт. ст. При этом у молодых спортсменов величина $P_{\text{ET}}\text{CO}_2$ была значительно ниже (рис. 1. А.). У лиц контрольной группы изучаемый параметр, в среднем, равнялся $36,6 \pm 2,9$ мм рт.ст. Более того, у некоторых обследуемых наблюдались явления гипокапнии на фоне гипервентиляции. Следовательно, есть основания предположить, что у опытных спортсменов в процессе тренировок в результате постоянных задержек дыхания создается повышенное содержание углекислоты в альвеолярном воздухе и альвеолярной крови, что со временем способствует повышению порога чувствительности дыхательного центра к углекислоте, однако для окончательного формирования данного свойства необходим достаточно длительный период.

Вызывает интерес факт, что показатель неравномерности дыхания, характеризующий в большей степени нейрогенный компонент регуляции дыхания, у спортсменов-мастеров в 2–2,5 раза ($p < 0,001$) был ниже, чем у испытуемых других групп (рис. 1. Б.). У начинающих спортсменов величина ПНД превышала значения 2 основной группы на 57,4 % ($p < 0,001$), однако была меньше показателей групп контроля. Вероятно, это является проявлением долговременной адаптации центральной и вегетативной нервной системы стрелков к внешним возмущающим воздействиям психогенного характера и умением четко управлять дыхательными движениями.

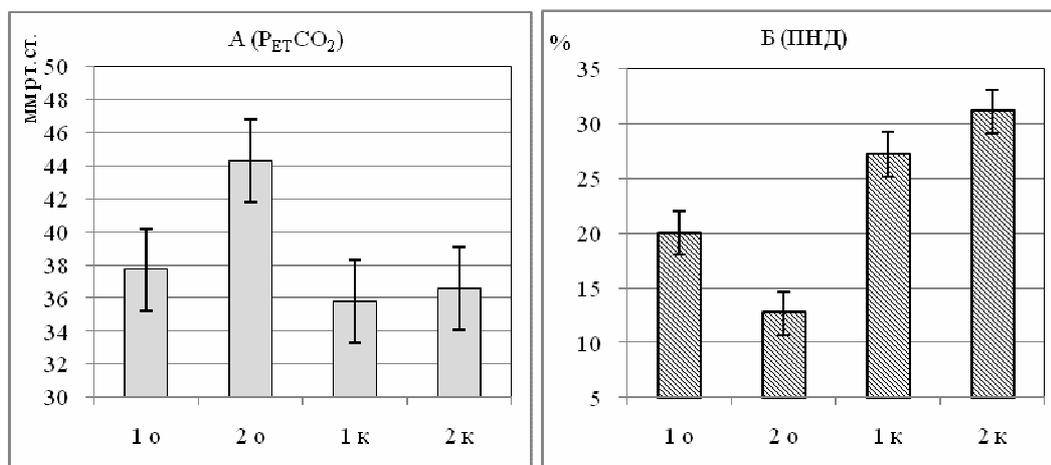


Рис.1. Показатели $P_{\text{ET}}\text{CO}_2$ (А) и неравномерности дыхания (Б) обследуемых 1 и 2 основной и 1 и 2 контрольной групп

Примечание: 1о – 1 основная группа, 2о – 2 основная группа, 1к – 1 контрольная группа, 2к – 2 контрольная группа

Таким образом, в результате многолетнего тренировочного процесса у спортсменов, занимающихся пулевой стрельбой, происходят специфические адаптационные перестройки в дыхательной системе. Данный факт обусловлен постоянными произвольными изменениями дыхательного цикла, сопровождающимися нарушением динамичности вдоха и выдоха, задержками дополнительных порций воздуха в легких, длительными статическими напряжениями грудной клетки и верхних конечностей. Вследствие этого формируется особый паттерн дыхания, состояние гиперкапнии, ослабление психогенной составляющей в регуляции дыхания. С одной стороны, ряд данных изменений способствуют оптимальному функциональному состоянию атлета и детерминируют высокую спортивную результативность, с другой – является фактором риска возникновения заболеваний органов внешнего дыхания. В связи с этим важно четко дифференцировать специфические адаптационные изменения в организме спортсмена от патологических, осуществлять своевременный мониторинг и коррекцию его функционального состояния с целью сохранения здоровья и поддержания высокой спортивной работоспособности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведенных исследований было выявлено, что у спортсменов-стрелков под влиянием многолетних тренировок в системе внешнего дыхания наблюдаются характерные адаптационные изменения. У всех обследуемых спортсменов, независимо от возраста и квалификации, наблюдалось выраженное перераспределение значений компонентов жизненной емкости легких (ЖЕЛ) в сторону увеличения резервного объема вдоха до 50 % и снижения резервного объема выдоха до 35 % в общей структуре ЖЕЛ.
2. Исследование показало, что у высококвалифицированных спортсменов отмечалась склонность к гиперкапнии и наиболее низкий частотный компонент минутного объема дыхания, ($p < 0,05 - 0,001$) среди всех обследуемых. Показатель парциального давления углекислого газа в конечной порции выдыхаемого воздуха во 2 основной группе в среднем составил $44,3 \pm 2,2$ мм рт. ст., что не являлось характерным для стрелков с меньшим стажем занятий и для лиц контрольных групп ($p < 0,001$).
3. Было определено, что в процессе многолетней тренировки на фоне выявленных адаптационных перестроек, проявились негативные специфические изменения вентилляторной функции у стрелков. Так, пиковая объемная скорость и максимальная объемная скорость на уровне 25 % от форсированной ЖЕЛ, характеризующие силу экспираторной мускулатуры и бронхиальную проходимость бронхов крупного калибра, у спортсменов были ниже должных значений на 10-15 %, ($p < 0,05$).
4. В ходе исследования было отмечено ослабление психогенной составляющей в регуляции дыхания у высококвалифицированных спортсменов, что отразилось на величине показателя неравномерности дыхания, который у лиц 2 основной группы в 2–2,5 раза ($p < 0,001$) был ниже, чем у обследуемых контрольных групп.

Список литературы

1. Платонов В. Н. Система подготовки спортсменов в олимпийском спорте. Общая теория и ее практическое приложение / В. Н. Платонов. – К.: Олимпийская литература, 2004. – 808 с.
2. Перхуров А. М. Очерки донозологической функциональной диагностики в спорте. Под научной редакцией проф. Б. А. Поляева / А. М. Перхуров. – М.: РАСМИРБИ, 2006. – 152 с.
3. Насонова А. А. Пулевая стрельба / А. А. Насонова. – М.: Советский спорт, 2005. – 248 с.
4. Мейтин А. Е. Особенности функциональной подготовленности юношей, специализирующихся в пулевой стрельбе / А. Е. Мейтин // Детский тренер. – 2007. – № 4. – С. 38–51.
5. Напалков Д. А. Аппаратные методы диагностики и коррекции функционального состояния стрелка: Методические рекомендации / Д. А. Напалков, П. О. Ратманова, М. Б. Коликов. – М.: МАКС Пресс, 2009. – 212 с.
6. Гачечиладзе Я. В. Дыхание стрелка / Я. В. Гачечиладзе, В. А. Орлов // Разноцветные мишени: сборник статей и очерков по стрелковому спорту, стендовой стрельбе и стрельбе из лука. М.: Физкультура и спорт, 1985. – С. 77–80.
7. Кузнецова В. К. Методика проведения и унифицированная оценка результатов функционального исследования механических свойств аппарата вентиляции на основе спирометрии: Пособие для врачей / В. К. Кузнецова, Е. С. Аганезова, Н. Г. Яковлева. – СПб: Наука, 1996. – 36 с.
8. Клемент Р. Ф. Принципиальные и методические основы разработки единой системы должных величин / Р. Ф. Клемент // Современные проблемы клинической физиологии дыхания. – Л., 1987. – С. 5–20.
9. Бяловский Ю. Ю. Капнография в общеврачебной практике / Ю. Ю. Бяловский, В. Н. Абросимов. – Рязань.: Дело, 2007. – 142 с.

PECULIARITIES OF THE FUNCTIONAL CONDITION OF SPORTSMEN-SHOOTERS RESPIRATORY SYSTEM

Safronova N. S., Fomenko A. V., Sitkevich D. G., Safronova P. S.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: nine195@rambler.ru*

The success in modern sports is impossible without effective and timely medical and biologic maintenance of training process. In bullet shooting sportsmen develop and use a special pattern of breath during an aiming for years, which lead to characteristic adaptable changes in system of external breath, however can provoke development of donosologic conditions and diseases. Therefore studying of functional peculiarities of external breath system, regularity of their formation in the course of training activity, timely diagnostics and the subsequent correction of disturbances is a necessary condition of preservation of health and high sports working capacity of the sportsman-shooter. Thereupon revealing of peculiarities and regularities of formation of a respiratory system functional condition of sportsmen-shooters in the course of sports training became by an object of this research.

In the research 18 sportsmen have taken part with observance of ethical standards, who are engaged in bullet shooting. They have been divided into two groups, which became by the basic. The 1st basic group (n=10) was made by sportsmen of mass categories at the age of 14–17 years, having the experience of employment from two till four years. Highly skilled shooters have entered into the 2nd basic group (n=8) with rank sports master and sports master of international class at the age from 20 till 30 years. The

1st (n=10) and 2nd (n=10) control groups were made practically by the healthy persons, who are not going in for sports, who on age and anthropometrical parameters were comparable with examined sportsmen. Analyzed parameters corresponded to normal distribution; it was used criterion t Student's for an estimation of the importance independent selections. Distinctions considered statistically significant at $p < 0,05$.

As a result of the spent researches it has been revealed that at sportsmen-shooters under the influence of long-term trainings in the external breath system characteristic adaptable changes are observed. At all examined sportsmen irrespective of age and qualification the expressed redistribution of values of components of vital capacity (VC) towards increase in reserve volume of a breath to 50 % and decrease in reserve volume of an exhalation to 35 % in the general structure of VC was observed. Research has shown that at highly skilled sportsmen propensity to hypercapnia and the lowest frequency component of minute volume of breath, ($p < 0,05-0,001$) among all examined sportsmen was marked. The indicator of partial pressure of carbon dioxide in a final portion of exhaled air in the 2nd basic group on the average has made $44,3 \pm 2,2$ mm hg, that was not characteristic for shooters with the smaller experience of employment and for persons of control groups, ($p < 0,001$).

It has been defined that in the course of long-term training on the background of the revealed adaptable reorganizations, negative specific changes of ventilated functions at shooters were showed. So, peak volume speed and the maximum volume speed at level of 25 % from forced VC characterizing force expiator muscles and bronchial permeability of bronchi of large calibre at sportsmen were below due values on 10–15 %, ($p < 0,05$).

During research relief of a psychogenic component in regulation of breath at highly skilled sportsmen that was reflected in size of an indicator of reregulation of breath, which at persons of the 2nd basic group in 2–2,5 times ($p < 0,001$) was lower than at examined persons of control groups has been noticed.

Thus, as a result of long-term training process the sportsmen who are engaged in bullet shooting have specific adaptable reorganizations in respiratory system. The given fact is caused by constant some changes of the respiratory cycle accompanied by disturbance of dynamism of a breath and an exhalation, delays of additional portions of air in lungs, long static pressure of a thorax and the upper extremities. Thereof the special pattern of breath, a condition of hypercapnia, relief of a psychogenic component in breath regulation is formed. On the one hand a number of the given changes promote an optimum functional condition of the athlete and determine high sports productivity, with another hand it is risk factor of occurrence of diseases of organs of external breath. In this connection, it is important accurately to differentiate specific adaptable changes in an organism of the sportsman from pathological, to carry out timely monitoring and correction of his functional condition, for the purpose of preservation of health and maintenance of high sports working capacity.

Keywords: respiratory system, athlete-shooters, capnometry, spirometry.

References

1. Platonov V. N. *Sistema podgotovki sportsmenov v olimpijskom sporte. Obshchaya teoriya i ee prakticheskoe prilozhenie* 808 p. (K.: Olimpijskaya literatura, 2004). [in Russian].
2. Perhurov A. M. *Ocherki donozologicheskoy funkcional'noj diagnostiki v sporte. Pod nauchnoj redakciej prof. B.A. Polyayeva*, 152 p. (M.: RASMIRBI, 2006). [in Russian].
3. Nasonova A. A. *Pulevaya strel'ba*. 248 p. (M.: Sovetskij sport, 2005.) [in Russian].
4. Mejtin A. E. *Detskij trener*, **4**, 38. (2007) [in Russian].
5. Napalkov D. A. *Apparatnye metody diagnostiki i korrekcii funkcional'nogo sostoyaniya strelka: Metodicheskie rekomendacii*, 212 p. (M.: MAKS Press, 2009). [in Russian].
6. Gachechiladze Y. V. *Raznocvetnye misheni: sbornik statej i ocherkov po strelkovomu sportu, stendovoj strel'be i strel'be iz luka*, pp. 77–80. (M.: Fizkul'tura i sport, 1985). [in Russian].
7. Kuznetsova V. K., Aganezova E. S. *Pul'monologija*, **1**, 125 (1996) [in Russian].
8. Klement R. F. *Principialnye i metodicheskie osnovy razrabotki edinoj sistemy dolzhnyh velichin, Sovremennye problemy klinicheskoy fiziologii dyhaniya*, 5. (1987). [in Russian].
9. Byalovsky J. J., Abrosimov V. N. *Kapnografiya v obshchevrachebnoj praktike* 142 p. (Ryazan: Business, 2007). [in Russian].

УДК 591.147:594:613.168

РОЛЬ АДРЕНЕРГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ В МЕХАНИЗМАХ ИЗМЕНЕНИЯ НОЦИЦЕПЦИИ МОЛЛЮСКОВ ПРИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ЭКРАНИРОВАНИИ

Темурьянц Н. А.¹, Туманянц К. Н.¹, Чуйан Е. Н.¹, Костюк А. С.², Ярмолюк Н. С.¹

¹Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
E-mail: timur328@gmail.com

Установлена роль адренергической системы в механизмах изменения ноцицептивной чувствительности наземных моллюсков *Helix albens* в условиях умеренного электромагнитного экранирования. Показано, что при ежедневном введении моллюскам блокатора β -адренорецепторов анаприлина (пропранолола) в дозе 5 мг/кг на фоне слабо выраженного и непродолжительного гипералгетического эффекта электромагнитного экранирования отмечается усиление его антиноцицептивного действия при уменьшении скорости нормализации параметров ноцицепции.

Ключевые слова: адренергическая система, β -адреноблокатор, анаприлин, электромагнитное экранирование, ноцицепция, моллюски.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема чувствительности и устойчивости биологических объектов к действию факторов различной природы остается актуальной в современной экологической физиологии и биофизике, о чем свидетельствуют многочисленные исследования по изучению механизмов действия электромагнитных полей (ЭМП) различной интенсивности.

Так, установлено, что ЭМП обладают высокой физиологической активностью, повышают неспецифическую резистентность, изменяют временную организацию животных и человека. Ответную реакцию организмов на действие электромагнитных факторов оценивают по изменению показателей нервной, эндокринной и иммунной систем. Однако наиболее воспроизводимые и стойкие результаты получены при исследовании ноцицепции [1, 2].

В настоящее время особый интерес представляет изучение физиологического действия ослабленного ЭМП, достигаемого применением экранирующих объемов, в связи с широким его распространением [3]. Однако фундаментальные исследования, посвященные изучению механизмов действия этого физического фактора, проводятся недостаточно.

В связи с изложенным целью данного исследования является изучение роли адренергической системы в изменении ноцицепции в условиях электромагнитного экранирования (ЭМЭ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При изучении влияния любого фактора всегда остро стоит вопрос о выборе объекта исследования. Этот выбор зачастую затруднен, так как в Европейской Конвенции о защите позвоночных животных, используемых для экспериментов или в иных научных целях (1986), сформулированы принципы использования животных в экспериментах, подчеркнута необходимость поощрять научные исследования с целью «разработки способов и методов, которые могут предоставить информацию, аналогичную той, которая может быть получена в результате процедур, причиняющих боль, страдание» [4].

Одним из таких способов являются эксперименты на беспозвоночных животных, в частности, на моллюсках. Эти животные используются в многочисленных экспериментах, в которых изучена феноменология, закономерности, механизмы действия различных факторов [5–7].

В связи с вышеизложенным для достижения поставленной цели нами были проведены исследования на наземных брюхоногих моллюсках *Helix albescens*. В эксперименте использовались половозрелые животные, одинаковые по массе и размерам, которых содержали в светонепроницаемых стеклянных террариумах в условиях постоянного температурного режима (22 ± 2 °C), высокой влажности и избытка пищи.

Ослабление фонового ЭМП достигалось применением экранирующей камеры, изготовленной из двухслойного железа «Динамо», характеристики и свойства которой описаны нами ранее [8].

В помещении лаборатории и в экранирующей камере также измерялся естественный радиационный фон с помощью радиометра β - γ -излучения РКС-20.03 «Припять». Величина фона составила 10–15 мкР/ч, что соответствует норме. Различий естественного радиационного фона в лаборатории и в экранирующей камере не выявлено [9].

Освещенность внутри и вне камеры, а также внутри террариумов измерялась с помощью люксметра ТКЛ-ПКМ (модель 63). Внутри них освещенность колебалась от 0,1 до 0,2 лк, внутри экранирующей камеры и в лаборатории, где содержались животные контрольной группы, была такого же уровня, а в лаборатории, в которой проводили тестирование, колебалась от 480 до 500 лк.

О состоянии ноцицептивной чувствительности животных судили по порогу (П) и латентному периоду (ЛП) реакции избегания (РИ) в тесте «горячая пластинка» [10].

Для выяснения роли адренергической системы в изменении параметров ноцицепции моллюсков использовали способ ее выключения с помощью блокатора адренорецепторов, для чего применяли анаприлин (пропранолол) ((RS)-1-изопропиламино-3-(1-нафтокси)-2-пропанола гидрохлорид). Анаприлин является β -блокатором действующим как на β 1- так и β 2-адренорецепторы (неизбирательного действия), проявляет мембраностабилизирующее действие. Этот препарат характеризуется низкой биодоступностью (количество активного вещества, которое всасывается из места введения из лекарственной формы, достигая системного

кровотока, откуда оно поступит к месту действия и даст свой эффект) всего 10–30% [11], периодом полувыведения 3–5 часов [12].

Было проведено три серии повторных экспериментов. В каждой серии животных делили на две равноценные группы. Животные первой (контрольной) группы находились в стандартных лабораторных условиях. Особей второй группы содержали в условиях ЭМЭ по 21 часу в сутки.

В каждой из описанных групп животные были разделены на три подгруппы: животные первой подгруппы оставались интактными (контроль), животным второй подгруппы вводили анаприлин в дозе 5 мг/кг, а животным третьей подгруппы – эквивалентный объем физиологического раствора (0,6% раствора NaCl). Каждая подгруппа состояла из 20 моллюсков. Анаприлин вводили животным в переднюю долю нижней поверхности подошвы до экспериментального воздействия.

Животных второй группы извлекали из камеры на три часа с 11⁰⁰ до 14⁰⁰ ч для измерения параметров ноцицепции, которые проводили у каждого животного ежедневно в течение 18 дней на свету (до нормализации параметров ноцицепции), и уборки террариумов. У животных первой группы измерения проведены с 8⁰⁰ до 11⁰⁰ ч. Таким образом, животные находились в условиях свет : темнота 3 : 21 ч.

Действие ЭМЭ на параметры ноцицепции оценивалось по коэффициенту его эффективности (КЭ). Этот коэффициент учитывает изменения измеряемого параметра по отношению к данным контрольной группы, дающий более полное представление о происходящих перестройках, широко используется в магнитобиологических исследованиях [5]. Отрицательные значения этого коэффициента свидетельствуют о развитии состояния относительной гипералгезии (ЛП меньше, чем в группе контроля), а положительные – о развитии антиноцицептивного эффекта.

Эффект влияния блокатора на параметры ноцицепции оценивался по его коэффициенту эффективности, отрицательные значения которого расценивались как усиление состояния гипералгезии.

Все исследования были проведены под контролем комиссии по биоэтике КФУ имени В. И. Вернадского, измерения исследуемых показателей осуществлялись с соблюдением принципов двойного слепого эксперимента.

Для статистической обработки данных использовали пакет специализированных программ «MedStat». Вычисляли среднее значение и ошибку среднего ($M \pm S.E.$). Для оценки достоверности различий исследуемых показателей применялся однофакторный дисперсионный анализ. Сравнение средних величин различных показателей проводили по t-критерию Стьюдента, целесообразность применения которого была показана проверкой полученных данных на закон нормального распределения. Различия между группами считали значимыми при $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенного исследования подтверждают полученные нами ранее данные [8] о том, что при многодневном умеренном ЭМЭ у моллюсков *Helix albescens* развиваются трехфазные изменения показателей РИ термического

стимула: начальная фаза гипералгезии сменяется антиноцицептивным эффектом с дальнейшей нормализацией параметров ноцицепции (рис. 1). Эти данные еще раз свидетельствуют о том, что эффект изменения ноцицепции в условиях экранирования ЭМП достаточно легко и устойчиво воспроизводим.

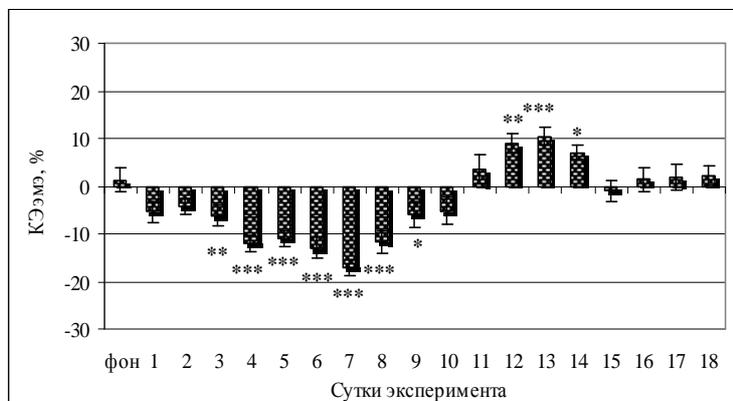


Рис. 1. Динамика коэффициента эффективности (%) электромагнитного экранирования у моллюсков *Helix albescens*.

Примечание: * – различия достоверны между данными КЭмэ и значениями контрольной группы моллюсков: * – $p < 0,05$, ** – $p < 0,01$, *** – $p < 0,001$.

Для выяснения ее роли в изменениях ноцицепции у моллюсков, обусловленных многодневным действием ослабленного ЭМП, были проведены эксперименты с применением неселективного блокатора β -адренергических рецепторов анаприлина.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что П у интактных животных, которым вводился физиологический раствор, колебался в течение всех сроков наблюдения от $30,82 \pm 0,20^\circ\text{C}$ до $30,45 \pm 0,25^\circ\text{C}$, а ЛП – от $9,80 \pm 0,29$ с до $10,56 \pm 0,22$ с, и эти данные практически не отличались от таковых у интактных животных, что позволяет сделать вывод о том, что ни болевое раздражение, обусловленное инъекцией, ни введение препарата (0,6 % раствор NaCl) не влияют на изменения показателей ноцицепции моллюсков.

Ежедневная инъекция анаприлина животным контрольной группы на протяжении всего эксперимента приводит к разнонаправленным изменениям в различные дни исследования показателей ноцицептивной чувствительности моллюсков относительно животных, которым вводился физиологический раствор в эквивалентном объеме. Однако эти изменения во все сроки наблюдения были недостоверны.

Анализ динамики КЭмэ показал, что у моллюсков, которым вводился физиологический раствор, так же как у интактных животных, ЭМЭ вызывает ярко выраженные изменения ноцицепции у моллюсков, носящие трехфазный характер.

При введении физиологического раствора наблюдались следующие изменения ноцицепции у моллюсков *H. albescens*: в первую стадию гипералгезии отмечены отрицательные значения КЭ с первого по десятый день, что характеризует

повышенную чувствительность животного к термостимуляции. Максимальное снижение КЭмэ+фр зарегистрированы на седьмой день наблюдения (-17,51 %, $p_1 < 0,001$), что отражает увеличение чувствительности к ноцицептивному стимулу. Гипералгетическая фаза с одиннадцатого для исследования сменялась развитием антиноцицептивного эффекта, о чем свидетельствовало достоверное увеличение КЭмэ+фр до значения равного 10,45 % ($p_1 < 0,001$). С 15 по 18 сутки наблюдения показатель находился на уровне исходных значений.

Ежедневное введение блокатора β -адренергических рецепторов моллюскам, пребывающим в экранирующей камере, приводило к изменениям параметров ноцицептивной чувствительности. Начиная с первых по восьмые сутки эксперимента, КЭмэ+анаприлин незначительно снижался, достигая минимального значения на четвертые сутки наблюдений ($-8,28 \pm 2,36$ % ($p < 0,01$)) (рис. 2). Следовательно, стадия гипералгезии при инъекции анаприлина в условиях экранирования была на два дня менее продолжительна, и КЭмэ в 2 раза меньше, по сравнению с данными группы животных, подвергнутых ЭМЭ и дополнительному введению физиологического раствора.

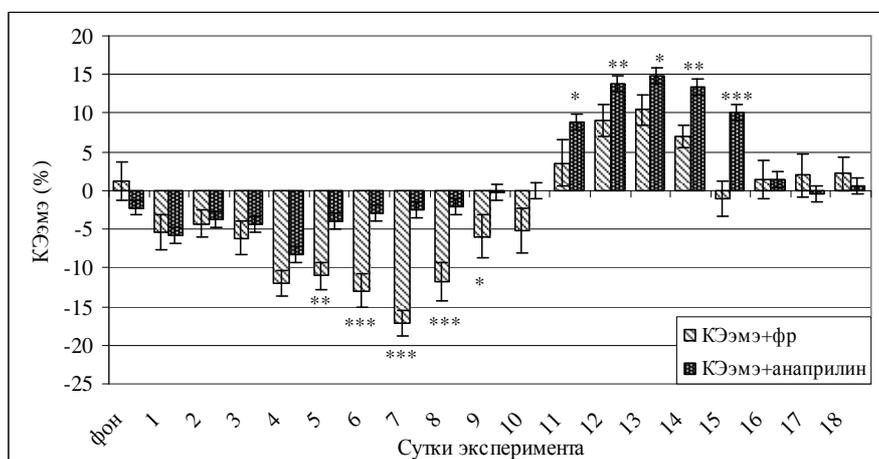


Рис. 2. Динамика коэффициентов эффективности (%) электромагнитного экранирования у моллюсков при ежедневном введении анаприлина (КЭмэ+анаприлин) и физиологического раствора (КЭмэ+фр).

Примечание: * – различия достоверны между группами: * – $p < 0,05$, ** – $p < 0,01$, *** – $p < 0,001$.

Уменьшение продолжительности болевой реакции на фоне введения анаприлина было продемонстрировано и в исследованиях Э. Р. Джелдубаевой (2007) на крысах в формалиновом тесте [13].

С 11 по 15 сутки исследования наблюдалось резкое возрастание КЭ с максимальным значением на 14 день наблюдения (КЭмэ+анаприлин=14,82 %), когда он превышал таковой у группы животных при введении физиологического раствора на 30 % ($p_1 < 0,05$), что свидетельствовало о развитии антиноцицептивного

эффекта. После 15 суток КЭмэ+анаприлин становился менее выраженным и к концу эксперимента приближался к нулю.

Таким образом, при блокировании адренергической системы анаприлином у моллюсков в условиях экранирования фаза гипералгезии была менее выражена и непродолжительна, антиноцицептивный эффект проявлялся сильнее по сравнению с группой животных, которые подвергались влиянию экранирования на фоне введения физиологического раствора. Эти данные подтверждают участие адренергической системы в механизмах изменения ноцицептивной чувствительности в условиях действия умеренного ЭМЭ, при этом ее роль на разных этапах действия ЭМИ неодинакова.

Полученные нами данные о способности β -адреноблокатора изменять ноцицептивную чувствительность согласуются и существенно дополняют имеющиеся литературные сведения. Так, в исследованиях Larry F. Chu et al. (2012) [14] было установлено, что внутривенная инъекция 15 нг/мл пропранолола (анаприлина) 10 добровольцам предотвращает развитие гипералгезии, вызванной ремифентанилом (3 нг/кг). В работах Yu-Wen Chen et al. (2012) по изучению кожного обезболивающего эффекта пропранолола у крыс в сравнении с местной анестезией, вызванной лидокаином, обнаружено, что на обезболивающих дозах (LD25, LD50, LD75) пропранолол ($1,7 \text{ мкмоль кг}^{-1}$) оказывал более мощное и длительное кожное обезболивание у животных, чем лидокаин ($25,8 \text{ мкмоль кг}^{-1}$) ($P < 0,01$). А при совместном введении допамина и пропранолола проявлялся синергический эффект на инфилтративную кожную алгезию у крыс [15].

Кроме того, доказано, что антиноцицептивный эффект неселективных антагонистов β -адренергических рецепторов (пропранолол, бупранолол) может быть различным. Так, при моделировании боли у мышей в формалиновом тесте обнаружено, что S-энантиомеры оказались существенно более мощными, чем R-энантиомеры, причем S-бупранолол превосходит по своему антиноцицептивному эффекту, обладал меньшими побочными эффектами, чем пропранолол или связанные с ним энантиомеры. В отличие от пропранолола, S-бупранолол обладает высоким конкурентным антагонистическим профилем к $\beta_1/\beta_2/\beta_3$ -адренорецепторам, осуществляя уникальную блокаду β_3 -адренорецепторов [16].

Антиноцицептивный эффект анаприлина, вероятно, связан с его способностью полностью снимать ингибирование катехол-о-метилтрансферазы (COMT), фермента, стимулирующего распад катехоламинов как в ЦНС, так и на периферии [17].

Экспериментально установлено, что механическое и тепловое воздействие повышает уровень норадреналина/адреналина, активирует β_2 - и β_3 -адренорецепторы, снижает активность COMT [18], и, как следствие, приводит к повышению уровня восприятия боли. При стимуляции β_2 - или косвенно β_3 -адренергических рецепторов болевая чувствительность увеличивается за счет синтеза провоспалительных молекул, в том числе оксида азота и цитокинов [19–22]. NO осуществляет свой механизм развития боли через несколько механизмов, включающих стимуляцию цГМФ с последующим увеличением активности Ca^{2+} -зависимых K^+ -каналов и, следовательно, ноцицепторов. NO также может усиливать боль за счет цАМФ-опосредованного производства простагландинов [23, 24].

Показано также, что NO модулирует эффекты опиоидов, на это указывает тот факт, что опиоидная анальгезия усиливается ингибитором NO-синтетазы, L-NAME, и уменьшается при введении NO-релизинг агентов или предшественников NO [25]. У моллюсков *Seraea* ингибиторы NO-синтетазы уменьшают, а NO-релизинг агенты усиливают ингибирующий эффект 30-минутного воздействия ЭМП на опиоидную анальгезию, возможно, за счет увеличения уровня и/или изменения связи с G-белком [6].

Рядом авторов установлена связь между СОМТ-зависимой болевой чувствительностью и μ -опиоидными ответами, которая осуществляется через стимуляцию β 2-адренергических рецепторов [17, 26]. Это доказывает функциональную роль β 2-адренорецепторов в развитии опиоид-индуцированной гипералгезии, характеризующейся повышенной чувствительностью к вредным стимулам и хронической опиоидной зависимостью [27, 28].

Кроме того, системное β 2- и β 3-адренозависимое ингибирование СОМТ приводит к увеличению уровня циркулирующих в плазме фактора некроза опухоли, IL-1, и IL-6 у крыс [17] и, как следствие, к увеличению чувствительности к боли.

Также была обнаружена тесная связь между адренергической системой и мелатонином [29]. Установлено, что свое антиноцицептивное действие мелатонин реализуется в первую очередь благодаря активации MT1 и MT2 рецепторов на спинальном и супраспинальном уровнях, а также опосредованно через взаимодействие с α 1- и α 2-адренергическими, серотонинергическими, опиоидными и другими рецепторами [29, 30]. Поэтому обнаруженные нами изменения активности адренергической системы у моллюсков в условиях экранирования могут быть объяснены с позиции мелатониновой теории действия электромагнитных факторов, разработанной в экспериментах на позвоночных животных и наблюдениях на человеке. Очевидно, что в изменении ноцицепции при ЭМЭ принимают участие и другие нейрохимические системы, поэтому дальнейшие исследования позволят установить роль каждой из них.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные нами результаты исследования не только существенно дополняют имеющиеся литературные сведения, но и доказывают роль адренергической системы в механизме изменения ноцицептивной чувствительности моллюсков, обусловленной умеренным экранированием.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-04-06054 (проект «Феноменология и механизмы действия слабых электромагнитных факторов: ослабленного электромагнитного поля Земли и низкоинтенсивного электромагнитного излучения крайне высокой частоты»).

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках базовой части государственного задания № 2015/701 Минобрнауки России в сфере научной деятельности темы «Обоснование применения оздоровительно-превентивных технологий на основе действия низкоинтенсивных факторов различной природы».

Список литературы

1. Pain perception and electromagnetic fields / C. Del Seppia, S. Ghione, P. Luschi [et al.] // *Neuroscience and Biobehavioral Reviews*. – 2007. – Vol. 31. – P. 619–642.
2. Prato F. S. Non-thermal extremely low frequency magnetic field effects on opioid related behaviors: Snails to humans, mechanisms to therapy / F. S. Prato. – *Bioelectromagnetics* – 2015. – Vol. 36 (5). – P. 333–348.
3. Григорьев Ю. Г. Реакции организма в ослабленном геомагнитном поле / Ю. Г. Григорьев // *Радиационная биология. Радиоэкология*. – 1995. – Т. 35, Вып. 1. – С. 3–18.
4. European Convention for the Protection of Vertebrate Animals used for Experimental and other Scientific Purposes (ETS № 123). It concluded in Strasbourg March 18, 1986 Ch. III, Art. 6. Access: base.garant.ru/4090914.
5. Prato F. S. Extremely low frequency magnetic fields can either increase or decrease analgesia in the land snail depending on field and light conditions / F. S. Prato, M. Kavaliers, A. W. Thomas // *Bioelectromagnetics*. – 2000. – Vol. 21. – P. 287–301.
6. Kavaliers M. Light-dependent effects of magnetic fields on nitric oxide activation in the land snail / M. Kavaliers, F. S. Prato // *Neuroreport*. – 1999. – Vol. 10. – P. 1–5.
7. The terrestrial Gastropoda *Megalobulimus abbreviatus* as a useful model for nociceptive experiments. Effects of morphine and naloxone on thermal avoidance behavior / M. Achaval, M. A. P. Penha, A. Swarowsky [et al.] // *Brazilian J. Medical and Biological Research*. – 2005. – Vol. 38, Is.1. – P.73–80.
8. Темурьянц Н. А. Участие мелатонина в изменении ноцицепции моллюсков и мышей при длительном электромагнитном экранировании / Н. А. Темурьянц, А. С. Костюк, К. Н. Туманянц // *Российский физиологический журнал им. И. М. Сеченова*. – 2013. – Т. 99, № 11. – С. 1333–1341.
9. Метод получения крайне слабых постоянного магнитного и электрического полей и хорошо воспроизводимого комбинированного магнитного поля для биологических исследований / Н. И. Богатина, Н. В. Шейкина, В. С. Мартынюк [и др.] // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология. Химия»*. – 2010. – Т. 23, № 2. – С. 54–65.
10. Патент № 48094 Украины МПК51 А 01 К 61/00 / Темурьянц Н. А., Вишневыский В. Г., Костюк А. С., Макеев В. Б. № U 200908538. Заявл.: 13.08.2009 г. Оpubл.: 10.03.2010 г. Бюл. № 5.
11. Видаль Л. Н. Vidal. Лекарственные препараты в России / Видаль Л. Н. – М.: Медицина, 2002. – 640 с.
12. Штрыголь С. Ю. Бета-адреноблокаторы: фармакологические свойства и клиническое применение / С. Ю. Штрыголь // *Провизор*. – 2003. – № 13. – С. 56–59.
13. Джелдубаева Э. Р. Антиноцицептивное действие низкоинтенсивного электромагнитного излучения крайне высокой частоты : автореф. дисс. на соискание науч. степени канд. биол. наук: спец. 03.00.13. «Физиология человека и животных» / Э. Р. Джелдубаева. – Симферополь, 2007. – 20 с.
14. Modulation of remifentanyl-induced postinfusion hyperalgesia by the b-blocker propranolol in humans / L. F. Chu, T. Cun, L. K. Ngai [et al.] // *Pain*. – 2012. – Vol. 153. – P. 974–981.
15. Propranolol elicits cutaneous analgesia against skin nociceptive stimuli in rats / Yu-Wen Chen, Chin-Chen Chu, Yu-Chung Chen, Ching-Hsia Hung // *Neuroscience Letters*. – 2012. – Vol. 524, Is. 2. – P. 129–132.
16. Differences in the antinociceptive effects and binding properties of propranolol and bupranolol enantiomers / L. J. Martin, M. H. Piltonen, J. Gauthier [et al.] // *The Journal of Pain*. – 2015. – Vol. 16, No 12. – P. 1321-1333.
17. Catechol-O-methyltransferase inhibition increases pain sensitivity through activation of both β_2 - and β_3 -adrenergic receptors / A. G. Nackley-Neely, K. S. Tan, K. Fecho [et al.] // *Pain*. – 2007. – Vol. 128 (3). – P. 199–208.
18. Hartung J. E. β_2 - and β_3 -adrenergic receptors drive COMT-dependent pain by increasing production of nitric oxide and cytokines / J. E. Hartung, B. P. Ciszek, A. G. Nackley // *Pain*. – 2014. – Vol. 155 (7). – P. 1346–1355.

19. Nitric oxide (NO) primarily accounts for endothelium dependent component of β -adrenoceptor-activated smooth muscle relaxation of mouse aorta in response to isoprenaline / Y. Akimoto, T. Horinouchi, M. Shibano [et al.] // *J. Smooth Muscle Res.* – 2002. – Vol. 38 (4, 5). – P. 87–99.
20. Nitric oxide production from rat adipocytes is modulated by β 3-adrenergic receptor agonists and is involved in a cyclic AMP-dependent lipolysis in adipocytes / N. K. Canova, D. Lincova, E. Kmonickova [et al.] // *Nitric Oxide.* – 2006. – Vol. 14 (3). – P. 200–211.
21. β 2-adrenergic receptor activation stimulates pro-inflammatory cytokine production in macrophages via PKA- and NF κ B-independent mechanisms / K. S. Tan, A. G. Nackley, K. Satterfield [et al.] // *Cell Signal.* – 2007. – Vol. 19 (2). – P. 251–260.
22. Signaling pathways mediating β 3-adrenergic receptor-induced production of interleukin-6 in adipocytes / I. E. Tchivileva, K. S. Tan, M. Gambarian [et al.] // *Mol. Immunol.* – 2009. – Vol. 46 (11-12). – P. 2256–2266.
23. Aley K. O. Nitric oxide signaling in pain and nociceptor sensitization in the rat / K. O. Aley, G. McCarter, J. D. Levine // *J. Neurosci.* – 1998. – Vol. 18 (17). – P. 7008–7014.
24. Boehning D. Novel neural modulators / D. Boehning, S. H. Snyder // *Annu Rev Neurosci.* – 2003. – Vol. 26. – P. 105–131.
25. Inhibition of nitric oxide synthase enhance antinociception mediated by mu, delta and kappa opioid receptors in acute and prolonged pain in the rat spinal cord / H. Machelska, D. Labuz, R. Przewlocki [et al.] // *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics.* – 1997. – Vol. 282. – P. 977–984.
26. COMT val158met genotype affects mu-opioid neurotransmitter responses to a pain stressor / J. K. Zubieta, M. M. Heitzeg, Y. R. Smith [et al.] // *Science.* – 2003. – Vol. 299. – P. 1240–1243.
27. A Genetic Analysis of Opioid-induced Hyperalgesia in Mice / D. Liang, G. Liao, J. Wang [et al.] // *Anesthesiology.* – 2006. – Vol. 104 (5). – P. 1054–1062.
28. Nackley A. G. Perspectives on the genetic basis of opioid-induced hyperalgesia / A. G. Nackley, W. Maixner, L. Diatchenko // *Anesthesiology.* – 2006. – Vol. 104 (5). – P. 909–910.
29. Melatonin in antinociception: its therapeutic applications / V. Srinivasan, E. C. Lauterbach, K. Y. Ho [et al.] // *Curr Neuropharmacol.* – 2012. – Vol. 10 (2). – P. 167–178.
30. Melatonin: a hormone that modulates pain / M. Ambriz-Tututi, Hi Rocha-Gonzalez, S. L. Cruz [et al.] // *Life Sci.* – 2009. – Vol. 84 (15–16). – P. 489–498.

ROLE OF ADRENERGIC SYSTEM IN MECHANISMS OF CHANGES OF NOCICEPTION IN SNAILS UNDER THE ELECTROMAGNETIC SHIELDING

Temuryants N. A.¹, Tumanyants K. N.¹, Chuyan E. N.¹, Kostyuk A. S.², Yarmolyuk N. S.¹

¹*Crimean Federal V.I. Vernadsky University, Simferopol, Russian Federation*

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kiev, Ukraine*

E-mail: timur328@gmail.com

Results of the conducted research were showed that multi-day electromagnetic shielding causes three-phase changes in nociception of snails *Helix albescens*: an initial phase of hyperalgesia is replaced of the antinociceptive effect with a further normalization of the parameters of nociception.

For clarify of the role of adrenergic system in the mechanisms of changes of nociception in snails under the influence of electromagnetic shielding was used a way of its switching off by means of a β -adrenoceptors blocker – anaprilin (propranolol).

This preparation (5 mg/kg) entered an animal into a forward share of the bottom surface of a sole before experimental influence. Control snails were injected with an equivalent volume of saline solution (0,6 % NaCl solution).

Adrenergic system takes an active role in the mechanisms of change in thermal nociceptive sensitivity in snails *Helix albescens* in a weakening of the geomagnetic field.

Daily injections of β -adrenoceptors blocker (anaprilin (propranolol)) in animal before inserting them into the shielding chamber led to three-phase changes of nociception, however against the background of mild and short hyperalgesia of electromagnetic shielding noted strengthening of its antinociceptive effect by reducing the speed of the normalization of the parameters of nociception. Thus, it is concluded that adrenergic receptors participate in mechanisms of action of electromagnetic shielding.

Keywords: adrenergic system, β -adrenergic receptor blocker, anaprilin (propranolol), electromagnetic shielding, nociception, snails.

References

1. Del Seppia C., Ghione S., Luschi P., Ossenkopp K.-P., Choleris E., Kavaliers M. Pain perception and electromagnetic fields, *Neuroscience and Biobehavioral Review*, **31**, 619 (2007).
2. Prato F. S. Non-thermal extremely low frequency magnetic field effects on opioid related behaviors: Snails to humans, mechanisms to therapy, *Bioelectromagnetics*, **36** (5), 333 (2015).
3. Grigoriev Yu. G., Reactions of the organism in a weakened geomagnetic field, *Radiatsionnaya biologiya. Radioekologiya*, **35**, 1, 3 (1995).
4. European Convention for the Protection of Vertebrate Animals used for Experimental and other Scientific Purposes (ETS № 123). It concluded in Strasbourg March 18, 1986 Ch. III, Art. 6. Access: base.garant.ru/4090914.
5. Prato F. S., Kavaliers M., Thomas A. W. Extremely low frequency magnetic fields can either increase or decrease analgesia in the land snail depending on field and light condition, *Bioelectromagnetics*, **21**, 287 (2000).
6. Kavaliers M., Prato F. S. Light-dependent effects of magnetic fields on nitric oxide activation in the land snail, *Neuroreport*, **10**, 1 (1999).
7. Achaval M., Penha M. A. P., Swarowsky A., Rigon P., Xavier L. L., Viola G. G., Zancan D. M. The terrestrial Gastropoda *Megalobulimus abbreviatus* as a useful model for nociceptive experiments. Effects of morphine and naloxone on thermal avoidance behaviour, *Brazilian J. Medical and Biological Research*, **38**, 1, 73 (2005).
8. Temuryants N. A., Kostyuk A. S., Tumanyants K. N. Participating of melatonina in the change of nociceptii shellfishes and mise at the protracted electromagnetic screening, *Russian physiological magazine the name of I.M. Sechenova*, **99**, 11, 1333 (2013).
9. Bogatina N. I., Sheykina N. V., Martynuk V. S., Temuryants N. A., Pavlyukov D. V., Method of obtaining extremely weak static magnetic and electric fields and well reproducible combined magnetic field for biological research, *Uchenyye zapiski Tavricheskogo natsional'nogo universiteta im. V.I. Vernadskogo. Seriya «Biologiya. Khimiya»*, **23** (2), 54 (2010).
10. No. 48094 Ukraine, MPK51 A 01 K 61/00. Pristriy reestratsii parametriv bolovoї chutlivosti terrestrial molyuskiv / Temur'yants N. A., Vishnevsky V. G., Kostyuk O. S., Makeev V. B.; zayavnik that patentovlasnik Tavriysky natsionalny universitet IM. V. I. Vernadskogo. – № U 200908538; appl. 13.08.2009; publ. 10.03.2010, Bull. №5.
11. Vidal L. N. *Vidal. Drugs in Russia*, 640 p. (Medicine, Moscow, 2002).
12. Shtrygol S. Y. Beta-blockers: pharmacological properties and clinical application, *Pharmacist*, **13**, 56 (2003).
13. Dzheldubaeva E. R. Antinociceptive effect of low-intensity electromagnetic radiation of extremely high frequency: Abstract. diss. on competition of a scientific. PhD degree. biol. Sciences: spec. 03.00.13. "Human and animal physiology", 20 p. (Simferopol, 2007).
14. Chu L. F., Cun T., Ngai L. K., Kim J. E., Zamora A. K., Young C. A., Angst M. S., Clark D. J. Modulation of remifentanyl-induced postinfusion hyperalgesia by the b-blocker propranolol in humans, *Pain*, **153**, 974 (2012).
15. Chen Y.-W., Chu C.-C., Chen Y.-C., Hung C.-H. Propranolol elicits cutaneous analgesia against skin nociceptive stimuli in rats, *Neuroscience Letters*, **524** (2), 129 (2012).

16. Martin L. J., Piltonen M. H., Gauthier J., Convertino M., Acland E. L., Dokholyan N. V., Mogil J. S., Diatchenko L., Maixner W. Differences in the antinociceptive effects and binding properties of propranolol and bupranolol enantiomers, *The Journal of Pain*, **16** (12), 1321 (2015).
17. Nackley-Neely A. G., Tan K. S., Fecho K., Flood P. M., Diatchenko L., Maixner W. Catechol-O-methyltransferase inhibition increases pain sensitivity through activation of both β 2- and β 3-adrenergic receptors, *Pain*, **128** (3), 199 (2007).
18. Hartung J. E., Ciszek B. P., Nackley A. G. β 2- and β 3-adrenergic receptors drive COMT-dependent pain by increasing production of nitric oxide and cytokines, *Pain*, **155** (7), 1346 (2014).
19. Akimoto Y., Horinouchi T., Shibano M., Matsushita M., Yamashita Y., Okamoto T., Yamaki F., Tanaka Y., Koike K. Nitric oxide (NO) primarily accounts for endothelium dependent component of Badrenoceptor-activated smooth muscle relaxation of mouse aorta in response to isoprenaline, *J. Smooth Muscle Res.*, **38** (4,5), 87 (2002).
20. Canova N. K., Lincova D., Kmonickova E., Kameníková L., Farghali H. Nitric oxide production from rat adipocytes is modulated by β 3-adrenergic receptor agonists and is involved in a cyclic AMP-dependent lipolysis in adipocytes, *Nitric Oxide*, **14** (3), 200 (2006).
21. Tan K. S., Nackley A. G., Satterfield K., Maixner W., Diatchenko L., Flood P. M. β 2-adrenergic receptor activation stimulates pro-inflammatory cytokine production in macrophages via PKA- and NFkappaB-independent mechanisms, *Cell Signal*, **19** (2), 251 (2007).
22. Tchivileva I. E., Tan K. S., Gambarian M., Nackley A. G., Medvedev A. V., Romanov S., Flood P. M., Maixner W., Makarov S. S., Diatchenko L. Signaling pathways mediating β 3-adrenergic receptorinduced production of interleukin-6 in adipocyte, *Mol. Immunol.*, **46** (11-12), 2256 (2009).
23. Aley K. O., McCarter G., Levine J. D. Nitric oxide signaling in pain and nociceptor sensitization in the rat, *J. Neurosci.*, **18** (17), 7008 (1998).
24. Boehning D., Snyder S. H. Novel neural modulators, *Annu Rev Neurosci.*, **26**, 105 (2003).
25. Machelska H., Labuz D., Przewlocki R., Przewlocka B. Inhibition of nitric oxide synthase enhance antinociception mediated by mu, delta and kappa opioid receptors in acute and prolonged pain in the rat spinal cord / *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, **282**, 977 (1997).
26. Zubieta J. K., Heitzeg M. M., Smith Y. R., Bueller J. A., Xu K., Xu Y., Koeppe R. A., Stohler C. S., Goldman D. COMT val158met genotype affects mu-opioid neurotransmitter responses to a pain stressor, *Science*, **299**, 1240 (2003).
27. Liang D. Y., Liao G., Wang J., Usuka J., Guo Y., Peltz G., Clark J. D. A genetic analysis of opioid-induced hyperalgesia in mice, *Anesthesiology*, **104** (5), 1054 (2006).
28. Nackley A. G., Maixner W., Diatchenko L. Perspectives on the genetic basis of opioid-induced hyperalgesia, *Anesthesiology*, **104** (5), 909 (2006).
29. Srinivasan V., Lauterbach E. C., Ho K. Y., Acuña-Castroviejo D., Zakaria R., Brzezinski A., Melatonin in antinociception: its therapeutic applications, *Curr Neuropharmacol.*, **10** (2), 167 (2012).
30. Ambriz-Tututi M., Rocha-Gonzalez Hi, Cruz S. L., Granados-Soto V., Melatonin: a hormone that modulates pain, *Life Sci.*, **84** (15-16), 489 (2009).

УДК 618. 2:615.825

АКТИВИЗАЦИЯ АДАПТИВНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОРГАНИЗМА ЖЕНЩИН ВО ВТОРОМ ТРИМЕСТРЕ БЕРЕМЕННОСТИ С ПОМОЩЬЮ АКВАЭРОБИКИ И ЛЕЧЕБНОЙ ГИМНАСТИКИ

Хомякова О. В., Хомяков А. М., Коваль С. Я., Шишко Е. Ю.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: shishkoelena@mail.ru*

Проблема сохранения здоровья вновь рождающихся детей, оказывает влияние на состояние здоровья матери. В статье приведены материалы повышения адаптивных возможностей организма беременных женщин с помощью лечебной гимнастики и акваэробики. Доказана эффективность применения средств физической реабилитации во 2 триместре беременности. Рекомендуется применять комплексную физическую реабилитацию.

Ключевые слова: акваэробика, физическая реабилитация, лечебная гимнастика, беременность.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы отчетливо регистрируется ухудшение здоровья детского населения России. Доля здоровых новорожденных сокращается и, по последним данным, не превышает 10–25 % [1]. Проблема сохранения здоровья вновь рождающихся детей, на которое, как известно, оказывает влияние состояние здоровья матери, является актуальной. В современной литературе на сегодняшний день представлен широкий арсенал средств оздоровительной физической культуры для поддержания нормального уровня функционирования организма при беременности [2]. Плавание и акваэробика – наиболее приемлемая альтернатива активному фитнесу [3–5].

Цель работы – выявление эффективности влияния занятий акваэробикой и лечебной гимнастикой на функциональное состояние организма женщин во втором триместре беременности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование проводилось в условиях спортивного клуба «Кедр» г. Симферополя в период с мая по август 2015 года. В обследовании принимали участие 12 беременных женщин в возрасте от 26 лет до 31 лет. Все обследуемые на начало исследования находились на 17–18 неделе беременности, что соответствует второму триместру. Занятия акваэробикой чередовались через день с занятиями лечебной гимнастикой, каждый вид занятий проводился соответственно, три-четыре раза в неделю по 40–50 минут. В начале и в конце проведения оздоровительной

программы у всех обследуемых проводили диагностику функционального состояния сердечно-сосудистой, дыхательной систем. Кардиодинамика изучалась методом тетраполярной реографии с помощью реоплетизмографа «Реоком» с компьютерной обработкой данных. Фиксировали следующие показатели: частоту сердечных сокращений (ЧСС), ударный объем кровообращения (УОК), минутный объем кровообращения (МОК), общее периферическое сопротивление сосудов (ОПСС). Артериальное давление измеряли методом Короткова. Рассчитывали среднее динамическое давление (СДД), индекс двойного произведения (ДП), пульсовое давление (ПД), проводили измерение жизненной емкости легких (ЖЕЛ), рассчитывали должные значения ЖЕЛ (ДЖЕЛ), исследовали показания функциональных проб с задержкой дыхания на вдохе (проба Штанге) и выдохе (проба Генчи) с помощью спирометрии, антропометрические показатели (рост, масса тела, динамометрия, жизненный индекс, силовой индекс), для определения уровня здоровья рассчитывали индекс адаптационного потенциала по Баевскому [6]. Курс проведения оздоровительной программы составил десять недель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное обследование 12 женщин 26–31 лет в динамике неосложненного течения беременности до проведения оздоровительной программы выявило низкие значения показателей антропометрии, по сравнению с возрастной нормой. Силовой индекс, как отношение значений показателей силы кисти к массе тела, определяющий развитие силы отдельных групп мышц, находился ниже значений нормы – $46,6 \pm 1,7\%$. Значение жизненного индекса, характеризующего функциональные возможности дыхательной системы, находилось ниже границ нормы и соответствовало $49,0 \pm 1,8$ (мл/кг) при норме 55–60 мл/кг. Сравнение значений показателя ЖЕЛ – $2,9 \pm 0,1$ (л) с должными значениями ЖЕЛ – $3,1 \pm 0,1$ (л) указывает на недостаточный объем жизненной емкости легких, при возрастающей потребности организма будущей матери в кислороде. Функциональные пробы с задержкой дыхания на вдохе и выдохе показали неудовлетворительный результат и соответствовали следующим значениям $33,8 \pm 0,9$ с и $23,1 \pm 0,7$ с. Система дыхания во время беременности находится в состоянии функционального напряжения в связи с возрастающей потребностью организма в кислороде, что объясняет жалобы обследуемых на одышку и выражается увеличением значения показателя частоты дыхательных движений. Показатель ЧДД до проведения занятий по аквааэробике приближался к верхним границам нормы и соответствовал $18,3 \pm 0,5$ дв/мин.

Происходящие во время беременности изменения в деятельности сердечно-сосудистой системы носят адаптационный характер и выражаются в повышении ударного и минутного объемов кровообращения, в снижении общего периферического сопротивления сосудов, в повышении объема циркулирующей крови, в незначительном снижении артериального давления, в повышении частоты сердечных сокращений. Изменение данных функциональных показателей происходит вследствие роста плаценты, формирования нового круга плацентарного кровообращения, увеличения массы тела. Полученные показатели центральной гемодинамики женщин в начале второго триместра беременности соответствуют

адаптационным изменениям сердечно-сосудистой системы на повышенную нагрузку.

В качестве интегрального показателя здоровья обследуемых рассматривали адаптационные возможности организма. Из 12 обследуемых женщин 5-ым соответствовал удовлетворительный уровень адаптации и у 7-ых женщин индекс адаптационного потенциала соответствовал уровню напряжения адаптации. В среднем по группе показатель составил $2,24 \pm 0,03$ балла, что указывало на напряжение регуляторных механизмов системы кровообращения.

Таким образом, предложенная оздоровительная программа для женщин со сроком 17–18 недель беременности была направлена на повышение адаптационных и функциональных резервов сердечно-сосудистой и дыхательной систем и поддержание оптимального уровня функционирования систем организма беременных к возрастающей нагрузке.

Проведение оздоровительной программы показало достоверное улучшение антропометрических показателей в динамике.

По данным литературы, во время беременности рост беременной не изменяется, а масса тела увеличивается на 10–15 кг, в основном за счет массы плода, околоплодных вод, плаценты, нового плацентарного круга кровообращения. Одной из задач исследования было не допустить превышения массы тела у беременных в неделю больше чем на 400–500 грамм. Аэробные и силовые упражнения в воде способствовали увеличению расхода энергии, что способствовало корректровке массы тела. Так, функциональный показатель в начале второго триместра по группе составил 59,3 кг и к 26–27 неделе соответствовал 64,3 кг. Увеличение массы тела на 8,4% ($p < 0,05$) происходило равномерно, в среднем по группе на 500 грамм в неделю.

Таблица 1

Динамика антропометрических показателей женщин во втором триместре беременности в процессе проведения оздоровительной программы

Показатели	До	После	P	%
Длина тела (см)	$166,2 \pm 1,2$	$166,2 \pm 1,2$	$>0,05$	0
Масса тела (кг)	$59,3 \pm 1,6$	$64,3 \pm 1,7$	$<0,05$	8,4
ЖЕЛ (л)	$2,9 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	$<0,01$	17,2
ЖИ (мл/кг)	$49,0 \pm 1,8$	$53,5 \pm 1,3$	$<0,05$	9,2
Сила кисти (кг)	$27,6 \pm 0,9$	$32,6 \pm 0,6$	$<0,01$	18,1
СИ (%)	$46,6 \pm 1,7$	$51,1 \pm 1,2$	$<0,05$	9,6

Использование специальных упражнений в воде для удерживания тела в вертикальном положении включало в работу различные группы мышц и способствовало их тренировке. Наблюдалось увеличение силовых показателей: силы кисти на 18,1% ($p < 0,01$), силового индекса на 9,6% ($p < 0,05$), что соответствовало нижним границам возрастных норм.

Упражнения на задержку дыхания в воде и на занятиях лечебной гимнастики способствовали повышению показателей функциональных проб Штанге и Генчи.

Время задержки дыхания на вдохе увеличилось на 20,4 % ($p < 0,001$) и составило 40,7 с, на выдохе – на 22,1 % ($p < 0,001$) и соответствовало 28,2 с. По данным литературы, при беременности происходит смещение диафрагмы вверх, на 4 см, однако общая емкость легких изменяется незначительно из-за компенсаторного увеличения переднезаднего и транслатерального размера грудной клетки, а также увеличения межреберных промежутков. Данные анатомические изменения обусловлены действием гормонов на улучшение эластических свойств связочного аппарата. Несмотря на смещение вверх, диафрагма во время дыхания у беременных двигается с большими экскурсиями, чем у небеременных.

Специальный комплекс дыхательных упражнений и для дистальных отделов верхних и нижних конечностей способствовал полноценному функционированию аппарата внешнего дыхания за счет активации ассоциативных связей: освобождению легких от остаточного воздуха, включению резервных альвеол в покое, которые расправляются и подготавливаются к приему большего количества кислорода, раскрытию дополнительных капилляров в легких, что облегчает оксигенацию крови. Снижение частоты дыхательных движений на 24,0 % ($p < 0,001$) и увеличение ЖЕЛ на 17,2 % ($p < 0,01$) существенно облегчает газообмен между организмом матери и плода.

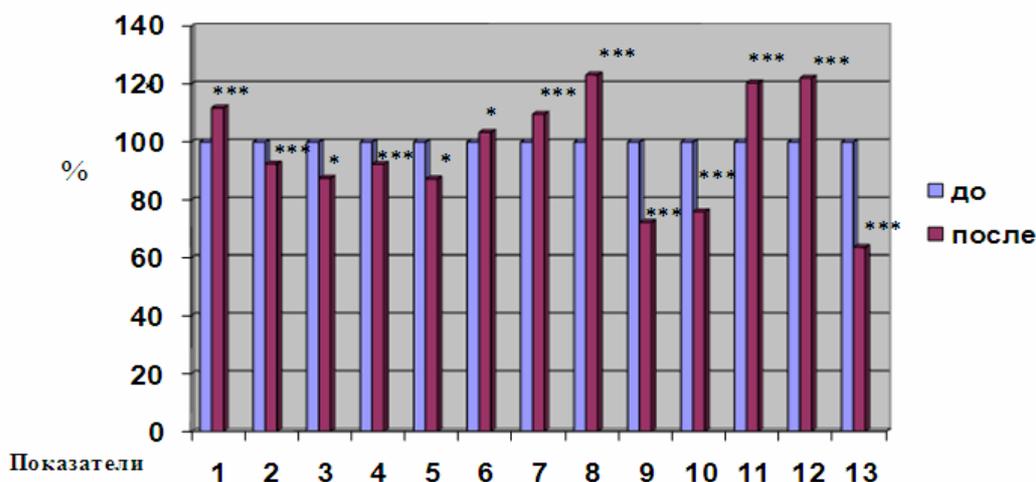


Рис. 1. Динамика показателей центральной гемодинамики и внешнего дыхания женщин во втором триместре беременности в процессе проведения оздоровительной программы

1 – ЧСС; 2 – САД; 3 – ДАД; 4 – ПД; 5 – СДД; 6 – ДП; 7 – УОК; 8 – МОК;

9 – ОПСС; 10 – ЧД; 11 – Пр.Штанге; 12 – Пр.Генчи; 13 – АП.

* – $p < 0,05$; ** – $p < 0,01$; *** – $p < 0,001$

С помощью специальных упражнений, направленных на увеличение глубины дыхательных движений, которые расслабляли и одновременно увеличивали функцию диафрагмальной мышцы, улучшался доступ кислорода ко всем органам за

счет очищения легких и увеличения их рабочего объема, у женщин вырабатывался диафрагмальный тип дыхания. Известно, что глубокое и редкое дыхание способствует лучшей вентиляции, особенно в нижней части легких, что улучшает оксигенацию кровотока.

Компенсаторно-приспособительные возможности сердечно-сосудистой системы в ходе исследования проявились в значительном повышении объемных показателей работы сердца и в прогрессирующем снижении тонуса ОПСС, что связано с увеличением объема циркулирующей крови и сосудистого русла. Средний прирост показателей МОК и УОК в данный период составил 23,2 % ($p < 0,001$) и 9,6 % ($p < 0,001$) и соответствовал следующим значениям 5,3 л/мин и 68,3 мл. Увеличение значений показателей МОК в начале второго триместра возрастает за счет увеличения ударного объема, а к концу второго триместра в равной степени за счет повышения ЧСС и УОК. Так, ЧСС к 26–27 неделе беременности увеличивается с 70,6 уд/мин до 79,0 уд/мин ($p < 0,01$). На фоне увеличения минутного и ударного объемов крови, наблюдалось значительное снижение ОПСС на 27,7 % ($p < 0,001$), что связано с образованием плацентарного круга кровообращения.

В ходе исследования наблюдалось снижение артериального давления как систолического, так и диастолического. Согласно литературным данным, уже с первого триместра беременности начинается снижение диастолического давления, а во втором триместре и снижение систолического давления, в третьем триместре уровень давления возвращается к исходному уровню. Так, показатели САД и ДАД снизились на 7,6 % ($p < 0,001$) и 12,4 % ($p < 0,001$). Повышение адаптивных, компенсаторных возможностей сердечно – сосудистой системы подтверждается и улучшением индекса ДП на 3,2 % ($p < 0,05$). Разработанная и реализованная методика оздоровительной программы для беременных во втором триместре показала высокую эффективность для повышения уровня функциональных резервных механизмов сердечно-сосудистой и дыхательной систем, укрепления здоровья занимающихся. Расчет показателя адаптационного потенциала в конце исследования показал, что всем обследуемым женщинам соответствовал удовлетворительный уровень адаптации, значение индекса по группе составило 1,4 балла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В процессе реализации оздоровительно-профилактической программы у исследуемых отмечались положительные изменения показателей кардиогемодинамики: произошло снижение значений САД на 7,6 % ($p < 0,001$), ДАД на 12,4 % ($p < 0,001$), ПД на 7,7 % ($p < 0,05$), СДД на 12,8 % ($p < 0,001$). Значение показателей УОК и МОК увеличилось на 9,6 % ($p < 0,001$) и 23,2 % ($p < 0,001$) соответственно, при выраженном снижении ОПСС на 27,8 % ($p < 0,001$). Показатели функциональных проб Штанге и Генчи возросли на 20,4 % ($p < 0,001$) и 22,1 % ($p < 0,001$), что соответствует хорошей реакции аппарата внешнего дыхания на гипоксию. Повышение функциональных резервов организма подтверждается улучшением индекса адаптационного

потенциала на 36,4 % ($p < 0,001$), что соответствует более высокому уровню здоровья.

2. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности оздоровительной программы, состоящей из занятий по аквааэробике и лечебной гимнастики, для повышения уровня функциональных резервов сердечно-сосудистой и дыхательной систем, укрепления уровня здоровья женщин во втором триместре беременности.

Список литературы

1. Кертис Г. Ваша беременность: Гимнастика для беременных женщин и молодых мам. / Кертис Г., Шулер Д. – М.: Изд-во Эксмо, 2005. – 128 с.
2. Макарова Г. А. Спортивная медицина. / Макарова Г. А. – М.: Советский спорт, 2003. – 209 с.
3. Давыдов В. Ю. Методика преподавания оздоровительной аэробики. / Давыдов В. Ю. – Волгоград: ВГАФК, 2004. – 115с.
4. Айкина Л. И. Использование плавания в системе лечебно-профилактических учреждений и организованного отдыха: Учебное пособие. / Айкина Л. И. – Омск, 1988. – 182с.
5. Лечебная физкультура в системе медицинской реабилитации / Под. ред. А. Ф. Каптелина, И. П. Лебедевой. – М.: Медицина, 1995. – 205с.
6. Баевский Р. М. Дезонтологическая диагностика в оценке состояния здоровья: диагностика, средства и практика обеспечения здоровья / Р. М. Баевский, А. П. Берсенева – Валеология, – СПб.: Наука, 1993. – С. 33–47.

ACTIVIZATION OF ADAPTIVE OPPORTUNITIES OF AN ORGANISM OF WOMEN IN THE SECOND TRIMESTER OF PREGNANCY BY MEANS OF AN AKVAEROBIKA AND REMEDIAL GYMNASTICS

Homyakova O. V., Homyakova A. M., Koval S. Y., Shishko E. Y.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: shishkoelena@mail.ru*

Research was conducted due to sports club "Kedr" of Simferopol, during the period from May to August, 2015. 12 pregnant women aged from 26 till 31 years took part in inspection. All researches surveyed for the beginning, were for 17–18 weeks of pregnancy that correspond to the second trimester. The occupations by water aerobics alternated with occupations by remedial gymnastics every other day, each type of occupations was carried out respectively, three-four times a week for 40–50 minutes. At the beginning and at the end of implements the improving program carried out with the helped diagnostics of a functional condition of cardiovascular system: measurement of the heart rate (HR), arterial systolic and diastolic pressure (SAD, DAD), counted an index of the double work (DW), investigated haemo dynamics indicators: the shock volume of blood circulation (SVBC), the minute volume of blood circulation (MVBC), the average dynamic pressure (ADP), the general peripheral resistance of vessels (GPRV), the pulse pressure (PP), took measurement of the vital capacity of lungs (VCL), counted due values of ZhEL (DZhEL), investigated anthropometrical indicators (growth, body weight, dynamometry, a vital

index, a power index), for determination health counted an index of adaptation potential. The course of carrying out the improving program passed 10 weeks.

The conducted examination of 12 women aged 26–31 years in dynamics of an uncomplicated course of pregnancy revealed before carrying out the improving program, low values of indicators of anthropometry, in comparison with age norm. The power index as the values relation of indicators force of a brush to body weight defining force development of separate groups of muscles was below values of norm – $46,6 \pm 1,7$ % the value of the vital index characterizes functionality of respiratory system I was as below borders of norm and I corresponded $49,0 \pm 1,8$ (ml/kg) at norm of 55–60 ml/kg. The comparison of values of an indicator of ZhEL – $2,9 \pm 0,1$ (l) with due values of ZhEL – $3,1 \pm 0,1$ (l), indicates the insufficient volume of vital capacity of lungs, at the increasing need of mothers organism of future for oxygen. The functional tests of a breath delay and an exhalation showed unsatisfactory result and corresponded to the following values $33,8 \pm 0,9$ and $23,1 \pm 0,7$ pages. The system of breath during pregnancy is in a condition of functional tension in connection with the increasing need of an organism for oxygen that explains complaints surveyed on short wind and is expressed by increase in value of a frequency indicator of respiratory movements. ChDD indicator before carrying out classes in water aerobics came nearer to the upper bounds of norm and there corresponded $18,3 \pm 0,5$ s / min.

The changes in activity of the cardiovascular system happening during pregnancy have adaptation character and are expressed in increase of shock and minute volumes of blood circulation, in decrease in the general peripheral resistance of vessels, in increase of volume of the circulating blood, in insignificant lowering of arterial pressure, in increase of heart rate. The change of these functional indicators happens owing to growth of a placenta, formation of a new circle of placental blood circulation, increase in body weight. The received indicators of the central haemo dynamics of women at the beginning of the second trimester on pregnancy correspond to adaptation changes of the cardiovascular system on the raised loading.

An integrated indicator of health of the survey considered adaptation opportunities of an organism. From 12 examined women the satisfactory level of adaptation corresponded to the 5th there and to the 7th women the index of adaptation potential corresponded to adaptation tension level. the indicator averaged $2,24 \pm 0,03$ points on group that pointed out on tension of regulatory mechanisms of the blood circulatory system. Thus, the offered improving program with the term of 17–18 weeks of pregnancy for women was directed on increase of adaptation and functional reserves of cardiovascular and respiratory systems and maintenance of an optimum level of functioning systems of organism pregnant women to the increasing loading. The implementation the improving program showed reliable improvement of anthropometrical indicators in dynamics. According to the literature, during the pregnancy growth of the pregnant woman doesn't change, and body weight increases by 10–15 kg, generally at the expense of the mass, amniotic waters, a placenta, a new placental circle of blood circulation. One of the research problems was not allow to excess of body weight at pregnant women in a week more than on 400–500 grams. Aerobic and power exercises in water promoted increase in power consumption that promoted adjustments of body weight. So, the functional indicator at the beginning of

the second trimester on group made 59,3kg and to 26–27 weeks corresponded, 64,3 kg. The increase in body weight by 8,4 % ($p<0,05$) occurred evenly, on average on group on 500 grams a week.

The compensatory and adaptive opportunities of the cardiovascular system during research were shown in substantial increase of volume indicators of heart work and in a tone of OPSS that is connected with increase in volume of the circulating blood and the vascular course in the progressing decrease. The average gain of indicators of the IOC and UOK made 23,2 % ($p<0,001$) and 9,6 % ($p<0,001$) during this period and corresponded to the following values of 5,3 l/min and 68,3 ml. The increase in values of indicators of the IOC increases at the expense of increase in shock volume at the beginning of the second trimester, and by the end of the second trimester equal due to increase of ChSS and UOK. So, ChSS to 26–27 weeks of pregnancy increases from 70,6 beats/min to 79,0 beats/min ($p<0,01$). Against increase in minute and shock volumes of blood, considerable decrease in OPSS by 27,7 % was observed ($p<0,001$) that is connected with formation of a placental circle of blood circulation.

During research lowering of arterial pressure both systolic and diastolic was observed. According to literary data, decrease in diastolic pressure, and in the second trimester and decrease in systolic pressure begins with the first trimester of pregnancy, in the third trimester the level of pressure comes back to initial level. So, indicators the GARDEN and DAD decreased by 7,6 % ($p<0,001$) and 12,4 % ($p<0,001$). Improvement of adaptive, compensatory opportunities of the warmly – vascular system is confirmed also by slight increase of the DP index for 3,2 % ($p<0,05$) which remains within average values, at the accounting of the increasing loading and made 84,0 (conventional units). The developed and realized technique of the improving program for pregnant women in the second trimester showed high efficiency for increase of level functional reserve mechanisms in cardiovascular and respiratory systems, health strengthening of the trained people. Calculation of an indicator of adaptation potential at the end of research showed there corresponded the satisfactory level of adaptation, that to all examined women value of the index on group was 1,4 points.

Keywords: water aerobics, physical rehabilitation, physiotherapy, pregnancy.

References

1. Kertis G., Shuler D. *Vasha beremennost': Gimnastika dlja beremennyh zhenshhin i molodyh mam.*, 128 p. (M.: Izd-vo Jeksmo, 2005).
2. Makarova G. A. *Sportivnaja medicina.*, 209 p. (M.: Sovetskij sport, 2003).
3. Davydov V. Ju. *Metodika prepodavanija ozdorovitel'noj ajerobiki*, 115 p. (Volgograd: VGAFK, 2004).
4. Ajkina L. I. *Ispol'zovanie plavanija v sisteme lecebno-profilaktičeskikh uchrezhdenij i organizovannogo otdyha: Učebnoe posobie*, 182 p. (Omsk, 1988).
5. *Lečebnaja fizkul'tura v sisteme medicinskoj rehabilitacii*, Pod. red. A. F. Kaptelina, I. P. Lebedevoj, 205 p. (M.: Medicina, 1995).
6. Baevskij R. M., Berseneva A. P. *Dezonologičeskaja diagnostika v ocenke sostojanija zdorov'ja diagnostika, sredstva i praktika obespečenija zdorov'ja*, *Valeologija*, 33 (SPb.: Nauka, 1993).

УДК 612.159:615.3

**ВЛИЯНИЕ СВЕРХМАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ
2-АМИНОМЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА НА ПОВЕДЕНИЕ КРЫС В ТЕСТЕ
ПОРСОЛТА В НОРМЕ И ПРИ БЛОКИРОВАНИИ D₂ РЕЦЕПТОРОВ
ГАЛОПЕРИДОЛОМ**

Чертаев И. В., Коренюк И. И.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: 5612178@ukr.net*

В статье представлены результаты изучения влияния сверхмалых концентраций 2-аминометилбензимидазола на поведенческие реакции крыс в тесте Порсолта в норме и при блокировании галоперидолом (2,5 мг/кг) D₂ рецепторов дофаминергической системы. Показано, что при функционировании дофаминергической системы в норме 2-аминометилбензимидазол проявляет антидепрессантные свойства в сверхмалых концентрациях (10⁻¹⁴, 10⁻¹³ и 10⁻¹² М). Блокада D₂ рецепторов дофаминергической системы галоперидолом (2,5 мг/кг) изменяет антидепрессантный эффект на продепрессантный. Эти результаты подтвердили предположения о том, что D₂ рецепторы дофаминергической нейромедиаторной системы принимают участие в механизме антидепрессантного эффекта 2-аминометилбензимидазола.

Ключевые слова: 2-аминометилбензимидазол, сверхмалые концентрации, D₂ рецепторы, дофаминергическая система, галоперидол.

ВВЕДЕНИЕ

По имеющимся сведениям [1], у людей современного общества широко распространены депрессивные расстройства. Так, общее количество лиц с психотической депрессией в Европе к 2006 г. достигло 21 миллиона человек [2]. По данным российской эпидемиологической программы КОМПАС, в 2004 г. распространенность депрессивных расстройств в общей медицинской практике колебалась от 24 до 64 % [3]. К 2020 г. ВОЗ прогнозирует, что депрессии займут второе место в мире по распространенности, уступая лишь сердечно-сосудистым заболеваниям [4]. Кроме того, депрессивные расстройства представляют значительную угрозу для больных из-за развития риска суицида, так как приблизительно в 15 % случаев они заканчиваются самоубийством [1].

Физиологической науке известно, что возникновение и проявление поведенческого состояния депрессии у животных и человека в значительной степени зависит от функциональной активности дофаминергической медиаторной системы мозга [5–8], в особенности от физиологического состояния D₂ рецепторов этой системы. Механизм эффективности многих антидепрессантных средств [5, 9–

12] связан со способностью изменять функциональную активность данной нейромедиаторной системы.

Согласно данным недавних исследований [13–16], разнообразными психоактивными свойствами в обычных и сверхнизких концентрациях обладают бензимидазол и его производные, в том числе и 2-аминометилбензимидазол. При этом оказалось, что психотропная активность бензимидазолов часто подвержена изменениям в зависимости от функционирования дофаминергической медиаторной системы мозга [15, 16].

Следует отметить, что ввиду большей безопасности сверхнизких концентраций (ниже 10^{-11} М) биологически активных веществ по сравнению с терапевтическими концентрациями, используемыми в фармакологической практике, изучению физиологических эффектов сверхмалых доз биологически активных веществ и сверхнизких факторов различной интенсивности в биомедицине и физиологии сейчас уделяется пристальное внимание [15–18].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования выполнены на 80 белых беспородных крысах-самцах массой 250–280 г (8 групп по 10 особей в каждой). Четырём экспериментальным группам животных для блокирования D_2 рецепторов дофаминергической медиаторной системы по методу А. Н. Талалаенко [19] предварительно в течение 3 дней внутрибрюшинно вводили по 0,2 мл галоперидола в дозе 2,5 мг/кг («Здоровье народа», Украина). Одна из четырёх указанных групп в дальнейшем не подвергалась инъекциям каких-либо веществ. Трём группам крыс после 3-дневного курса инъекций галоперидола и трём оставшимся группам без таких инъекций (функционирование дофаминергической системы в норме) вводили внутрибрюшинно 0,2 мл 2-аминометилбензимидазола (синтезирован в Крымском федеральном университете им. В. И. Вернадского, химическая чистота 98 %) в одной из сверхмалых концентраций (10^{-14} , 10^{-13} и 10^{-12} М). Контрольной группе крыс внутрибрюшинно вводили 0,2 мл физиологического раствора. Инъекции физиологического раствора, как и разведённого им по методу Ганемана [18] до необходимых концентраций 2-аминометилбензимидазола, осуществляли за 30 мин. до начала эксперимента.

Поведение животных под влиянием тестируемых веществ исследовали в течение 3 мин. в моделирующем депрессию тесте Порсолта [20], который используется для обнаружения антидепрессантной активности веществ. Кроме основных показателей теста (латентный период первого зависания животных в воде, время активного и пассивного плавания, количество выпрыгиваний), рассчитывали индекс депрессивности (отношение суммарного времени пассивного плавания животных к суммарному времени активного плавания). Статистическое сравнение результатов осуществляли с помощью непараметрического U-критерия Манна–Уитни [21]. Данные представлены в виде среднего и ошибки среднего.

При выполнении экспериментов соблюдали этические нормы и принципы Хельсинкской Декларации 1975 г., пересмотренной и дополненной в 2000 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В норме, 2-аминометилбензимидазол (без применения блокатора D₂ рецепторов галоперидола) в концентрации 10⁻¹⁴ М (рис. 1, А, АП и ПП, 2) по сравнению с контролем увеличивал время активного плавания крыс на 48,5±3,4 с (p≤0,01) и снижал время пассивного плавания крыс на 48,5±3,4 с (p≤0,01). Это свидетельствует, согласно [20], об антидепрессантном эффекте 2-аминометилбензимидазола в указанной концентрации.

При блокировании D₂ рецепторов галоперидолом (2,5 мг/кг) эффект 2-аминометилбензимидазола становился продепрессантным (рис. 1, А, АП и ПП, 3), что выражалось в снижении времени активного плавания крыс на 33,8±2,5 с (p≤0,01) и возрастании на эту же величину времени пассивного плавания.

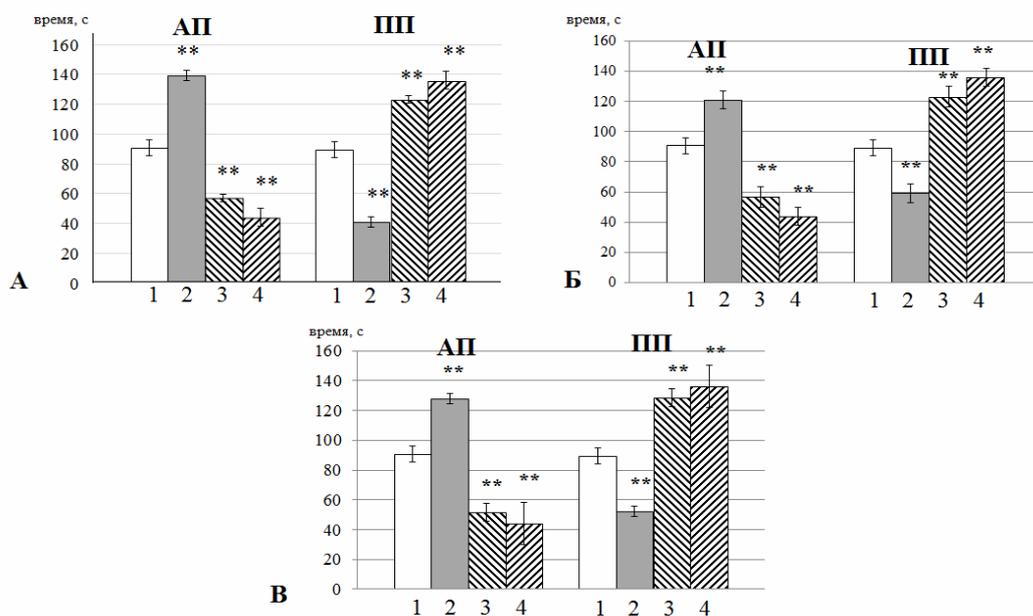


Рис. 1. Влияние сверхмалых концентраций 2-аминометилбензимидазола на поведение крыс в тесте Порсолта в норме и при блокировании D₂ рецепторов галоперидолом (2,5 мг/кг).

Примечание: концентрация 2-аминометилбензимидазола на рис. А – 10⁻¹⁴, Б – 10⁻¹³, В – 10⁻¹² М. АП и ПП – время активного и пассивного плавания соответственно. Цифрами отмечены: 1 – контроль, 2 – эффекты 2-аминометилбензимидазола при функционировании дофаминергической медиаторной системы в норме, 3 – эффекты 2-аминометилбензимидазола при блокировании D₂ рецепторов галоперидолом (2,5 мг/кг); 4 – эффекты галоперидола (2,5 мг/кг); ** – p≤0,01 – достоверные изменения показателей относительно контроля.

В концентрации 10⁻¹³ М 2-аминометилбензимидазол в норме (рис. 1, Б, АП и ПП, 2) уменьшал относительно контроля время пассивного плавания крыс на

33,1±6,2 с ($p \leq 0,01$) и, соответственно, увеличивал время активного плавания крыс на 33,1±6,2 с ($p \leq 0,01$) (рис. 1, Б, АП, 2). В концентрации 10^{-12} М 2-аминометилбензимидазол в норме (рис. 1, В, АП и ПП, 2) уменьшал относительно контроля время плавания крыс – на 37,1±6,0 с ($p \leq 0,01$), увеличивая при этом время активного плавания (рис., В, АП, 2) на 37,1±6,0 с ($p \leq 0,01$). Поэтому в данных концентрациях согласно [20] 2-аминометилбензимидазол проявлял антидепрессантный эффект.

На фоне блокады D_2 рецепторов галоперидолом (2,5 мг/кг), как и в случае с концентрацией 10^{-14} М, по сравнению с функционированием дофаминергической системы в норме в концентрации 10^{-13} и 10^{-12} М происходила смена эффекта 2-аминометилбензимидазола на продепрессантный. Об этом свидетельствуют достоверные изменения показателей теста, как показано на рис. 1, Б и В.

Галоперидол выраженное оказывал продепрессантное действие (рис. 1, А, АП и ПП, 4).

Для того чтобы более детально проследить динамику уровня депрессии крыс при действии сверхмалых концентраций 2-аминометилбензимидазола в норме и при блокировании D_2 рецепторов галоперидолом рассчитывали индекс депрессивности (табл.).

Таблица

Индекс депрессивности крыс ($M \pm m$) в тесте Порсолта под влиянием сверхмалых концентраций 2-аминометилбензимидазола в норме и при блокировании D_2 рецепторов галоперидолом (2,5 мг/кг)

Вещество, доза или концентрация	Индекс депрессивности, усл. ед.
физиологический раствор (контроль)	1,04 ± 0,11
2-аминометилбензимидазол 10^{-14} М	0,30 ± 0,03 **
2-аминометилбензимидазол 10^{-13} М	0,49 ± 0,08 **
2-аминометилбензимидазол 10^{-12} М	0,44 ± 0,07 **
галоперидол 2,5 мг/кг + 2-аминометилбензимидазол 10^{-14} М	2,16 ± 0,26 **
галоперидол 2,5 мг/кг + 2-аминометилбензимидазол 10^{-13} М	2,17 ± 0,34 **
галоперидол 2,5 мг/кг + 2-аминометилбензимидазол 10^{-12} М	2,49 ± 0,08 **
галоперидол 2,5 мг/кг	3,09 ± 0,62 **

Примечание: ** – $p \leq 0,01$ – достоверные изменения показателей относительно контроля.

Оказалось, что в норме 2-аминометилбензимидазол во всех исследуемых сверхмалых концентрациях (10^{-14} , 10^{-13} и 10^{-12} М) проявлял выраженные антидепрессантные свойства (табл.), так как индекс депрессивности был значительно меньше 1 и достоверно ($p \leq 0,01$) отличался от значений этого показателя у животных контрольной группы. При этом наиболее выраженный

антидепрессантный эффект 2-аминометилбензимидазола проявлялся в концентрации 10^{-14} М, а наименее – в концентрации 10^{-12} М.

При блокировании D_2 рецепторов галоперидолом (2,5 мг/кг) концентрациях 10^{-14} , 10^{-13} и 10^{-12} М антидепрессантный эффект 2-аминометилбензимидазола изменялся на продепрессантный (табл.), что проявлялось в достоверном увеличении ($p \leq 0,01$) индекса депрессивности относительно контрольной группы. При этом индекс депрессивности был значительно выше 1, что указывает на выраженное проявление депрессивного поведения у крыс в тесте Порсолта. Наиболее выраженный продепрессантный эффект 2-аминометилбензимидазола на фоне блокады D_2 рецепторов наблюдался в концентрации 10^{-12} М, а наименее – в концентрации 10^{-14} М.

Таким образом, нами экспериментально подтверждено участие D_2 рецепторов в механизме антидепрессантного эффекта 2-аминометилбензимидазола. Эти данные согласуются с выводами об участии дофаминергической системы в механизме антидепрессантного действия 2-аминометилбензимидазола, ранее сделанными в экспериментах с активацией данной нейромедиаторной системы юмексом (3 мг/кг) [16]. В данной работе было высказано предположение, что в условиях целенаправленного угнетения функциональной активности рецепторов дофаминергической возможно усиление антидепрессантных свойств 2-аминометилбензимидазола в сверхнизких концентрациях. Однако результаты настоящего исследования показали, что данная зависимость носит более сложный характер, чем предполагалось ранее. Несмотря на то, что гипотеза о наличии зависимости антидепрессантных свойств 2-аминометилбензимидазола от функционирования рецепторов дофаминергической системы оказалась верна, в настоящем исследовании в условиях блокады D_2 рецепторов галоперидолом нами вопреки ожиданиям было обнаружено не усиление антидепрессантных свойств 2-аминометилбензимидазола, а наоборот их выраженное изменение в противоположном направлении. Учитывая это, а также ранее полученные данные об ослаблении антидепрессантных свойств 2-аминометилбензимидазола при активации дофаминергической нейромедиаторной системы юмексом [16], можно полагать, что управление депрессивноподобным поведением крыс и регуляция эффекта 2-аминометилбензимидазола, определяется концентрационной зависимостью от уровня дофамина по принципу обратной связи, изменяющейся от активности рецепторов дофаминергической системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В тесте Порсолта обнаружено, что 2-аминометилбензимидазол в сверхмалых концентрациях 10^{-14} , 10^{-13} и 10^{-12} М обладает выраженными антидепрессантными свойствами.
2. При блокировании D_2 рецепторов галоперидолом антидепрессантный эффект 2-аминометилбензимидазола в сверхмалых концентрациях 10^{-14} , 10^{-13} и 10^{-12} М изменялся на продепрессантный. Следовательно, D_2 рецепторы дофаминергической нейромедиаторной системы принимают участие в механизме антидепрессантного эффекта 2-аминометилбензимидазола.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания № 2015/701 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках проекта «Обоснование применения оздоровительно-превентивных технологий на основе действия низкоинтенсивных факторов различной природы» базовой части госзадания Минобрнауки России.

Список литературы

1. Явдак И. А. Терапевтические возможности использования растительных антидепрессантов в лечении депрессивных расстройств / И. А. Явдак // Украинский вестник психоневрологии. – 2013. – Т. 21, № 1 (74). – С. 106–111.
2. Sobocki, P. Cost of depression in Europe / P. Sobocki, B. Jönsson, J. Angst et al. // J. Ment. Health Policy Econ. – 2006. – V. 9, № 2. – P. 87–98.
3. Оганов Р. Г. Депрессии и расстройства депрессивного спектра в общемедицинской практике. Результаты программы КОМПАС / Р. Г. Оганов, Л. И. Ольбинская, А. Б. Смулевич [и др.] // Кардиология. – 2004. – № 1. – С. 48–54.
4. World Federation for Mental Health. Depression: A Global Crisis. / World Federation for Mental Health. – J.: WFMH, 2012. – 32 p.
5. Гайдук А. В. Фармакология антидепрессантов / А. В. Гайдук, Н. А. Бизунок // Лечебное дело. – 2012. – № 1. – С. 69–78.
6. Нодель М. Р. Болезнь Паркинсона: жизнь продолжается / М. Р. Нодель. – М.: ММА им. И. М. Сеченова, 2010. – 36 с.
7. Колотилова О. И. Дофаминергическая система мозга / О. И. Колотилова, И. И. Коренюк, Д. Р. Хусаинов, И. В. Черетаев // Вестник Брянского государственного университета. – 2014. – № 4. – С. 97–106.
8. Левин Я. И. Нейрохимическая медицина. Часть II. Клинические модели патологии церебральных дофаминергических систем / Я. И. Левин // Современная терапия психических расстройств. – 2008. – № 2. – С. 4–9.
9. Коваленко В. Н. Компендиум – 2005 – лекарственные препараты / В. Н. Коваленко, А. П. Викторов – К.: Морион, 2005. – 1920 с.
10. Мосолов С. Н. Клиническое применение современных антидепрессантов / С. Н. Мосолов. – СПб.: Мед. информ. агенство, 1995. – 565 с.
11. Яковчук Т. В. Зависимость психотропных эффектов ацетилсалицилатов от функционального состояния дофаминергической системы / Т. В. Яковчук, Д. Р. Хусаинов, И. И. Коренюк [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 4. – С. 70–74.
12. Хусаинов Д. Р. Особенности психоактивного действия различных доз аспирина в условиях блокады D2-, 5HT3- и 5HT4-рецепторов / Д. Р. Хусаинов, И. И. Коренюк, И. В. Черетаев [и др.]. // Учёные записки Орловского государственного университета. Серия «Естественные, технические и медицинские науки» – 2014. – № 3 (59). – С. 267–270.
13. Гамма Т. В. Влияние бемитила и бензимидазола на поведение крыс в тесте «открытое поле» / Т. В. Гамма, И. И. Коренюк // Нейрофизиология / Neurophysiology. – 2006. – № 1. – С. 71–76.
14. Гамма Т. В. Поведенческие реакции крыс при действии некоторых производных бензимидазола в сверхнизких концентрациях. Учёные записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». // Т. В. Гамма. – 2013. – № 1. – С. 30–36.
15. Черетаев И. В. Влияние сверхмалых концентраций бензимидазола на поведенческие реакции крыс в тесте Порсолта в норме и на фоне активации дофаминергической системы юмексом / И. В. Черетаев, И. И. Коренюк, Т. В. Гамма [и др.]. // Учёные записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2014. – Т. 27 (66), № 4. – С. 192–199.
16. Черетаев И. В. Влияние сверхнизких концентраций 2-аминометилбензимидазола на поведение крыс в тесте Порсолта в норме и на фоне активации дофаминергической системы юмексом / И. В. Черетаев // Молодой учёный. – 2014. – № 19 (78). – С. 100–104.

17. Бурлакова Е. Б. Действие сверхмалых доз биологически активных веществ и низкоинтенсивных физических факторов / Е. Б. Бурлакова, А. А. Конрадова, Е. Л. Мальцева // Химическая физика. – 2003. – № 2. – С. 21–40.
18. Славецкая М. Сверхмалые дозы биологически активных веществ как основа лекарственных препаратов для ветеринарии / М. Славецкая, Н. Капай – М.: Аквариум-Принт, 2012. – 168 с.
19. Роль дофаминергических механизмов в различных моделях тревожных состояний / А. Н. Талалаенко, И. И. Абрамец, Ю. В. Стаховский [и др.] // Физиол. журн. им. И. М. Сеченова. – 1992. – Т. 78, № 12. – С. 70–77.
20. Porsolt R. D. Depression: a new animal model sensitive to antidepressant treatments / R. D. Porsolt, M. Le Pinchon M. Jalfre // Nature. – 1977. – № 5604. – P. 730–732.
21. Лакин Г. Ф. Биометрия / Г.Ф. Лакин. – М.: Высшая школа, 1990. – 352 с.

INFLUENCE ULTRA-LOW CONCENTRATIONS OF 2-AMINOMETHYLBENZIMIDAZOLE ON THE BEHAVIOR OF RATS IN THE TEST OF PORSOLT IN NORM AND AT BLOCKING D₂ RECEPTORS BY HALOPERIDOL

Cheretaev I. V., Koreniuk I. I.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: 5612178@ukr.net*

Due to the prevalence of people of modern society anxiety-depressive disorders, attention of researchers attracts search among known and newly synthesized new compounds effective antidepressant funds, elucidation of the mechanism of their physiological actions. The mechanism of the antidepressant efficacy of many of the funds depends on the functional activity D₂ receptors of dopaminergic system.

The article presents the results of studying the influence of ultra-low concentrations of 2-aminomethylbenzimidazole on behavioral responses of rats in the test of Porsolt normal and when blocking with haloperidol (2.5 mg/kg) D₂ receptors of the dopaminergic system.

The studies were performed on 80 white mongrel male rats weighing 250–280 g (8 groups of 10 animals each). Four experimental groups of animals to block the D₂ receptors of the dopaminergic neurotransmitter system by the method of A. N. Talaienko previously for 3 days intraperitoneally administered 0.2 ml of haloperidol at a dose of 2.5 mg/kg ("Health", Ukraine). One of the four specified groups was not subjected to the injection of any substances. Three groups of rats after 3-day course of injections of haloperidol and the remaining three groups without such injections (the functioning of the dopaminergic system in normal) were injected intraperitoneally 0.2 ml of 2-aminomethylbenzimidazole (synthesized in the Crimean Federal University. V. I. Vernadsky, chemical purity 98 %) in one of the ultra-low concentrations (10⁻¹⁴, 10⁻¹³ and 10⁻¹² M). The control group of rats intraperitoneally administered 0.2 ml of saline. Injections of saline, and diluted them according to the method of Hahnemann to the required concentrations of 2-aminomethylbenzimidazole, was carried out for 30 min before the experiment.

Behavioral responses of animals on the background of the effects of the test substances was investigated in modeling depression in strong behavioral stress test forced the Porsolt swim. In addition to the main indicators of the test was calculated index of depression (the ratio of total time passive swimming animals to the total time of active swimming). Statistical comparison of the results was performed using the nonparametric U-test, Mann-Whitney. Data are presented as mean and error of the mean. During the experiments comply with ethical norms and the principles of the Helsinki Declaration of 1975, as revised and amended in 2000.

It is shown that the functioning of the dopaminergic system in normal 2-aminomethylbenzimidazole exerts antidepressive properties in ultra-low concentrations (10^{-14} , 10^{-13} and 10^{-12} M). Blockade of D₂ receptors of the dopaminergic system with haloperidol (2.5 mg/kg) alters the effect of the antidepressant on depressive properties. These results confirmed the assumption that D₂ receptors dopaminergic neurotransmitter systems are involved in the mechanism of the antidepressant effect of 2-aminomethylbenzimidazole.

Keywords: 2-aminomethylbenzimidazole, ultra-low concentrations, D₂ receptors, the dopaminergic system, haloperidol.

References

1. Yavdak I. A., Terapevticheskie vozmozhnosti ispol'zovaniya rastitel'nyh antidepressantov v lechenii depressivnyh rasstrojstv, *Ukrainskij vestnik psihonevrologii*, **21** (1), 106 (2013).
2. Sobocki P., Jönsson B., Angst J. et al., Cost of depression in Europe, *J. Ment. Health Policy Econ.* **9** (2), 87 (2006).
3. Oganov R. G., Ol'binskaya L. I., Smulevich A. B. [i dr.], Depressii i rasstrojstva depressivnogo spektra v obshchemedicinskoj praktike. Rezul'taty programmy KOMPAS, *Kardiologiya*, **1**, 48 (2004).
4. World Federation for Mental Health. *Depression: A Global Crisis*, 32 p. (Geneva., WFMH, 2012).
5. Gaiduk A. V., Bisunok N. A., Farmakologiya antidepressantov, *Lechebnoe delo*, **1** (23), 69 (2012).
6. Nodel M. R., *Bolezn' Parkinsona: zhizn' prodolzhaetsya*, 36 p. (I.M. Sechenov MMA, Moskva, 2010).
7. Kolotilova O. I., Korenyuk I. I., Husainov D. R., Cheretaev I. V., Dofaminergicheskaya sistema mozga, *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo universiteta*, **4**, 97 (2014).
8. Levin Ya. I., Nejrohimicheskaya medicina. Chast' II, Klinicheskie modeli patologii cerebral'nyh dofaminergicheskikh system, *Sovremennaya terapiya psicheskikh rasstrojstv*, **2**, 4, (2008).
9. Kovalenko V. N., Viktorov A. P., *Kompendium – 2005 – lekarstvennye preparaty*, 1920 p. (Morion, Kiev, 2005).
10. Mosolov S. N., *Klinicheskoe primenenie sovremennyh antidepressantov*, 565 p. (Med. inform. Agenstvo, SPb., 1995).
11. Yakovchuk T. V., Husainov D. R., Korenyuk I. I. [i dr.], Zavisimost' psihotropnyh ehffektov acetilsalicilatov ot funkcional'nogo sostoyaniya dofaminergicheskoy sistemy, *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, **4**, 70, (2013).
12. Husainov D. R., Korenyuk I. I., Cheretaev I. V. [i dr.], Osobennosti psihoaktivnogo dejstviya razlichnyh doz aspirina v usloviyah blokady D₂-, 5HT₃- i 5HT₄-receptorov, *Uchyonye zapiski Orlovskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Estestvennye, tekhnicheskie i medicinskie nauki»*, **3** (59), 267 (2014).
13. Gamma T. V., Koreniuk I. I., Vliyanie bemitila i benzimidazola na povedenie kryv v teste «otkrytoe pole», *Neurophysiology / Neurophysiology*, **38** (1), 71 (2006).
14. Gamma T. V., Povedencheskie reakcii kryv pri dejstvii nekotoryh proizvodnyh benzimidazola v sverhnizkikh koncentraciyah. *Uchyonye zapiski Tavricheskogo nacional'nogo universiteta im. V. I. Vernadskogo. Seriya «Biologiya, himiya»*, **26** (1), 30 (2013).

15. Cheretaev I. V., Korenyuk I. I., Gamma T. V. [i dr.], Vliyanie sverhmalyh koncentracij benzimidazola na povedencheskie reakcii krysov v teste Porsolta v norme i na fone aktivacii dofaminergicheskoy sistemy yumeksom, *Uchyonye zapiski Tavricheskogo nacional'nogo universiteta im. V. I. Vernadskogo. Seriya «Biologiya, himiya»*, **27, 4**, 192 (2014).
16. Cheretaev I. V., Vliyanie sverhnizkikh koncentracij 2-aminometilbenzimidazola na povedenie krysov v teste Porsolta v norme i na fone aktivacii dofaminergicheskoy sistemy yumeksom, *Molodoj uchyonyj*, **19 (78)**, 100 (2014).
17. Burlakova E. B., Konradova A. A., Maltseva E. L., Dejstvie sverhmalyh doz biologicheskii aktivnyh veshchestv i nizkointensivnyh fizicheskikh faktorov, *Himicheskaya fizika*, **22 (2)**, 21 (2003).
18. Slaveckaya M., Capai N., Sverhmalnye dozy biologicheskii aktivnyh veshchestv kak osnova lekarstvennyh preparatov dlya veterinarii, 168 p. (Aquarium-Print, Moskva, 2012).
19. Talalaenko A. N., Abramec I. I., Stahovskiy Yu. V. [i dr.], Rol' dofaminergicheskikh mehanizmov v razlichnykh modelyakh trevojnyh sostoyaniy, *Physiol. Zhurn. im. I.M. Sechenova*, **78 (12)**, 70 (1992).
20. Porsolt R. D., Le Pinchon M., Jalfre M., Depression: a new animal model sensitive to antidepressant treatments, *Nature*, **5604**, 730 (1977).
21. Lakin G. F., *Biometriya*, 352 p. (Vysshaya shkola, Moskva, 1990).

УДК 616.12-008.331:616-08: 615; 612.017.2: 615.834 (477.75)

АДАПТАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЕГО КОРРЕКЦИЯ У БОЛЬНЫХ ГИПЕРТОНИЧЕСКОЙ БОЛЕЗНЬЮ НА ЭТАПЕ САНАТОРНО- КУРОРТНОЙ РЕАБИЛИТАЦИИ

Шишко Е. Ю.¹, Колбасин П. Н.², Землянская Н. А.²

¹*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия*

²*Медицинская академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: shishkoelena@mail.ru*

Проведена оценка адаптационного потенциала у больных гипертонической болезнью. После приема курса лекарств, содержащих мелатонин, у больных значительно повысился уровень 6-ГМС (на 79,06 %), и приблизился к уровням групп контроля. Определение адаптационного потенциала сердечно-сосудистой системы (ССС) также дало положительную динамику, может быть расценено как положительное влияние мелатонина на адаптационные процессы в ССС.

Ключевые слова: гипертоническая болезнь, мелатонин, адаптационный потенциал, сердечно-сосудистая система.

ВВЕДЕНИЕ

Жизнедеятельность организма осуществляется при четкой координации биологических ритмов, адекватно реагирующих на изменения как в самом организме, так и во внешней среде. Способность оптимально отвечать на различные эндогенные и экзогенные стимулы путем перестройки биоритмов характеризует стабильность и здоровье человеческого организма [1–5]. Основным мессенджером эндогенных ритмов является мелатонин, секреция которого подчинена циркадному (околосуточному) ритму. Этот гормон эпифиза обладает ритмрегулирующей, антиоксидантной, иммуномодулирующей и другими функциями, определяющими согласованную деятельность систем организма. Влияние мелатонина на сердечно-сосудистую систему проявляется снижением систолического артериального давления в покое, как правило, в пределах физиологической рациональности, и уменьшением прироста систолического давления при психоэмоциональной пробе, что свидетельствует об ограничении стрессовой реактивности сердечно-сосудистой системы [6].

Исходя из представлений о том, что гипертоническая болезнь (эссенциальная гипертензия) в определенном смысле является болезнью дезадаптации, оправдано изучение продукции мелатонина при данной патологии [7]. Лечение артериальной гипертензии на современном этапе сопряжено с правильным подбором антигипертензивной терапии, снижением риска развития осложнений, продлением жизни и улучшением ее качества. В последнее время возрос интерес к препаратам,

содержащим мелатонин (М) или его агонисты, т. к. описаны механизмы, посредством которых М оказывает влияние на сосудистый тонус [8].

Когда пациенты с гипертонической болезнью проходят реабилитацию в условиях курорта, факт перемещения в новую климатическую зону и изменения привычного режима могут вызвать напряжение адаптационных процессов и циркадианную дисрегуляцию [8, 9]. Плата за адаптацию заключается в напряжении регуляторных систем и в мобилизации функциональных резервов, но несмотря на хронобиологические расстройства в виде нарушения сна, повышенной депрессивности и появлении других признаков десинхроноза, основные показатели жизнедеятельности – частота пульса, ударный и минутный объемы кровообращения, артериальное давление – длительно сохраняются в пределах клинической нормы. Поэтому целесообразно для оценки уровня функционирования системы кровообращения определять ее адаптационный потенциал (АП) [10, 11]. Цель нашей работы заключается в оптимизации адаптационного периода на санаторном этапе реабилитации больных гипертонической болезнью посредством воздействия мелатонина на процессы десинхроноза. При этом решались следующие задачи:

- 1) определение характера и выраженности адаптации исследованием экскреции 6-ГМС с ночной мочой у больных гипертонической болезнью в условиях курорта;
- 2) анализ динамики адаптационного потенциала сердечно-сосудистой системы у данных пациентов до и после приема препарата мелатонина.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились на базе клинического санатория «Украина» (г. Ялта, РК) и отделения лабораторных исследований государственного учебно-научно-лечебного комплекса клиники ГУ Медицинская академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского». Были сформированы 4 группы обследуемых, прибывших на санаторно-курортное лечение: 1-я группа – 15 пациентов мужского пола с гипертонической болезнью (ГБ) 2 стадии, средний возраст которых составил $52,0 \pm 6,2$ года, 2-я группа – 15 больных женского пола с ГБ 2 стадии, средний возраст которых $51,0 \pm 6,1$ год; две контрольные группы – 14 практически здоровых мужчин без артериальной гипертензии и признаков ИБС, средний возраст – $51,0 \pm 5,4$ года. (1к. гр.) и 15 практически здоровых женщин, средний возраст – $51,5 \pm 5,3$ года (2 к. гр.).

Изменения концентрации мелатонина в крови имеют выраженный суточный ритм, как правило, с высоким уровнем гормона в течение ночи и низким в течение дня [12, 13]. Время биологической полужизни равно 45 минутам. Это означает, что для исследовательских целей образцы крови должны быть собраны через короткие промежутки времени, а, учитывая, что нарушение сна в течение ночи может повлиять на уровень мелатонина в крови, рациональнее определять уровни метаболитов мелатонина: мелатонин сульфата (6-гидроксимелатонинсульфата – 6 ГМС) в моче, т. к. 80–90% мелатонина секретируется в мочу в виде мелатонинсульфата, который коррелирует с общим уровнем мелатонина в крови в течение периода сбора образцов [14].

Мелатонин исследовали в моче, собранной в ночное время суток (с 21.00 до 6.00). До проведения анализа порции в объеме 4 мл замораживали при температуре -20°C и хранили не более 3-х месяцев. Концентрацию 6-ГМС в пробах мочи определяли иммуноферментным методом на анализаторе ИФА-ОЭП (Россия) с использованием стандартных наборов компании IBL-Hamburg (Германия). Концентрацию определяли при помощи построения калибровочного графика зависимости полученных оптических плотностей стандартов от концентрации соответствующих стандартов.

Для оценки уровня функционирования системы кровообращения определялся ее адаптационный потенциал (АП), рассчитываемый в условных баллах по формуле, в которую кроме показателей артериального давления (АДс и АДд мм рт.ст.), включены величины частоты сердечных сокращений (ЧСС), возраста (В, лет), массы тела (М, кг), роста (Р, см) и постоянный коэффициент ($K = 0,27$) [10]. Формула для расчета АП [10]:

Таким образом, первую группу составляют здоровые лица, а практически здоровые, возможно, с имеющимися у них скрытыми нераспознанными заболеваниями – вторую. Метод оценки уровня функционирования системы кровообращения позволил определить функциональные возможности сердечно-сосудистой системы у больных ГБ в условиях курорта. Все исследования проводились в динамике до и после курсового приема пациентами препарата мелатонин (Вита-мелатонин, Украина) в суточной дозе 3 мг (в 21.00 однократно в течение 5 + 7 дней).

Статистическая обработка осуществлялась при помощи прикладного пакета Medstat с проверкой полученных вариационных рядов на нормальность распределения, при котором проводился расчет средних значений (M), ошибки средних значений (m), сравнение средних связанных и независимых выборок по критерию Стьюдента (t).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При определении адаптационного потенциала сердечно-сосудистой системы у больных после прибытия на санаторно-курортное лечение выявлены значительные различия данного показателя у обследованных больных относительно величин в контрольных группах: в первой группе АП был равен $3,08 \pm 0,14$ баллов, во второй – $3,26 \pm 0,12$ баллов соответственно, при этом достоверность различий ($p < 0,001$) по сравнению с контрольными группами. Различия в показателях между экспериментальными группами носили недостоверный характер ($p > 0,05$).

В группе больных гипертонической болезнью мужского пола показатель адаптационного потенциала сердечно-сосудистой системы, основываясь на балльной шкале, определился в рамках функционального напряжения механизмов регуляции (напряженная адаптация), в группе больных женского пола – в пределах снижения функциональных возможностей системы кровообращения (неудовлетворительная адаптация).

После получения 5-дневного курса Вита-мелатонина у больных обеих групп выявлена положительная динамика: в 1-й группе на второй день после отмены препарата АП улучшился на 11,8 %, во 2-й – на 10,2 % ($p < 0,05$) по сравнению с контрольными группами. После 14-ти дневного курса приема препарата обнаружено

улучшение АП на 16,3 % и 16,1 % по группам соответственно, однако различия с контрольными группами остались достоверными. Так АП в первой группе был равен $2,57 \pm 0,10$ бал. (на уровне значимости $p < 0,05$ в сравнении с контрольными группами), во второй – $2,74 \pm 0,07$ бал (на уровне значимости $p < 0,05$ в сравнении с контролем).

Таким образом, после получения краткой курсовой дозы мелатонин – содержащего препарата у мужчин, больных гипертонической болезнью показатель АП соответствовал достаточным функциональным возможностям системы кровообращения (удовлетворительная адаптация), у больных-женщин изменился от неудовлетворительного до напряженного уровня адаптации.

Характерная динамика прослеживалась и в показателях артериального давления как систолического, так и диастолического: АДс в первой группе после приема мелатонина снизилось на 14,9 % (с $144,9 \pm 18,3$ мм. рт. ст. до $123,2 \pm 9,8$ мм. рт. ст.), во 2-й – на 16,8 % (с $143,6 \pm 13,2$ мм. рт. ст. до $119,5 \pm 7,2$ мм. рт. ст.) ($p < 0,01$), АДд – на 16,3 % (с $92,2 \pm 10,3$ мм. рт. ст. до $77,1 \pm 7,8$ мм. рт. ст.) и 10,9 % (с $88,5 \pm 9,1$ мм. рт. ст. до $78,8 \pm 3,9$ мм. рт. ст.) ($p < 0,05$) соответственно, что подтверждает адаптивный и вазодилатирующий эффект мелатонина.

Проведя исследование ночной экскреции 6-ГМС (нг/мл) у больных после прибытия в санаторий, были получены следующие результаты. Так, концентрация 6-ГМС в моче у больных гипертонической болезнью в 1 группе составила $37,62 \pm 3,32$ (нг/мл), во 2 группе – $23,01 \pm 5,41$ (нг/мл). При этом достоверность различий между группами составила ($p < 0,001$). Различия в показателях между экспериментальными группами носили достоверный характер ($p < 0,05$).

Концентрация 6-ГМС (нг/мл) в моче пациентов 1 контрольной группы – $52,2 \pm 4,4$ (нг/мл), во 2 контрольной группе – $48,8 \pm 5,2$ (нг/мл) соответственно. Таким образом, различия показателей между группами были недостоверными ($p > 0,05$).

Повторное определение концентрации 6-ГМС (в нг/мл) в моче у больных гипертонической болезнью, позволило выявить, что у 53,3 % больных мужского пола и 33,3 % больных-женщин полученные результаты отличались от значений в контрольных группах, что составило 43,3 % больных без гендерного разделения.

Таким образом, это явилось основанием к увеличению длительности курса приема препарата до 7 дней, после чего также провели измерение метаболита данного гормона.

В конце приема 7-ми дневного курса Вита-мелатонина у больных 1 группы показатель 6-ГМС в моче составил $60,89 \pm 5,8$ (нг/мл), а во второй группе – $45,14 \pm 4,7$ (нг/мл) соответственно. Таким образом, различия между основными группами носили достоверный характер ($p < 0,05$), в отличие от контрольных групп ($p > 0,05$).

При проведении корреляционного анализа АП и экскреции 6-ГМС обнаружена обратная линейная корреляционная связь ($R = -0,793$), на уровне значимости $p < 0,05$, что свидетельствует о тесной связи концентрации мелатонина и адаптационных возможностей организма.

Одновременно с положительным изменением уровня мелатонина наблюдалось улучшение самочувствия больных. Отмечались нормализация процесса «сон – бодрствование», циркадианная регуляция с уровнем АД. После прекращения приема мелатонина у 79,7 % больных 1-й группы и 83,6 % 2-й наступило стойкое улучшение,

свидетельствуя о том, что период срочной (начальной) адаптации под влиянием мелатонина приобретает характер более совершенной долгосрочной адаптации.

Полученные данные, свидетельствующие о нормализации сна и артериального давления у большинства больных, соответствуют современным представлениям о взаимозависимости нарушений сна и повышении артериального давления и благоприятным влиянием мелатонина на эту взаимосвязь [14, 15].

Более низкий уровень экскреции метаболита мелатонина с мочой у женщин можно связать с угнетением выработки эндогенного мелатонина. По данным авторов, средненочная концентрация мелатонина у женщин зависит от гиперпролактинемии [14]. Другие исследователи [16, 17] указывают на взаимосвязь между снижением выработки мелатонина и наступлением менопаузы. Таким образом, учитывая средний возраст пациенток ($51,0 \pm 6,1$ лет), можно сделать вывод о принципиальности назначения мелатонинсодержащих препаратов женщинам климактерического и постклимактерического периода жизни, страдающим гипертонической болезнью, а наблюдаемая в нашем исследовании положительная динамика адаптационного потенциала сердечно-сосудистой системы говорит в пользу назначения мелатонина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Адаптация больных гипертонической болезнью к условиям курорта сопровождается напряжением регуляторных систем организма, что проявляется значительным отличием адаптационного потенциала сердечно-сосудистой системы у лиц экспериментальной группы по сравнению с контрольной.
2. Снижение адаптивных возможностей у больных ГБ мужского пола сопровождается низкой ночной экскрецией 6-ГМС ($p < 0,05$) в сравнении с группой контроля. У женщин наблюдаются еще более существенные различия ($p < 0,001$). После приема мелатонинсодержащего препарата разница показателей экскреции 6-ГМС в контрольных и экспериментальных группах нивелировалась ($p > 0,05$).
3. Несмотря на различия в показателях экскреции 6-ГМС у мужчин и женщин адаптационный потенциал сердечно-сосудистой системы в обеих группах улучшился (на 16,3 % у мужчин и на 16,1 % у женщин) и сохранялся оптимальным после прекращения приема мелатонина у 84,0 % больных.
4. Целесообразно включение мелатонина в схему санаторно-курортной реабилитации больных гипертонической болезнью 2 стадии с учетом гендерных различий и увеличением курсовой дозы для женщин.

Список литературы

1. Арушанян Э. Б. Эпифизарный гормон мелатонин и нарушение познавательной деятельности головного мозга. / Арушанян Э. Б. // Рус. мед. журнал. – 2006. – Т. 14. – С. 673–678.
2. Коркушко О. В. Пинеальная железа: пути коррекции при старении. / Коркушко О. В., Хавинсон В. Х., Шатило В. Б. – С-Пб.: Наука, 2006. – 204 с.
3. Мелатонин в норме и патологии. / Под ред. Ф. И. Комарова, С. И. Рапопорта, Н. К. Малиновской, В. Н. Анисимова. — М.: ИД Медпрактика, 2004. – 308 с.

4. Yaga K. Pineal sensitivity to pulsed static magnetic fields changes during the photoperiod / K. Yaga, R. J. Reiter, L. C. Manchester, H. Nieves, J. H. Sun, L. D. Chen // *Brain Res. Bull.* – 1993. – Vol. 30. – P. 153–156.
5. Шатило В. Б. Ночная экскреция 6-гидроксимелатонинсульфата у больных пожилого возраста с нарушениями сна: влияние длительного приема Вита-мелатонина и мелатонина в дозе 1,5 мг. / В. Б. Шатило, И. А. Антонюк-Щеглова, О. В. Коркушко, Л. В. Магдич // *Кровообіг та гемостаз.* – 2006. – № 1. – С. 56–62.
6. Рапопорт С. И. Продукция мелатонина у больных гипертонической болезнью / С. И. Рапопорт, А. М. Шаталова, Н. К. Малиновская // *Клиническая медицина.* – 2000. – № 6. – С. 21–24.
7. Висоцька В. Г. Корекція мелатоніном циркадіанних порушень фібринолітичної та протеолітичної активності тканин нирок. / В. Г. Висоцька, В. П. Пішак, Т. І. Кшень // *Буковинський медичний вісник.* – 2009. – № 4. – С. 62–66.
8. Анисимов В. Н. Старение женской репродуктивной системы и мелатонин. / Анисимов В. Н., Виноградова И. А. – СПб.: Издательство «Система», 2008. – 44 с.
9. Borel A. L. Short sleep duration is associated with a blood pressure nondipping pattern in type 1 diabetes: the DIAPASOM study. / A. L. Borel, P. Y. Benhamou, J. P. Baguet et al. // *Diabetes Care.* – 2009. – Vol. 32. – P. 1713–1715.
10. Баевский Р. М. Оценка адаптационных возможностей организма и риск развития заболеваний / Р. М. Баевский, А. П. Берсенева. – М.: Медицина, 1997. – 235 с.
11. Берсенева А. П. Принципы и методы массовых донозологических обследований с использованием автоматизированных систем: Автореф. дисс. д. биол. н. / А. П. Берсенева. – Киев, 1991. – 27 с.
12. Rohr U. D. Melatonin deficiencies in women / U. D. Rohr, J. Herold // *Maturitas.* – 2002. – Suppl. 1. – Vol. 15, № 41. – P. 85–104.
13. Tochikubo O. Effects of insufficient sleep on blood pressure monitored by a new multibiomedical recorder. / O. Tochikubo, A. Ikeda, E. Miyajima, M. Ishii. // *Hypertension.* – 1996. – Vol. 27. – P. 1318–1324.
14. Borel A. L. Short sleep duration is associated with a blood pressure nondipping pattern in type 1 diabetes: the DIAPASOM study. / A. L. Borel, P. Y. Benhamou, J. P. Baguet et al. // *Diabetes Care.* – 2009. – Vol. 32. – P. 1713–1715.
15. Gender-specific associations of short sleep duration with prevalent and incident hypertension: the Whitehall II Study. / F. P. Cappuccio, S. Strangers, N. B. Kandala [et al]. // *Hypertension.* – 2007. – Vol. 50. – P. 693–700.
16. Vgontzas A. N. Insomnia with objective short sleep duration is associated with a high risk for hypertension. / A. N. Vgontzas, D. Liao, E. O. Bixler, G. P. Chrousos, A. Vela-Bueno. // *Sleep.* – 2009. – Vol. 32. – P. 491–497.
17. Yaga K. Pineal sensitivity to pulsed static magnetic fields changes during the photoperiod / K. Yaga, R. J. Reiter, L. C. Manchester, H. Nieves, J. H. Sun, L. D. Chen // *Brain Res. Bull.* – 1993. – Vol. 30. – P. 153–156.

ADAPTATION POTENTIAL AND ITS CORRECTION IN PATIENTS WITH HYPERTENSION DURING SANATORIUM REHABILITATION

Shishko E. Y, Kolbasin P. N, Zemlyanskaya N. A.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: shishkoelena@mail.ru*

Vital functions of an organism is carried out by coordination of biological rhythms, to adequately respond to changes in the body and in the environment. The ability to optimally respond to various exogenous and endogenous stimuli adjustment biorhythm characterized by stability and health of the human body [1–5]. The main messenger of endogenous rhythms is melatonin, whose secretion is subject to circadian (circadian) rhythm. This hormone epiphysis

has ritmoreguliruyushey, antioxidant, immunomodulating, and other functions that determine the coordinated activity of the body's systems. Effect of melatonin on the cardiovascular system manifested a decrease in systolic blood pressure at rest is usually within the physiological rationality and growth reduction of systolic pressure with psycho-emotional sample, indicating that the reactivity limiting stress the cardiovascular system [6].

Proceeding from the idea that hypertension (essential hypertension) in some sense is a disease of maladjustment, justified the study of melatonin production in this condition [7]. Treatment of hypertension at the present stage is associated with the correct selection of antihypertensive therapy, decrease the risk of complications, prolong life and improve its quality. Recently, increased interest in formulations containing melatonin (M) or agonists, because describes the mechanisms by which M affects vascular tone [8]. When patients with hypertension undergoing rehabilitation in resort conditions, the fact of moving to a new area of climate change and the usual mode can cause stress adaptation processes and circadian dysregulation [8, 9]. Fee for adaptation is the voltage regulation systems and the mobilization of functional reserves, but in spite of chronobiological disorders such as sleep disturbances, increased depression and the emergence of other signs of jet lag, vital signs - heart rate, stroke and minute volume of blood circulation, blood pressure, long-saved within the clinical norms. Therefore, it is advisable to assess the level of functioning of the circulatory system to determine its adaptation potential (AP) [10, 11]. The aim of our work is to optimize the adaptation period at a sanatorium stage of rehabilitation of patients with essential hypertension by influence of melatonin on the processes of DS. At the same time the following tasks: 1) determine the nature and degree of adaptation study excretion of 6-HMS with nocturnal excretion in hypertensive patients in resort conditions; 2) an analysis of the dynamics of adaptive capacity of the cardiovascular system in these patients before and after taking the drug melatonin. Melatonin was tested in urine collected during the night (from 21.00 to 6.00). Prior to the analysis portion in a volume of 4 ml were frozen at -200C and stored no longer than 3 months. The concentration of 6-HMS in urine samples were determined by ELISA analyzer IFA-CES (Russia) using standard sets of IBL-Hamburg (Germany). The concentration was determined by constructing a calibration graph of the optical densities of the standards derived from the concentration of the relevant standards. To assess the level of functioning of the circulatory system was determined by its adaptive capacity Statistical processing was performed by using an application package Medstat checking received variational series for normal distribution, which was held at calculation of average.

CONCLUSIONS

1. Adaptation of hypertensive patients to the conditions of the resort is accompanied by tension of regulatory systems of the body, which is manifested significant difference adaptive capacity of the cardiovascular system in patients of the experimental group compared with the control.

2. Reduction of adaptive capacity in hypertensive patients male accompanied by low nocturnal excretion of 6-HMS ($p < 0,05$) compared with the control group. In women, there are more significant differences ($p < 0,001$). After receiving melatonin-containing formulation difference indicators excretion of 6-HMS in the control and experimental groups was leveled ($p > 0,05$).

3. In spite of the differences in excretion of 6-HMS men and women adaptive capacity of the cardiovascular system has improved in both groups (16,3 % in men and 16,1 % women), and the best preserved after stopping melatonin in 84,0 % of patients.

4. It is advisable to switch melatonin in the scheme of sanatorium rehabilitation of patients with essential hypertension stage 2, taking into account gender differences and the increase in foreign exchange dose for women.

Keywords: essential hypertension, melatonin, adaptation.

References

1. Arushanjan Je. B. Jepifizarnyj gormon melatonin i narushenie poznavatel'noj dejatel'nosti golovnogogo mozga., *Rus. med. zhurnal.*, **14**, 673 (2006).
2. Korkushko O. V., Havinson V. H., Shatilo V. B. *Pineal'naja zheleza: puti korrekcii pri starenii*, 204 p. (S-Pb.: Nauka, 2006).
3. *Melatonin v norme i patologii*, Pod red. F. I. Komarova, S. I. Rapoporta, N. K. Malinovskoj, V. N. Anisimova, 308 p. (M.: ID Medpraktika, 2004).
4. Yaga K., Reiter R. J., Manchester L. C., Nieves H., Sun J. H., Cen L. D. Pineal sensitivity to pulsed static magnetic fields changes during the photoperiod, *Brain Res. Bull.*, **30**, 153 (1993).
5. Shatilo V. B., Antonjuk-Shheglova I. A., Korkushko O. V., Magdich L. V. Nochnaja jekskrecija 6-gidroksimelatoninulfata u bol'nyh pozhilogo vozrasta s narushenijami sna: vlijanie dlitel'nogo priema Vita – melatonina i melatonina v doze 1,5 mg., *Krovoobig ta gemostaz.*, **1**, 56 (2006).
6. Rapoport S. I., Shatalova A. M., Malinovskaja N. K. Produkcija melatonina u bol'nyh gipertonicheskoj bolezni'ju, *Klinicheskaja medicina*, **6**, 21 (2000).
7. Visoc'ka V. G., Pishak V. P., Kshen' T. I. Korekcija melatoninom cirkadiannih porushen' fibrinolitchnoï ta proteolitichnoï aktivnosti tkanin nirok, *Bukovins'kij medicnij visnik*, **4**, 62 (2009).
8. Anisimov V. N., Vinogradova I. A. *Starenie zhenskoj reproduktivnoj sistemy i melatonin*, 44 p. (SPb.: Izdatel'stvo «Sistema», 2008).
9. Borel A. L., Benhamou P. Y., Baguet J. P. et al. Short sleep duration is associated with a blood pressure nondipping pattern in type 1 diabetes: the DIAPASOM study, *Diabetes Care*, **32**, 1713 (2009).
10. Baevs'kij R. M., Berseneva A. P. *Ocenka adaptacionnyh vozmozhnostej organizma i risk razvitiya zabolevanij*, 235 p. (M.: Medicina, 1997).
11. Berseneva A. P. *Principy i metody massovyh donozologicheskikh obsledovanij s ispol'zovaniem avtomatizirovannyh sistem: Avtoref. diss. d. biol. n.*, 27 p. (Kiev, 1991).
12. Rohr U. D., Herold J. Melatonin deficiencies in women, *Maturitas.*, **1, 15, 41**, 85 (2002).
13. Tochikubo O., Ikeda A., Miyajima E., Ishii M. Effects of insufficient sleep on blood pressure monitored by a new multibiomedical recorder, *Hypertension*, **27**, 1318 (1996).
14. Borel A. L., Benhamou P. Y., Baguet J. P., et al. Short sleep duration is associated with a blood pressure nondipping pattern in type 1 diabetes: the DIAPASOM study, *Diabetes Care*, **32**, 1713 (2009).
15. Cappuccio F. P., Strangers S., Kandala N. B. et al. Gender-specific associations of short sleep duration with prevalent and incident hypertension: the Whitehall II Study, *Hypertension*, **50**, 693 (2007).
16. Vgontzas A. N., Liao D., Bixler E. O., Chrousos G. P., Vela-Bueno A. Insomnia with objective short sleep duration is associated with a high risk for hypertension, *Sleep*, **32**, 491 (2009).
17. Yaga K., Reiter R. J., Manchester L. C., Nieves H., Sun J. H., Chen L. D. Pineal sensitivity to pulsed static magnetic fields changes during the photoperiod, *Brain Res. Bull.*, **30**, 153 (1993).

УДК 612.821

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЭГ-ПОКАЗАТЕЛЕЙ И УРОВНЯ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОЛЬНОГО ВНИМАНИЯ У ДЕТЕЙ 5–9 ЛЕТ

Эйсмонт Е. В., Кайда А. И., Бакунова А. В.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: evgenija.eismont@mail.ru*

Исследовали взаимосвязи между ЭЭГ-показателями, зарегистрированными в состоянии спокойного бодрствования, и уровнем развития произвольного внимания у практически здоровых детей 5–9 лет. Внимание оценивали с помощью корректурной пробы Бурдона–Анфимова и go/no-go-теста. Полученные результаты свидетельствуют о том, что более высоким показателям произвольного внимания у детей данного возраста соответствуют большие значения амплитуды альфа-ритма и его поддиапазонов (альфа1-, альфа2- и альфа3-ритма), а также большие величины отношений амплитуд каждого из трех поддиапазонов альфа-ритма к амплитуде тета-ритма. При этом более развитому вниманию соответствуют меньшие значения амплитуды дельта-ритма и модальной частоты альфа3-ритма ЭЭГ.

Ключевые слова: произвольное внимание, ЭЭГ, альфа-ритм, дети.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время когнитивные расстройства у детей представляют одну из наиболее актуальных проблем. Так, в мире по данным Всемирной организации здравоохранения, грубые нарушения умственного развития имеют 15 % детей. Нарушения когнитивных функций встречается не менее чем у 20 % детей и подростков [1, 2]. В связи с наличием данных проблем все более актуальными становятся вопросы, связанные с диагностикой уровня развития когнитивных функций, различных умственных нарушений у детей и подростков, а также построение коррекционных мероприятий, направленных на устранение каких-либо отклонений в развитии.

В изучении мозговых механизмов высших психических функций, а также в объективной диагностике состояния когнитивной сферы человека важную роль играют методы оценки биоэлектрической активности мозга [3]. В настоящее время имеется большое количество работ, посвященных исследованию взаимосвязей спектральных характеристик ЭЭГ и уровня развития внимания [4–7]. Однако следует отметить, что многие подобные исследования проводились с участием взрослых испытуемых и подростков. В отношении детей более раннего возраста настоящие вопросы требуют дополнительных исследований.

Цель настоящей работы – установление взаимосвязей ЭЭГ-показателей и уровня развития произвольного внимания у детей 5–9 лет.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследовании приняли участие 27 практически здоровых детей 5–9 лет (21 мальчик и 6 девочек). Поскольку испытуемые не достигли пубертатного периода, то в дальнейшем показатели ЭЭГ и психологического тестирования рассматриваются для объединенной группы мальчиков и девочек. Регистрация и анализ ЭЭГ осуществлялись по общепринятой методике с помощью компьютерного телеметрического электроэнцефалографа («Гредекс», Украина). В качестве рабочей программы использовалась «EEG Mapping 3» (программист Е. Н. Зинченко). ЭЭГ-потенциалы отводили монополярно от локусов Fp1, Fp2, F3, F4, F7, F8, C3, C4, T3, T4, T5, T6, P3, P4, O1, O2 в соответствии с международной системой «10-20». В качестве референтного электрода в каждом случае использовали все электроды, кроме активного, объединенные вместе. Нейтральный («заземляющий») электрод располагали в локусе Cz. Частоты среза фильтров высоких и низких частот составляли соответственно 1,5 и 35 Гц, частота оцифровки ЭЭГ-сигналов – 250 с⁻¹.

У детей регистрировали ЭЭГ при закрытых и открытых глазах в состоянии двигательного покоя. Длительность каждой записи составляла 60–75 секунд. В составе ЭЭГ дифференцировались следующие диапазоны и поддиапазоны: дельта-ритм (1–4 Гц), тета-ритм (4–8 Гц), альфа-ритм (8–13 Гц), альфа1-ритм (8–9,5 Гц), альфа2-ритм (9,5–11 Гц), альфа3-ритм (11–13 Гц), бета1-ритм (14–20 Гц) и бета2-ритм (21–30 Гц). Модальная частота поддиапазонов альфа-ритма определялась как среднее арифметическое значение частот в соответствующем поддиапазоне данного частотного компонента, имеющее максимальную амплитуду в 20–25 отрезках записи длительностью 2,56 с. Рассчитывались также отношения амплитуд следующих диапазонов и поддиапазонов: альфа- и тета-ритмов, бета1- и тета-ритмов, а также бета2- и тета-ритмов.

Для определения показателей «продуктивность внимания» и «точность внимания» применяли корректурную пробу Бурдона–Анфимова [8, 9]. Дети получали задание в течение пяти минут зачеркивать буквы «К» и «Р», размещенные в случайном порядке среди других букв алфавита. Данные показатели рассчитывались следующим образом: «продуктивность внимания» – количество просмотренных знаков за пять минут; «точность внимания» – отношение всех правильно зачеркнутых знаков к количеству знаков, которые необходимо зачеркнуть, выраженное в процентах.

Участники исследования также выполняли go/no-go-тест. Испытуемым предъявляли пары (30 пар) слуховых стимулов разной тональности (высокая-высокая, высокая-низкая, низкая-низкая, низкая-высокая) с интервалами по 2 с внутри пары и по 4 с между парами. Длительность низкого и высокого сигналов составляла 200 мс. Частота низкого тона составляла 400 Гц, высокого – 1000 Гц. Пары тонов предъявлялись в случайном порядке с одинаковой вероятностью (приближающейся к 50 %) появления как низкого, так и высокого тона. Задача испытуемых заключалась в том, чтобы максимально быстро нажать на кнопку рукой в ответ на предъявление второго стимула пары, состоящей из двух стимулов одинаковой частоты, высокой или низкой, и не реагировать на пары сигналов, имеющих разную тональность. В результате проведения go/no-go-теста для каждого

испытуемого определяли среднее время реакции (мс), количество ошибок пропуска значимых стимулов, когда испытуемый не нажимал на кнопку при предъявлении пар стимулов, требующих нажатия и количество ошибочных нажатий, когда испытуемый нажимал на кнопку в случае предъявления стимулов разной тональности.

Данные электрофизиологического исследования и показатели психологических тестов количественно обрабатывались посредством стандартных методов вариационной статистики. Для расчета корреляций использовали коэффициент корреляции Спирмена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате корреляционного анализа были получены следующие данные.

Были выявлены положительные связи между возрастом детей, выраженным в месяцах, и величинами отношений амплитуды альфа-ритма к амплитуде тета-ритма (в отведениях Fp1, Fp2, C3, T6, P3, P4, O1; $0,36 \leq r \leq 0,40$; $0,03 \leq p \leq 0,048$), а также отношений амплитуды бета1-ритма к амплитуде тета-ритма (в F3, P3, P4; $0,37 \leq r \leq 0,54$; $0,002 \leq p \leq 0,043$) в ЭЭГ, зарегистрированной при закрытых глазах. Обратные зависимости были установлены между значениями возраста и величинами амплитуд дельта-ритма (в отведениях Fp2, F4, F7, F8, T3, T4, T5, T6, P3, O1, O2; $-0,37 \leq r \leq -0,56$; $0,001 \leq p \leq 0,04$) и тета-ритма (в отведениях Fp1, Fp2, F7, F8, T4, T6, P3, O2; $-0,36 \leq r \leq -0,58$; $0,0008 \leq p \leq 0,049$) ЭЭГ при открытых глазах.

Для продуктивности внимания, определяемой с помощью корректурной пробы Бурдона–Анфимова, была установлена положительная корреляционная связь со значениями отношения амплитуд альфа3-ритма и тета-ритма в ЭЭГ, зарегистрированной при закрытых глазах (рис. 1) и отрицательная корреляционная связь с величиной амплитуды дельта-ритма ЭЭГ, зарегистрированной при закрытых глазах (в отведениях F3, F4, F7, T3, T4, C4; $-0,38 \leq r \leq -0,56$; $0,003 \leq p \leq 0,048$) и открытых глазах (F3, F7, F8, T3, T6, O1, O2; $-0,43 \leq r \leq -0,67$; $0,0001 \leq p \leq 0,03$). Положительная связь была выявлена между значениями продуктивности внимания и возрастом детей ($r = 0,82$, $p = 0,0000001$). Кроме того, чем выше были показатели продуктивности внимания, тем ниже были значения модальной частоты альфа3-ритма ЭЭГ, зарегистрированной при закрытых глазах (в отведениях Fp2, C4, P4, O1 и O2; $-0,41 \leq r \leq -0,47$; $0,01 \leq p \leq 0,03$)

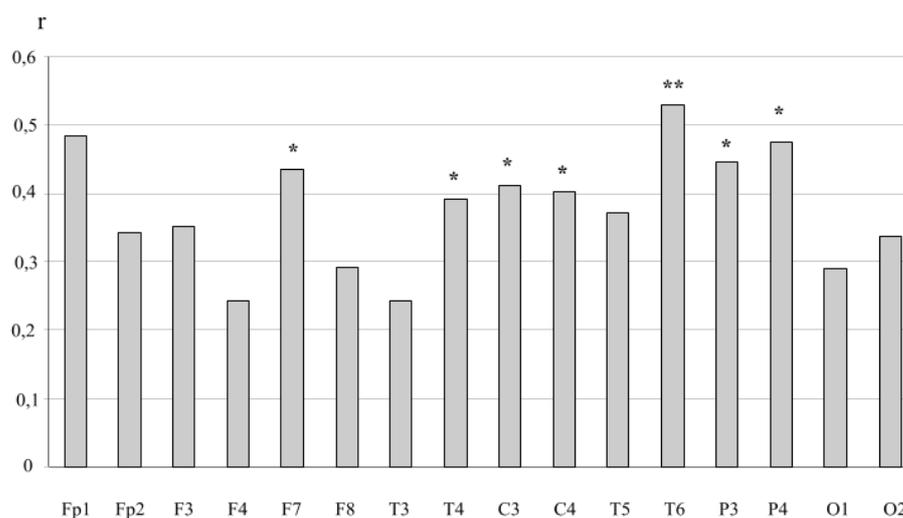


Рис. 1. Значения коэффициентов корреляции (r) показателей продуктивности внимания, определяемых с помощью корректурной пробы Бурдона–Анфимова, с величиной отношения амплитуд альфа3- и тета-ритмов ЭЭГ, зарегистрированной при закрытых глазах. По оси абсцисс – локусы отведения электроэнцефалограммы. Звездочками отмечены случаи значимости корреляционной зависимости: * – $P < 0,05$ и ** – $P < 0,01$.

Преобладание медленной ритмики дельта-диапазона в основном рассматривается как свидетельство снижения тонуса коры, замедления течения нервных процессов [9, 10], что согласуется с представлениями о связи медленных ритмов с процессами охранительного торможения [11]. Подавление медленноволновой активности рассматривается рядом исследователей как один из наиболее характерных признаков повышения функциональной активности мозга [12–14]. Известно, что дельта-ритм является преобладающей формой активности в младенческом возрасте и по мере взросления его представленность в ЭЭГ должна снижаться, уступая место более высокочастотным колебаниям [15].

Значения точности внимания, определяемые с помощью того же теста, имели положительные корреляционные связи с величиной амплитуды тета-ритма в ЭЭГ при закрытых глазах (в F3, F4, F8, T5, T6, P4, O1, O2; $0,40 \leq r \leq 0,59$; $0,001 \leq p \leq 0,038$) и открытых глазах (в F3, F4, T5, T6, P3, P4, O1; $0,42 \leq r \leq 0,66$; $0,0002 \leq p \leq 0,03$) и с величиной амплитуды альфа-ритма ЭЭГ при закрытых глазах (рис. 2), а также отрицательные связи с величиной отношения амплитуд бета1- и тета-ритмов в ЭЭГ при закрытых глазах (в F3, F4, F7, T3, T4, C4; $-0,40 \leq r \leq -0,53$; $0,004 \leq p \leq 0,038$).

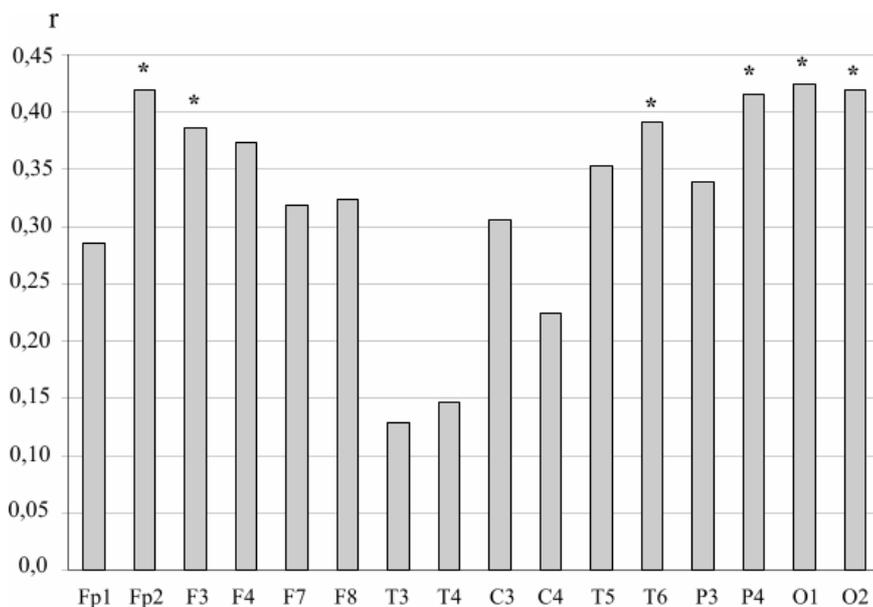


Рис. 2. Значения коэффициентов корреляции (r) показателей точности внимания, определяемых с помощью корректурной пробы Бурдона–Анфимова, с величиной амплитуды альфа-ритма ЭЭГ, зарегистрированной при закрытых глазах. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

Известно, что ритмические колебания тета-диапазона связаны с осуществлением когнитивных процессов – селективным фокусированием внимания, ассоциативным обучением, кратковременной памятью, извлечением следов памяти, эмоциональным реагированием [16–19]. При эмоциональном напряжении и умственной активности в ЭЭГ может появляться и усиливаться тета-ритм. У человека выраженность тета-ритма в ЭЭГ зависит от возраста, фона основной активности, степени умственного напряжения [12]. Появление в ЭЭГ вспышки тета-активности свидетельствует о заинтересованности субъекта в воспринимаемой информации [3]. Считают, что мощность бета-активности связана с интенсивностью когнитивных процессов, в частности с процессами обработки стимулов во фронтальных зонах коры. По данным различных исследователей, увеличение бета-ритма происходит в ситуации, связанной с предъявлением значимого стимула [20, 21]. Однако электроэнцефалографическая реакция на новые стимулы у детей представлена усилением выраженности медленных волн тета-диапазона и альфа-колебаний, что отличает ее от зрелого электроэнцефалографического компонента ориентировочной реакции в виде блокады альфа-ритма [22].

Для показателей, получаемых в результате проведения go/no-go-теста, были установлены следующие связи с параметрами ЭЭГ. Так, число ошибок пропуска значимых стимулов имело отрицательную корреляционную связь с показателями ЭЭГ при открытых глазах, а именно, с величинами амплитуды альфа3-ритма (рис. 3) и отношений амплитуд альфа2- и тета-ритмов (в Fp2, F4, F7, T3, C3, C4, T5;

$-0,54 \leq r \leq -0,74$; $0,021 \leq p \leq 0,048$). Т. е. недостаточная концентрация внимания у детей при выполнении go/no-go-пробы проявлялась в сниженных амплитудах высокочастотного поддиапазона альфа-ритма и отношений амплитуд альфа2- и тета-ритмов.

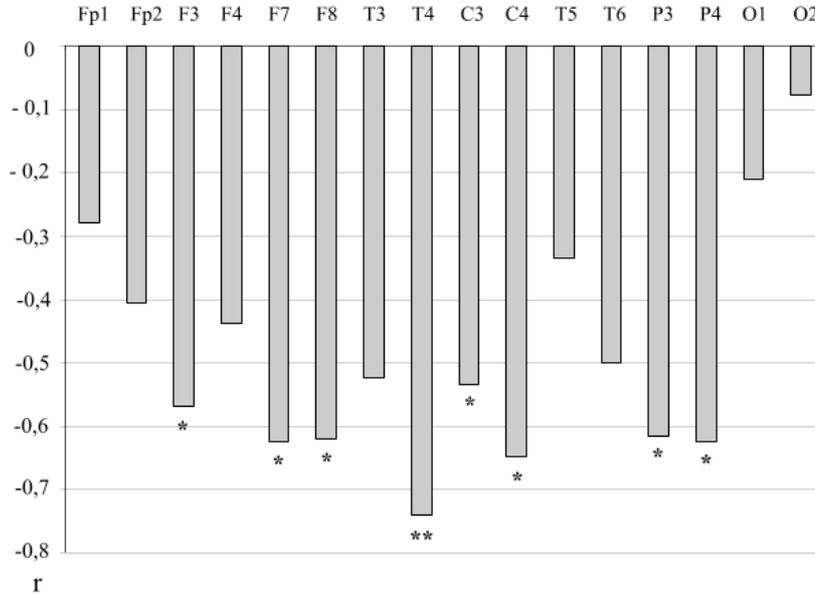


Рис. 3. Значения коэффициентов корреляции (r) количества ошибок пропусков значимых стимулов при выполнении go/no-go-теста с величиной амплитуды альфа3-ритма ЭЭГ, зарегистрированной при открытых глазах. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

Многочисленные отрицательные связи были выявлены между количеством ошибочных нажатий и показателями ЭЭГ, зарегистрированными при закрытых глазах, а именно величинами амплитуд альфа1-ритма (в Fp1, Fp2, F3, F4, F7, T3, C3, C4; $-0,56 \leq r \leq -0,74$; $0,008 \leq p \leq 0,037$), альфа2-ритма (в Fp1, F3, F4, T4, C3, C4, T6, P3; $-0,53 \leq r \leq -0,77$; $0,002 \leq p \leq 0,048$), отношений амплитуд альфа1- и тета-ритмов (рис. 4) и альфа2- и тета-ритмов (F3, F4, F7, T4, C3, C4, T6; $-0,54 \leq r \leq -0,68$; $0,008 \leq p \leq 0,045$).

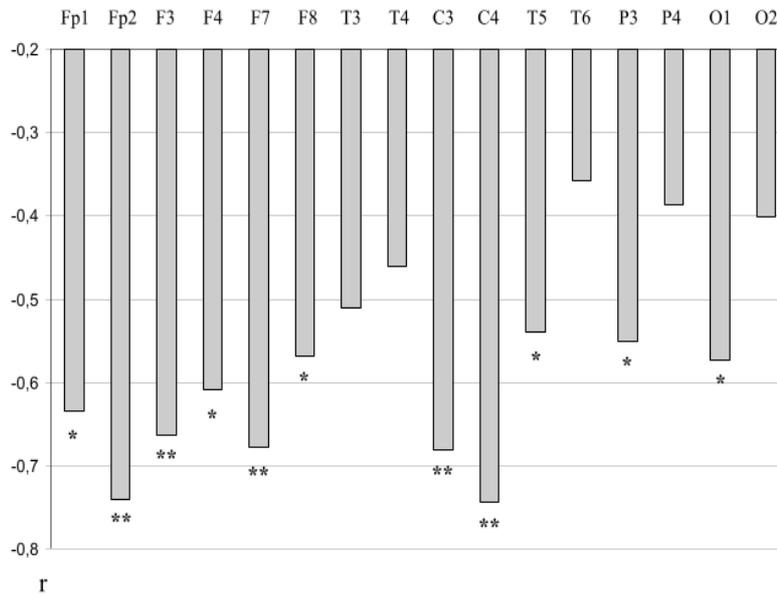


Рис. 4. Значения коэффициентов корреляции (r) количества ошибочных нажатий при выполнении go/no-go-теста с величиной отношения амплитуд альфа1- и тета-ритмов ЭЭГ, зарегистрированной при закрытых глазах. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

Показатель ошибочных нажатий при выполнении go/no-go-теста отражает уровень импульсивности испытуемого и способность к самоконтролю, т. е. чем выше уровень импульсивности и ниже самоконтроль, тем больше число ошибочных нажатий при выполнении данного теста.

В настоящем исследовании также было установлено, что число ошибочных нажатий имело положительную корреляционную связь с величиной модальной частоты альфа3-ритма ЭЭГ, зарегистрированной при закрытых глазах (в отведениях Fp2, C3, C4, T5, O1 и O2; $0,54 \leq r \leq 0,71$; $0,005 \leq p \leq 0,044$).

Обратные зависимости выявлены между количеством ошибочных нажатий и показателями ЭЭГ, зарегистрированными при открытых глазах, а именно, величинами отношений амплитуд альфа1- и тета-ритмов (рис. 5.) и альфа2- и тета-ритмов (в Fp1, Fp2, F4, T4, C3, C4, T6, P4; $-0,56 \leq r \leq -0,76$; $0,001 \leq p \leq 0,037$).

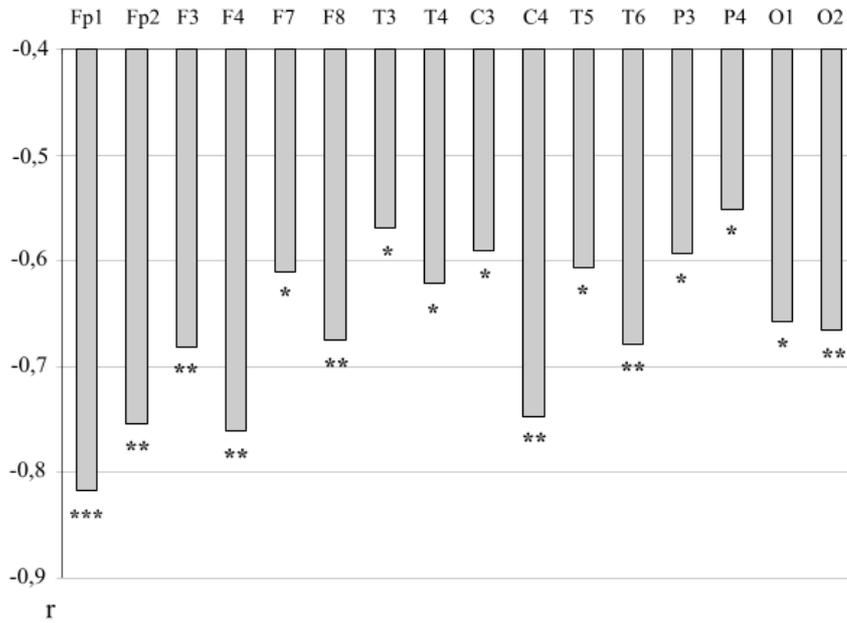


Рис. 5. Значения коэффициентов корреляции (r) количества ошибочных нажатий при выполнении go/no-go-теста с величиной отношения амплитуд альфа1- и тета-ритмов ЭЭГ, зарегистрированной при открытых глазах. По оси абсцисс – локусы отведения электроэнцефалограммы. Звездочками отмечены случаи значимости корреляционной зависимости: * – $P < 0,05$ и ** – $P < 0,01$, *** – $P < 0,001$.

Проанализировав результаты настоящего исследования, можно сделать вывод, что уровень развития произвольного внимания у детей 5–9 лет наиболее тесно коррелирует со значениями амплитуды альфа-ритма и его поддиапазонов, а также отношений амплитуд поддиапазонов альфа-ритма к амплитуде тета-ритма ЭЭГ: более высоким показателям произвольного внимания соответствуют большие значения амплитуды альфа-ритма, альфа1-, альфа2- и альфа3-ритма, а также большие величины отношений амплитуд каждого из трех поддиапазонов альфа-ритма к амплитуде тета-ритма. При этом более развитому вниманию соответствуют меньшие значения амплитуды дельта-ритма и модальной частоты альфа3-ритма ЭЭГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Уровень развития когнитивных функций у детей 5–9 лет объективно отражается в спектральных характеристиках ЭЭГ. Показатели произвольного внимания наиболее тесно коррелируют с параметрами альфа-ритма и его поддиапазонов, а также отношений амплитуд поддиапазонов альфа-ритма к амплитуде тета-ритма ЭЭГ.

2. Более высоким значениям амплитуды альфа-ритма ЭЭГ детей 5–9 лет соответствуют более высокие значения точности внимания, определяемой с помощью корректурной пробы Бурдона–Анфимова; низкие значения амплитуд альфа1- и альфа2-ритмов являются ЭЭГ-коррелятами ошибочных нажатий при выполнении go/no-go-теста, а величина амплитуды альфа3-ритма отрицательно коррелирует с количеством пропусков значимых стимулов при выполнении go/no-go-теста.
3. В сниженных значениях отношений амплитуд альфа1- и тета-ритмов и альфа2- и тета-ритмов ЭЭГ у детей 5–9 лет отражается повышенное количество ошибочных нажатий при выполнении go/no-go-теста, а высокие значения отношений амплитуд альфа3- и тета-ритмов являются ЭЭГ-коррелятами высоких показателей продуктивности внимания, определяемой с помощью корректурной пробы Бурдона–Анфимова.

Работа выполнена при поддержке гранта Республики Крым молодым ученым Крыма в 2015 году.

Список литературы

1. Антропов Ю. Ф. Особенности клинических проявлений психосоматических расстройств у детей и подростков / Ю. Ф. Антропов // Педиатрия. – 1996. – № 1. – С. 106–107.
2. Пизова Н. В. Когнитивные нарушения в детском возрасте / Н. В. Пизова // Педиатрия. – 2011. – № 4.
3. Кропотов Ю. Д. Количественная ЭЭГ, когнитивные вызванные потенциалы мозга человека и нейротерапия / Кропотов Ю. Д. – Донецк: Издатель Заславский А. Ю., 2010. – 512 с.
4. Луцок Н. В. Связь характеристик ЭЭГ-потенциалов с уровнем развития показателей внимания у детей 12–13 лет / Н. В. Луцок, Е. В. Эйсмонт, В. Б. Павленко // Нейрофизиология / Neurophysiology. – 2006. – Т. 38, № 3. – С. 248–256.
5. Луцок Н. В. Электрофизиологический анализ развития внимания у детей с помощью биологической обратной связи по электроэнцефалограмме: автореф. дисс. на соискание научной степени канд. биол. наук : спец. 03.00.13 «Физиология человека и животных» / Н. В. Луцок. – Симферополь, 2007. – 20 с.
6. Любар Д. Ф. Биоуправление, дефицит внимания и гиперактивность / Д. Ф. Любар // Биоуправление – 3: теория и практика. Новосибирск: ИМБК СО РАМН, 1998. – С. 142–162.
7. Barry R. J. A review of electrophysiology in attention-deficit/hyperactivity disorder: I. Qualitative and quantitative electroencephalography / R. J. Barry, A. R. Clarke, S. J. Johnstone // Clin. Neurophysiology. – 2003. – Vol. 114, № 2. – P. 171–183.
8. Рогов Е. И. Настольная книга практического психолога в образовании / Е. И. Рогов. – М.: ВЛАДОС, 1995.
9. Умрюхин Е. А. Индивидуальные особенности достижения результатов целенаправленной деятельности и спектральные характеристики ЭЭГ студентов в предэкзаменационной ситуации / Е. А. Умрюхин, Т. Д. Джебраилова, И. И. Коробейникова // Психологический журнал. – 2005. – Т. 26, № 4. – С. 57–65.
10. Русалов И. М. Биологические основы индивидуально-психических различий / И. М. Русалов – М.: Наука, 1979. – 350 с.
11. Ройтбак А. И. К вопросу о природе коркового торможения // Механизмы деятельности головного мозга / А. И. Ройтбак. – Тбилиси, 1975. – С. 248–364.
12. Гусельников В. И. Электрофизиология головного мозга / Гусельников В. И. – М.: Высшая школа, 1976. – 423 с.
13. Русинов В. С. Биопотенциалы мозга человека: Математический анализ / В. С. Русинов, О. М. Гриндель, Г. Н. Болдырева, Е. М. Вакар. – М.: Медицина, 1987. – 285 с.

14. Русинов В. С. Функциональное значение процессов головного мозга / В. С. Русинов. – М.: Наука, 1977. – 420 с.
15. Фарбер Д. А. Электроэнцефалограмма детей и подростков / Д. А. Фарбер, В. В. Алферова. – М.: Педагогика, 1972. – 216 с.
16. Basar E. The selectively distributed theta-system: Function / E. Basar, M. Schurman, O. Sakowitz // *Int. J. Psychophysiol.* – 2001. – V. 39, № 2-3. – P. 197–103.
17. Basar-Eroglu C. Even-related theta oscillations: An integrative and comparative approach in the human and animal brain / C. Basar-Eroglu, T. Demiralp // *Int. J. Psychophysiol.* – 2001. – V. 39, № 2-3. – P. 167–172.
18. Klimesch W. Episodic and semantic memory: An analysis in the EEG theta and alpha band / W. Klimesch, H. Schimke, J. Schwaiger // *EEG and Clin. Neurophysiol.* – 1994. – V. 91. – P. 428–434.
19. Test-retest consistency of the ERD/ERS of the 4-6, 6-8, 8-10 and 10-12 Hz frequency bands during a memory task / C. Krause, L. Sillanmaki, A. Haggqvist [et al.] // *Clin. Neurophys.* – 2001. – V. 112. – P. 750–756.
20. Gomez C. M. Frequency analysis of the EEG during spatial selective attention / C. M. Gomez, M. Vazquez, E. Vaquero // *Int. J. Neurosci.* – 1998. – V. 95, № 1–2. – P. 17–32.
21. On the human sensorimotor-cortex beta rhythm: Sources and modeling / O. Jensen, P. Goel, N. Kopell [et al.] // *NeuroImage.* – 2005. – V. 26, № 2. – P.347–355.
22. Дубровинская Н. В. Нейрофизиологические механизмы внимания. / Дубровинская Н. В. – Л., 1985. – 144 с.

THE RELATIONSHIP BETWEEN THE EEG INDICES AND LEVELS OF DEVELOPMENT OF VOLUNTARY ATTENTION IN THE CHILDREN AGED 5-9

Eismont E. V.¹, Kaida A. I., Bakunova A. V.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: evgenija.eismont@mail.ru*

The study involved 27 practically healthy children aged 5–9 years. The EEG (16 channels) was recorded during the eyes-closed and eyes-open resting conditions. The level of voluntary attention development was evaluated with the Bourdon-Anfimova “proofreading test” and go/no-go test. The obtained results suggest that the level of voluntary attention development in the children of the studied age is objectively reflected in the spectral characteristics of their EEG. The voluntary attention scores most closely correlated with the amplitude values of alpha rhythm and its sub-bands and also with the amplitude ratios of alpha sub-bands to theta rhythms. The higher values of alpha rhythm amplitude were accompanied by the higher scores in attention accuracy measured by the Bourdon-Anfimova “proofreading test”. The fewer accidental pressing occasions during the go/no-go test were characteristic for the children showing higher amplitudes of alpha1- and alpha2-rhythms. The alpha3 amplitude was negatively correlated with the number of missed ‘go’ responses during go/no-go test.

The number of the “false alarm” errors negatively correlated with the amplitude ratios of alpha1 to theta and alpha2 to theta rhythms. The amplitude ratios of alpha3- to theta rhythms positively correlated with the overall attention performance. In addition, there was found that the lower values of delta-rhythm amplitude and alpha3 band modal frequency matched the more developed attention.

Keywords: voluntary attention, EEG, alpha rhythm, children.

References

1. Antropov Yu. F. Osobennosti klinicheskikh proyavlenij psihosomaticheskikh rasstrojstv u detej i podrostkov, *Pediatrics*, **1**, 106 (1996).
2. Pizova N. V. Kognitivnye narusheniya v detskom vozraste, *Pediatrics*, **4** (2011).
3. Kropotov Yu. D. Kolichestvennaya EHEHG, kognitivnye vyzvannye potentsialy mozga cheloveka i nejroterapiya, 512 s. (Doneck: Izdatel' Zaslavskij A.YU., 2010).
4. Lucyuk N. V., Eismont E. V., Pavlenko V. B. Svyaz' harakteristik EEG-potencialov s urovnem razvitiya pokazatelej vnimaniya u detej 12–13 let // *Nejrofiziologiya / Neurophysiology*, **38, 3**, 248 (2006).
5. Lucyuk N. V. Elektrofiziolgicheskij analiz razvitiya vnimaniya u detej s pomoshch'yu biolo-gicheskoy obratnoj svyazi po ehlektrohncefalogramme: avtoref. diss. na soiskanie nauchnoj stepeni kand. biol. nauk : spec. 03.00.13 «Fiziologiya cheloveka i zhivotnyh», 20 s. (Simferopol', 2007).
6. Lyubar D. F. Bioupravlenie, deficit vnimaniya i giperaktivnost', *Bioupravlenie - 3: teoriya i praktika.*– 142 (Novosibirsk: IMBK SO RAMN, 1998)
7. Barry R. J., Clarke A. R., Johnstone S. J. A review of electrophysiology in attention-deficit/hyperactivity disorder: I. Qualitative and quantitative electroencephalography, *Clin. Neurophysiology*, **114, 2**, 171 (2003).
8. Rogov E. I. *Nastol'naya kniga prakticheskogo psihologa v obrazovanii*, (M.: VLADOS, 1995).
9. Umryuhin E. A., Dzhebrailova T. D., Korobejnikova I. I. Individual'nye osobennosti dostizheniya rezul'tatov celenapravlennoj deyatel'nosti i spektral'nye harakteristiki EEG studentov v predekhzamenacionnoj situacii, *Psihologicheskij zhurnal*, **26, 4**, 57 (2005).
10. Rusalov I. M. Biologicheskie osnovy individual'no-psihicheskikh razlichij, 350 s. (M. : Nauka, 1979).
11. Rojtbak A. I. K voprosu o prirode korkovogo tormozheniya, *Mekhanizmy deyatel'nosti golov-nogo mozga*, 248 (Tbilisi, 1975).
12. Gusel'nikov V. I. *Elektrofiziologiya golovnogogo mozga*, 423. (M.: Vysshaya shkola, 1976).
13. Rusinov V. S., Grindel' O. M., Boldyreva G. N., Vakar E. M. *Biopotencialy mozga cheloveka: Matematicheskij analiz*, 285 s. (M.: Medicina, 1987).
14. Rusinov V. S. *Funkcional'noe znachenie processov golovnogogo mozga*, 420. (M.: Nauka, 1977).
15. Farber D. A., Alferova V. V. *Elektrohncefalogramma detej i podrostkov*, 216 (M.: Pedagogika, 1972)
16. Basar E., Schurman M., Sakowitz O. The selectively distributed theta-system: Function, *Int. J. Psychophysiol*, **39, 2-3**, 197 (2001).
17. Basar-Eroglu C., Demiralp T. Even-related theta oscillations: An integrative and comparative approach in the human and animal brain, *Int. J. Psychophysiol*, **39, 2-3**, 167 (2001)
18. Klimesch W., Schimke H., Schwaiger J. Episodic and semantic memory: An analysis in the EEG theta and alpha band, *EEG and Clin. Neurophysiol*, **91**, 428 (1994).
19. Krause C., Sillanmaki L., Haggqvist A. [et al.] Test-retest consistency of the ERD/ERS of the 4-6, 6-8, 8-10 and 10-12 Hz frequency bands during a memory task, *Clin. Neurophys.*, **112**, 750–756 (2001).
20. Gomez C. M., Vazquez M., Vaquero E. Frequency analysis of the EEG during spatial selective attention, *Int. J. Neurosci*, **95, 1–2**, 17 (1998).
21. Jensen O., Goel P., Kopell N. [et al.] On the human sensorimotor-cortex beta rhythm: Sources and modeling, *NeuroImage*, **26, 2**, 347 (2005).
22. Dubrovinskaya N. V. *Nejrofiziologicheskie mekhanizmy vnimaniya*, 144 s. (L., 1985).

УДК 633/635:58

ЗАЩИТНО-СТИМУЛИРУЮЩАЯ НАНОКОМПОЗИЦИЯ СЕРЕБРА С ПРИЛИПАТЕЛЯМИ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ИНКРУСТАЦИИ СЕМЯН ПШЕНИЦЫ

Юркова И. Н., Омельченко А. В.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: nanosilver@rambler.ru*

В работе исследована возможность введения в нанокompозицию серебра стандартных прилипателей для инкрустации семян. Показано защитно-стимулирующее действие нанокompозиции серебра на рост и развитие растений пшеницы. При инкрустации семян увеличение массы сухого вещества корней и надземной части наблюдалось во всем интервале исследуемых концентраций и составляло 17,3–18,5 % и 9,7–14,0 % соответственно по сравнению с контролем. Полученные результаты коррелировали с уменьшением зараженности фитопатогенами.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, прилипатели, инкрустация, семена, пшеница.

ВВЕДЕНИЕ

В растениеводстве в настоящее время остро стоит проблема защиты культурных растений от грибковых, вирусных и бактериальных заболеваний. Мировые потери вследствие поражения сельскохозяйственных растений фитопатогенными микроорганизмами составляют около 20 %. Более 80 % фитопатогенов составляют грибы. Это наносит значительный экономический ущерб сельскому хозяйству. Вследствие заражения больших территорий посевов в зерне накапливаются токсины, опасные для здоровья людей и животных. В связи с постоянным изменением климатических условий проблема защиты растений становится еще острее [1–4].

В настоящее время на мировом рынке господствуют химические средства защиты растений, а сельскохозяйственные площади, обрабатываемые ими все возрастают [5]. Это наносит непоправимый вред окружающей среде. Биологические препараты от общего объема средств защиты растений занимают лишь несколько процентов из-за узкой специфичности и больших потерь. Поэтому замена химических методов защиты растений новыми безопасными препаратами, обладающими широким спектром защитно-стимулирующего действия, является актуальным.

Решить эту проблему возможно с помощью комплексных препаратов, содержащих наночастицы биогенных металлов [6–9]. К металлам, обладающим биологической активностью, можно отнести серебро. В отличие от ионных

биогенных металлов наночастицы обладают пролонгированным действием, малой токсичностью по сравнению с солями металлов и способны активировать физиологические и биохимические процессы растений [10–12]. Однако до настоящего времени в научной литературе существуют лишь отдельные данные, указывающие на стимуляцию наночастицами серебра физиолого-биохимических процессов, протекающих в растениях [13–15].

Наиболее перспективным способом обработки семян является инкрустация, при которой поверхность семян обрабатывают смесью фунгицидов или стимуляторов роста с пленкообразующими веществами. В отличие от традиционного протравливания это значительно повышает эффективность защиты всходов от вредителей и болезней, а также уменьшает негативное воздействие на людей и окружающую среду. В качестве пленкообразователя обычно применяют 2 % водный раствор NaКМЦ и 5 % водный раствор ПВС [16].

Целью настоящей работы было исследование наноконпозиции серебра с прилипателями в качестве защитно-стимулирующего средства для обработки семян пшеницы методом инкрустации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами для проведения исследований служили семена озимой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Подолька, поверхностно-активные вещества (прилипатели) Прилипач (синтетическое поверхностно-активное вещество этоксилат изодецилового спирта) и Липосам (комплекс экзополимеров полезных микроорганизмов) в концентрации 25 мг/л и водорастворимая нанобиоконпозиция серебра. Водорастворимую нанобиоконпозицию серебра получали методом «зеленой нанохимии» в матрице полисахарида альгината, восстанавливающего ионы серебра и стабилизирующего наночастицы [17]. Альгинат натрия не только позволяет получать водорастворимую конпозицию наночастиц серебра, длительно сохраняющую свою стабильность, но и обладает широким спектром биологической активности [18].

Основным критерием оценки качества конпозиции было отсутствие коагуляции наночастиц серебра. Устойчивость наночастиц контролировали методом оптической спектроскопии. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-46.

Для определения биостимулирующего влияния нанобиосеребра семена обрабатывали методом инкрустации наноконпозицией с прилипателями Липосам и Прилипач. Концентрация наносеребра составляла 25,0; 50,0; 100,0; 150,0 и 200,0 мг/л. Затем семена высушивали и выращивали в течение 7 суток в водной культуре на питательной среде Кнопа. Контролем служили семена без обработки нанобиосеребром. Биомассу проростков корней и надземной части измеряли гравиметрическим методом на 7 сутки, фиксируя растительный материал в течение 5 мин при 110 °С и доводя его до постоянной массы при 60 °С. Определение зараженности семян фитопатогенами проводили по ГОСТу 12044-93 [19].

Эксперименты проводили в 3-кратной биологической и 6-7 кратной аналитической повторностях. Статистическую обработку полученных результатов

проводили по Г. Ф. Лакину [20], в таблицах и на рисунках представлены средние арифметические значения и их стандартные ошибки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для усиления адгезии защитно-стимулирующих препаратов растений целесообразно использовать поверхностно-активные вещества – прилипатели, которые обеспечивают большую площадь контакта с растением и уменьшают поверхностное натяжение используемого раствора. Однако введение дополнительных компонентов в композицию, содержащую наночастицы, может приводить к снижению их агрегативной устойчивости.

Исследование оптических свойств нанокomпозиции серебра с прилипателями Липосам и Прилипач в течение 3 месяцев показало отсутствие в их спектрах поглощения значительных изменений (рис. 1).

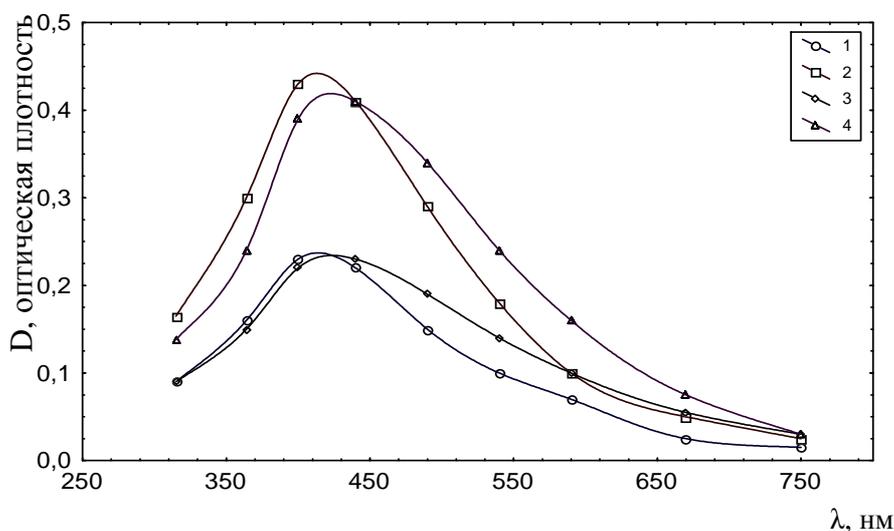


Рис. 1. Спектры оптического поглощения нанокomпозитов серебра с прилипателями Липосам (2,4) и Прилипач (1,3) в зависимости от времени экспозиции: 1,2 – через 1 час; 3,4 – через 3 месяца.

Широкие оптические полосы в спектре поглощения с максимумом поглощения 420-440 нм характерны для металлического состояния, а полосы с $\lambda_{\text{макс}} > 450$ нм соответствуют агрегатам малых частиц, имеющих диаметр $d=10-20$ нм [21]. Высокая стабильность наночастиц серебра объясняется тем, что молекулы альгината натрия сорбируясь на частицах, образуют вокруг оболочку, препятствующую агрегации.

Нанокomпозиции с прилипателями обладают хорошей адгезией к различным растениям. Однако более целесообразно в предлагаемой композиции использовать в качестве поверхностно-активного компонента Липосам, который является

природным биополимером. На рисунке 2 и 3 показаны листья с различным характером поверхности и семена пшеницы, обработанные прилипателем Липосам.



Рис. 2. Листья, обработанные нанокomпозицией серебра с прилипателем Липосам.



Рис. 3. Внешний вид семян пшеницы: а – семена без обработки, б – семена, обработанные нанокomпозицией серебра с прилипателем Липосам.

Эффект стимуляции ростовых процессов под действием наночастиц серебра осуществляется на ранних этапах онтогенеза, оказывая значительное влияние на систему антиоксидантной защиты растений [22, 23].

Результаты стимуляции накопления биомассы корней и надземной части проростков после обработки семян нанокomпозицией методом инкрустации с прилипателями Липосам и Прилипач были близки. При инкрустации семян увеличение массы сухого вещества корней и надземной части наблюдалось во всем интервале исследуемых концентраций. При этом максимальный эффект оказывало наносеребро в концентрации 150,0–200,0 мг/л (табл. 1 и 2).

Полученные результаты хорошо коррелировали с уменьшением зараженности фитопатогенами. Как видно из приведенных таблице 1 и 2 результатов, при концентрации наносеребра 200,0 мг/л заражение полностью отсутствовало.

Таблица 1
Влияние инкрустации семян нанокomпозицией серебра с прилипателем Липосам на накопление биомассы 7-дневных проростков пшеницы и зараженность фитопатогенами ($\bar{x} \pm S \bar{x}$)

Вариант опыта	Масса сухого вещества				Зараженность фитопатогенами, %
	корни, мг	надземная часть, мг	корни, %	надземная часть, %	
Контроль	81±2	237±4	100,0	100,0	26,0
Наносеребро 25,0 мг/л	83±3	241±4	102,5	101,7	24,3
Наносеребро 50,0 мг/л	86±3	249±5	106,2	105,1	10,2
Наносеребро 100,0 мг/л	93±2	261±5	114,8	110,1	5,1
Наносеребро 150,0 мг/л	95±3	260±5	117,3	109,7	0,2
Наносеребро 200,0 мг/л	96±4	270±6	114,1	114,0	0

Таблица 2
Влияние инкрустации семян нанокomпозицией серебра с прилипателем Прилипач на накопление биомассы 7-дневных проростков пшеницы и зараженность фитопатогенами ($\bar{x} \pm S \bar{x}$)

Вариант опыта	Масса сухого вещества				Зараженность фитопатогенами, %
	корни, мг	надземная часть, мг	корни, %	надземная часть, %	
Контроль	81±2	237±4	100,0	100,0	26,2
Наносеребро 25,0 мг/л	79±2	240±4	97,5	101,3	23,4
Наносеребро 50,0 мг/л	85±3	245±5	104,9	103,3	12,1
Наносеребро 100,0 мг/л	89±2	251±5	109,9	105,9	6,3
Наносеребро 150,0 мг/л	95±3	260±5	118,5	109,8	1,1
Наносеребро 200,0 мг/л	95±4	268±6	117,3	113,1	0

Более высокий стимулирующий эффект исследуемые наноконпозиции оказывали на прирост массы сухого вещества корней по сравнению с надземной частью. Увеличение биомассы корней составляло 17,3–18,5 % по сравнению с контролем ($p < 0,01$). Максимальное увеличение накопления биомассы надземной части соответствовало 9,7–14,0 % ($p < 0,05$). При замачивании семян пшеницы в наноконпозиции, содержащей серебро, в течение 4 часов максимальный прирост биомассы корней составлял лишь 11,8 %, а надземной части – 5,7 % [15].

Таким образом, наноконпозиция на основе серебра с прилипателями может быть использована в качестве экологически безопасного защитно-стимулирующего препарата нового поколения для обработки растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые исследовано защитно-стимулирующее действие инкрустации семян пшеницы наноконпозицией на основе серебра с прилипателями.
2. Показано, что наиболее оптимальной является концентрация наносеребра 150,0–200,0 мг/л. При этом прирост биомассы сухого вещества корней составлял 17,3–18,5 %, а надземной части – 9,7–14,0 % по сравнению с контролем.
3. Увеличение биомассы коррелировало с уменьшением зараженности фитопатогенами.

Список литературы

1. Швартау В. В. Современная защита семян озимой пшеницы / В. В. Швартау // *Зерно*. – 2011. – № 9. – С. 98–102.
2. Левитин М. М. Защита растений от болезней при глобальном потеплении / М. М. Левитин // *Защита и карантин растений*. – 2012. – № 8. – С. 16–17.
3. Чулкина В. А. Экологические основы интегрированной защиты растений / В. А. Чулкина, Е. Ю. Торопова, Г. Я. Степцов. – М.: Колос, 2007. – 568 с.
4. Защита растений от болезней / В. А. Шкаликов, О. О. Белошапкина, Д. Д. Букреев и др. – М.: КолосС, 2010. – 404 с.
5. Санин С. С. Химическая защита пшеницы от болезней при интенсивном зернопроизводстве / С. С. Санин, А. А. Мотовилин, Л. Г. Корнева, Т. П. Жохова, Т. М. Полякова, Е. А. Акимова // *Защита и карантин растений*. – 2011. – № 8. – С. 3–10.
6. Федоренко В. Ф. Направления использования нанотехнологий и наноматериалов в АПК и задачи информационного обеспечения их развития / В. Ф. Федоренко, Д. С. Буклагин, И. Г. Голубев // *Нанотехнологии – производству*. – 2006. – С. 409–413.
7. Коваленко Л. В. Активация прорастания семян ультрадисперсными порошками железа / Л. В. Коваленко, Г. Э. Фолманис // *Достижения науки и техники АПК*. – 2001. – № 9. – С. 7–8.
8. Пролонгированное воздействие ультрадисперсных порошков металлов на семена злаковых культур / В. Н. Селиванов, Е. В. Зорин, Е. Н. Сидорова [и др.] // *Перспективные материалы*. – 2001. – № 4. – С. 66–69.
9. Разработка и проведение экспериментальной оценки эффективности применения в растениеводстве новых видов удобрений, полученных с использованием нанотехнологий / Н. П. Егоров, О. Д. Шафранов, Д. Н. Егоров [и др.] // *Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского*. – 2008, № 6. – С. 94–99.
10. Копейкин В. В. Водорастворимые наноконпозиции нуль-валентного металлического серебра с повышенной антимикробной активностью / Копейкин В. В. // *Доклады АН*. – 2001. – Т. 380, № 4. – С. 497–450.

11. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах / Егорова Е. М., Ревина А. А., Ростовщикова Т. Н., Киселева О. И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2001. – Т. 42, № 5. – С.332–337.
12. Пархоменко Н. А., Юркова И. Н., Рябушко В. И. Антибактериальное и противомикробное действие водорастворимой нанобиокомпозиции на основе серебра и морских биополимеров // Ученые записки Таврического национального университета имени В. И. Вернадского. Серия: «Биология, химия». – 2008. – Т. 21 (60), № 2. – С. 106–112.
13. Salama H. Effects of silver nanoparticles in some crop plants, Common bean bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and corn (*Zea mays* L.) / Salama H. // J. Biotechnology. – 2012. – V. 3, No. 10. – P. 190–197.
14. Юркова И. Н. Влияние наночастиц серебра на ростовые процессы пшеницы / И. Н. Юркова, А. В. Омельченко, И. А. Бугара // Вестник ВСГУТУ. – 2014. – № 1 (46). – С. 69–73.
15. Омельченко А. В. Стимулирующее действие наночастиц серебра на рост и развитие растений пшеницы / А. В. Омельченко, И. Н. Юркова, М. Н. Жижина // Ученые записки Таврического национального университета имени В. И. Вернадского. Серия: «Биология, химия». – 2014. – Т. 27 (66), № 1. – С. 127–135.
16. Кильмакаев Т. А. Методы предпосевной обработки семян / Т. А. Кильмакаев. – Успехи современной биологии. – 1991. – Т. 111. – Вып. 1. – С. 134–137.
17. Пат. 10539 Украина, МКИ7 А 61 К 33/38, А 61 К 31/715. Спосіб отримання водорозчинної бактерицидної композиції, що містить наночастки срібла / Юркова І. М., Естрела-Льопіс В. Р., Рябушко В. І., Рябушко Л. І. ; заявник та власник патенту Таврійський національний університет імені В. І. Вернадського. – № u2001128682 ; заявл. 13.05.05 ; опубл. 15.11.05. Бюл. № 11.
18. Физико-химические свойства, физиологическая активность и применение альгинатов и полисахаридов бурых водорослей / Ю. С. Хотимченко, В. В. Ковалев, О. В. Савченко [и др.] // Биология моря. – 2001. – Т. 22, № 3. – С. 151–162.
19. ГОСТ 12044-93. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения зараженности болезнями. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2011. – 57 с.
20. Лакин Г. Ф. Биометрия / Г. Ф. Лакин. – М.: Высш. шк., 1990. – 352 с.
21. Ершов Б. Г. Нуклеация серебра при восстановлении водородом в водных растворах, содержащих полифосфат: образование кластеров и наночастиц / Б. Г. Ершов, Е. В. Абхалимов // Колл. журн. – 2007. – Т. 69, № 5. – С. 620–625.
22. Labraba X. Effect of foliar applications of silver nitrate and ear removal on dioxide assimilation in wheat flag leaves during grainfilling / X. Labraba, J. L. Araus // Field Crops Res. – 1991. – Vol. 28. – P. 149–162.
23. Effect of nano silver and silver nitrate on seed yield of borage / M. Seif Sahandi, A. Sorooshzadeh, S. Rezaadeh, H. A. Naghdibadi // J. of Med. Plants Res. – 2011. – Vol. 5. – P. 171–175.

PROTECTIVE AND STIMULATING NANOCOMPOSITES OF SILVER WITH ADHESIVES AS A PROMISING TOOL FOR INCRUSTATION OF WHEAT SEEDS

Jurkova I. N., Omel'chenko A. V.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: nanosilver@rambler.ru*

The most promising method of seed treatment is incrustation, when the seed surface is treated with fungicides or growth stimulators together with film-forming substances. Unlike traditional dressing, this approach significantly increases the effectiveness of protection of seedlings from pests and diseases and also reduces negative impacts on humans and the environment.

The aim of this study was to investigate protective and stimulating nanocomposites of silver with adhesives as a promising tool for incrustation of wheat seeds.

The objects for the research were the seeds of winter wheat (*Triticum aestivum* L.), varieties Podolyanka, adhesives 'Prilipach' and 'Liposam' in a concentration of 25 mg/L, and a water-soluble silver nanobiocomposite. Stability of nanoparticles was determined by optical spectroscopy. The absorption spectra were recorded on a spectrophotometer SF-46. To determine the protective and stimulating effect of nanobiosilver on seeds they were treated via incrustation of silver nanobiocomposite with adhesives. Concentrations of nanosilver tested were 25.0; 50.0; 100.0; 150.0 and 200.0 mg/L. Biomass of seedling roots and aboveground parts was measured with gravimetric method after 7 days. Determination of seed infection by phytopathogens was carried out according to GOST 12044-93.

Study of optical properties of the silver nanocomposite with adhesives 'Prilipach' and 'Liposam' during 3 months showed the absence of significant changes in the absorption spectra. High stability of silver nanoparticles was provided by sodium alginate which prevents aggregation of nanoparticles.

Incrustation of seeds with silver nanocomposite and adhesives 'Liposam' and 'Prilipach' gave close results. The increase of dry matter biomass of roots and aerial parts was observed over the entire range of concentrations studied. The maximum effect was detected when concentration of nanosilver was 150.0-200.0 mg/L. The results correlated well with the decrease of phytopathogen infection. At a concentration of nanosilver 200.0 mg/L phytopathogen infection was completely absent in seeds.

Keywords: nanoparticles, silver, adhesive, incrustation, seed, wheat.

References

1. Shvartau V. V., Sovremennaja zashhita semjan ozimoy pshenicy, *Zerno*, **9**, 98 (2011).
2. Levitin M. M. Zashhita rastenij ot boleznej pri global'nom poteplenii, *Zashhita i karantin rastenij*, **8**, 16 (2012).
3. Chulkina V. A., Toropova E. Ju., Stepcov G. Ja. *Jekologicheskie osnovy integrirovanoj zashhity rastenij*, 568 p. (M.: Kolos, 2007).
4. Shkalikov V. A., Beloshapkina O. O., Bukreev D. D. *Zashhita rastenij ot boleznej*, 404 p. (M.: KolosS, 2010).
5. Sanin S. S., Motovilin A. A., Korneva L. G., Zhohova T. P., Poljakova T. M., Akimova E. A., Himicheskaja zashhita pshenicy ot boleznej pri intensivnom zernoproizvodstve, *Zashhita i karantin rastenij*, **8**, 3 (2011).
6. Fedorenko V. F., Buklagin D. S., Golubev I. G., Napravlenija ispol'zovanija nanotekhnologij i nanomaterialov v APK i zadachi informacionnogo obespechenija ih razvitija, *Nanotekhnologii – proizvodstvu*. (2006).
7. Kovalenko L. V., Folmanis G. Je., Aktivacija prorastanija semjan ul'tradispersnymi poroshkami zheleza, *Dostizhenija nauki i tehniki APK*, **9**, 7 (2001).
8. Selivanov V. N., Zorin E. V., Sidorova E. N., Prolongirovanoe vozdejstvie ul'tradispersnyh poroshkov metallov na semena zlakovyh kul'tur, *Perspektivnye materialy*, **4**, 66 (2001).
9. Egorov N. P., Shafranov O. D., Egorov D. N., Razrabotka i provedenie jeksperimental'noj ocenki jeffektivnosti primenenija v rastenievodstve novyh vidov udobrenij, poluchennyh s ispol'zovaniem nanotekhnologij, *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo*, **6**, 94 (2008).
10. Kopejkin V. V. Vodorastvorimye nanokompozity nul'-valentnogo metallichesko serebra s povyshennoj antimikrobnoj aktivnost'ju, *Doklady AN*, **380** (4), 497 (2001).

11. Egorova E. M., Revina A. A., Rostovshnikova T. N., Kiseleva O. I., Baktericidnye i kataliticheskie svojstva stabil'nyh metallicheskih nanochastic v obratnyh micellah, *Vestn. Mosk. un-ta. Ser.2. Himija*, **42** (5), 332 (2001).
12. Parhomenko N. A., Jurkova I. N., Rjabushko V. I., Antibakterial'noe i protivomikrobnoe dejstvie vodorastvorimoj nanobiokompozicii na osnove serebra i morskikh biopolimerov, *Uchenye zapiski Tavricheskogo nacional'nogo universiteta imeni V. I. Vernadskogo. Serija: «Biologija, himija»*, **21** (2), 106 (2008).
13. Salama H. Effects of silver nanoparticles in some crop plants, Common bean bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and corn (*Zea mays* L.), *J. Biotechnology*, **3** (10), 190 (2012).
14. Jurkova I. N., Omel'chenko A. V., Bugara I. A. Vlijanie nanochastic serebra na rostovye processy pshenicy, *Vestnik VSGUTU*. **1**(46), 69 (2014).
15. Omel'chenko A. V., Jurkova I. N., Zhizhina M. N., Stimulirujushhee dejstvie nanochastic serebra na rost i razvitie rastenij pshenicy, *Uchenye zapiski Tavricheskogo nacional'nogo universiteta imeni V. I. Vernadskogo. Serija: «Biologija, himija»*, **27** (1), 127 (2014).
16. Kil'makaev T. A. Metody predposevnoj obrabotki semjan, *Uspehi sovremennoj biologii*, **111** (1), 134 (1991).
17. Pat. 84626 MPK6 A 61 K 33/38, A 61 K 31/00. Sposib otrimannya vodorozchinnoï kompozitsii nanochastinok, yaka mistit' nanochastinki selenu / I. M. Yurkova, E. P. Panova, D. O. Panov, O. V. Omel'chenko : zayavnik i vlasnik Tavriys'kiy natsional'niy universitet; – № 201305453 ; zayavl. 26.04.13 ; opubl. 25.10.13. Byul. № 20.
18. Hotimchenko Ju. S., Kovalev V. V., Savchenko O. V., Fiziko-himicheskie svojstva, fiziologicheskaja aktivnost' i primenenie al'ginatov i polisaharidov buryh vodoroslej, *Biologija morja*, **22** (3), 151 (2001).
19. GOST 12044-93. Semena sel'skohozjajstvennyh kul'tur. Metody opredelenija zarazhennosti boleznyami (Minsk: Mezghosudarstvennyj sovet po standartizacii, metrologii i sertifikacii, 2011).
20. Lakin G. F. *Biometrija*, 352 p. (M.: Vyssh. Shk., 1990).
21. Ershov B. G., Abhalimov E. V., Nukleacija serebra pri vosstanovlenii vodorodom v vodnyh rastvorah, soderzhashhij polifosfat: obrazovanie klasterov i nanochastic, *Koll. zhurn*, **69** (5), 620 (2007).
22. Labraba X., Araus J. L., Effect of foliar applications of silver nitrate and ear removal on dioxide assimilation in wheat flag leaves during grainfilling, *Field Crops Res*, **28**, 149 (1991).
23. Seif Sahandi M., Sorooshzadeh A., Rezazadeh S., Naghdibadi H. A. Effect of nano silver and silver nitrate on seed yield of borage, *J. of Med. Plants Res*, **5**, 171 (2011).

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
«Биология, химия». Том 1 (67). 2015. № 4. С. 109–118.

УДК 621.375.8

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ ЛАЗЕР НА КРАСИТЕЛЯХ

Деулин Б. И.

*БОУ ОО СПО «Орловский технологический техникум», Орел, Россия
E-mail: boris1967or@qip.ru*

Твердотельные лазеры на красителях нашли самое широкое распространение в различных методах спектрального анализа. Проблеме улучшения их характеристик посвящено множество работ. В данной статье рассматривается вопрос автоматизации твердотельного лазера на органических красителях ЛКИ-301. Это осуществляется за счет использования активных лазерных элементов на эпоксиполимерах или пористых стеклах, активированных красителями, которые позволяют производить накачку «в одну точку», стойки-радиатора с автоматизированным приводом от шагового двигателя, перестраиваемого интерферометра с пьезоэлементом, управляемых от компьютера.

Ключевые слова: лазер, краситель, автоматизация, шаговый двигатель.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время загрязнение окружающей среды приняло глобальный характер. Одним из загрязнителей почв и водоемов являются тяжелые металлы, которые накапливаются в организме и могут явиться причиной онкологических заболеваний. Поэтому необходим анализ почв сельскохозяйственного назначения, а также водоемов на предмет их загрязнения тяжелыми металлами. Данный вопрос можно решить применением лазерного атомно-абсорбционного анализа. Одним из недостатков этого метода является разброс полос поглощения исследуемых элементов по спектру. Этот недостаток устраняется путем применения широкополосных лазеров на органических красителях.

Перестраиваемые широкополосные лазеры в спектроскопии получили широкое распространение, так как расширяют возможности различных методов контроля веществ и материалов. Особое значение занимают лазеры на органических красителях. Широкий набор красителей, выпускаемых промышленностью, позволяет охватить всю видимую область длин волн от ближней инфракрасной до ближнего ультрафиолета.

Первоначально использовались лазеры на жидких растворах органических красителей. В качестве растворителя в них использовался этиловый спирт. Однако лазерам на жидких растворах органических красителей присущи некоторые эксплуатационные недостатки, связанные с необходимостью прокачки красителя и

возможностью испарения растворителя. Испарение растворителя может привести к взрыву, что особенно опасно в закрытых помещениях. Поэтому был проведен ряд исследований по внедрению органических красителей в твердотельные матрицы. Красители внедрялись в различные среды: в полиметилметакрилат, эпоксиполимеры, пористые стекла и так далее.

В 80-х годах XX века отечественная промышленность освоила выпуск твердотельного лазера на красителях ЛКИ-301 с матрицей из полиметилметакрилата в виде диска, оптическая схема которого приведена на рис. 1 [1]. Матрицы из полиметилметакрилата обладают рядом недостатков: у них низкая теплопроводность, недостаточно высокое значение твердости, что затрудняет механическую обработку, они сильно поглощают излучение в ближней УФ – области, что вызывает определенные трудности при накачке от азотного лазера и ксеноновых ламп, у них низкая фотостойкость и ресурс и невысокая теплостойкость, что вызывает необходимость сканирования при накачке пучком света по поверхности лазерного элемента [2, 3]. Такой способ накачки из-за возможности неравномерного распределения красителя в матрице и ее неравномерного нагрева приводит к нестабильности излучения лазера. Для обеспечения большей стабильности излучения лазера, накачка должна производиться «в одну точку».

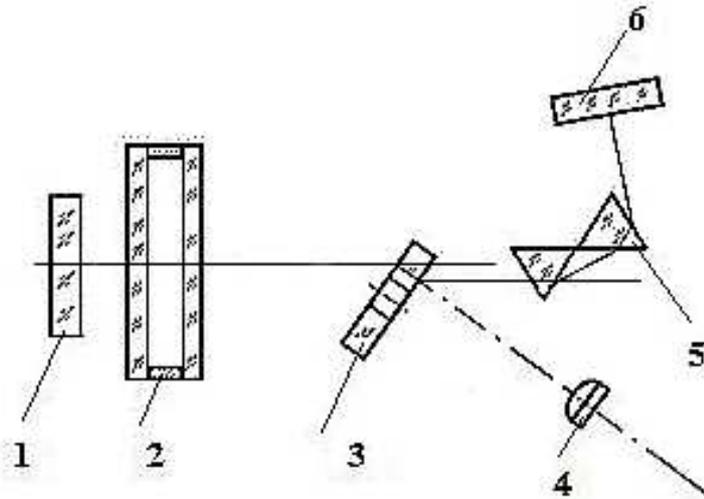


Рис. 1. Оптическая схема твердотельного лазера на красителях ЛКИ-301: 1 – зеркало оптического резонатора; 2 – интерферометр; 3 – активный лазерный элемент; 4 – линза; 5 – призма; 6 – выходное зеркало оптического резонатора.

Эпоксиполимеры относятся к реактопластам, поэтому матрицы на их основе обладают лучшей теплостойкостью по сравнению с полиметилметакрилатом, что расширяет интервал рабочих температур, большей теплопроводностью, большей твердостью. Эти свойства эпоксиполимеров позволили отказаться от сканирования лазерного элемента и проводить накачку «в одну точку» [2, 3]. Для увеличения

теплопроводности и твердости матриц органические красители внедрялись в пористые стекла [4].

В работах [1, 2, 4] было показано, что интенсивность люминесценции красителей зависит от температуры. С ростом температуры она уменьшается (рис. 2). Поэтому для увеличения КПД лазера и увеличения ресурса активного лазерного элемента целесообразно применять меры по его охлаждению.

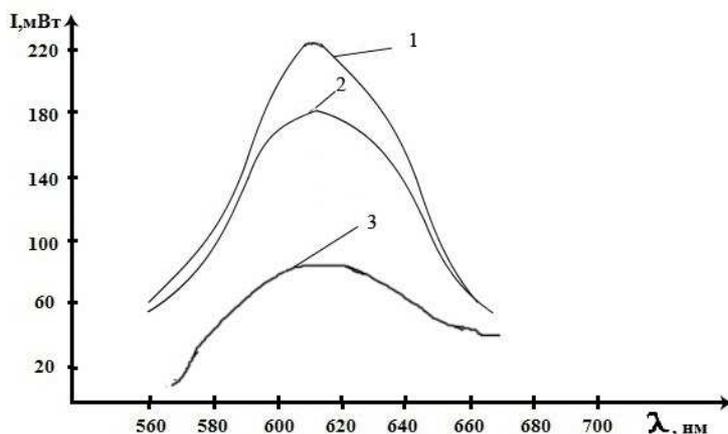


Рис. 2. Спектры люминесценции красителя родамина С в эпоксиолигомере ЭД-24 при разных температурах: 1 – при 39 °С; 2 – при 57 °С; 3 – при 115 °С.

В работах [1, 5] были представлены различные конструкции радиаторов для твердотельных лазерных элементов, выполненных в виде дисков. Общим недостатком этих конструкций является то, что они предназначены только для одного лазерного элемента. Поэтому при смене диапазона работы лазера необходимо менять активный элемент, на что требуются определенные временные затраты. В работах [6, 7] были представлены стойки-радиаторы для твердотельных лазерных элементов, выполненных в виде дисков с ручным и автоматическим управлением. Данные стойки, помимо охлаждения, позволяют более оперативно менять лазерные элементы, а, следовательно, изменять диапазон излучения лазера. Данные стойки могут использоваться и для автоматизации лазера.

Изменение длины волны генерации лазера ЛКИ-301 в пределах диапазона осуществляется вручную с помощью интерферометра 2 (рис. 1), путем изменения расстояния между его торцевыми пластинами. Эту операцию можно осуществлять автоматически с помощью подачи напряжения, если использовать перестраиваемые интерферометры с пьезоэлементами.

Целью данной работы является уменьшение временных затрат по проведению анализа проб спектральными методами на содержание в них вредных веществ. Достижение данной цели осуществляется путем автоматизации твердотельного лазера на красителях ЛКИ-301.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для уменьшения временных затрат на проведение анализов проб на наличие вредных веществ различными спектральными методами на рис. 3 представлена функциональная схема автоматизированного твердотельного лазера на красителях.

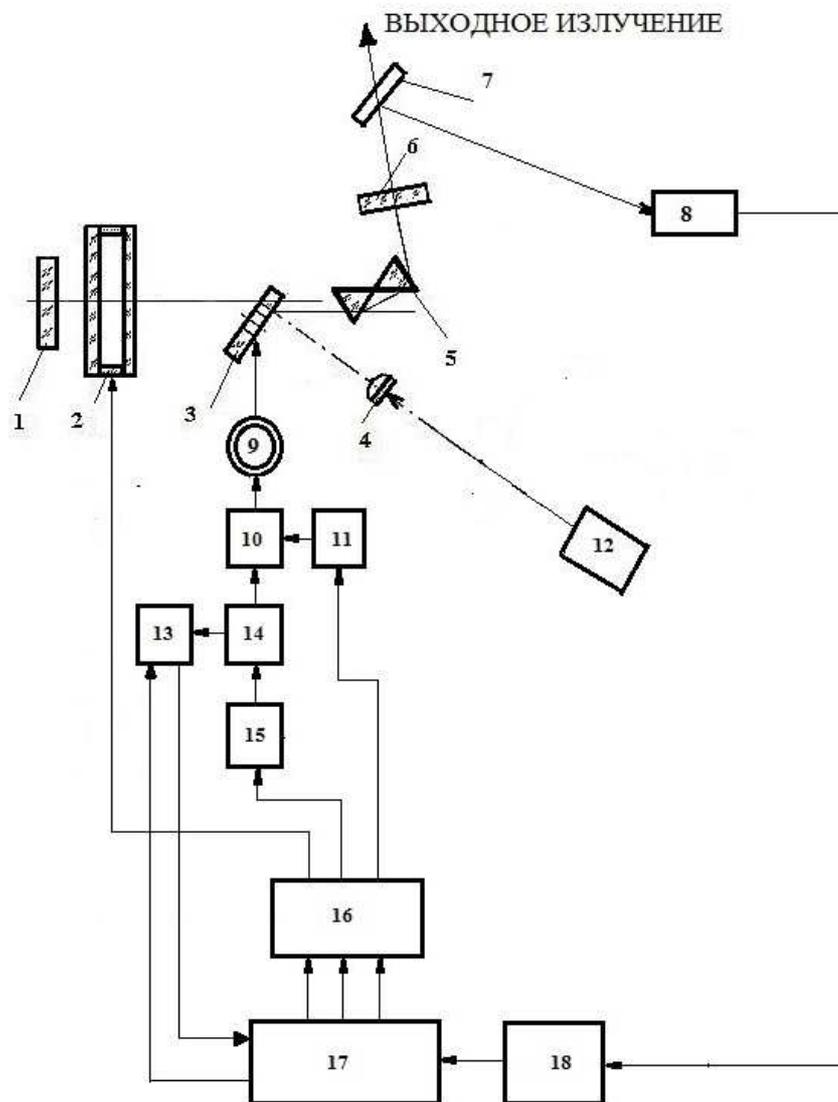


Рис. 3. Функциональная схема автоматизированного твердотельного лазера на красителях: 1 – зеркало оптического резонатора; 2 – перестраиваемый интерферометр; 3 – стойка с активным лазерным элементом; 4 – линза; 5 – призма; 6 – выходное зеркало оптического резонатора; 7 – светоделительное зеркало; 8 – фотопреобразователь; 9 – шаговый двигатель; 10 – электромагнитное реле;

11 – ключ; 12 – лазер накачки; 13 – счетчик импульсов; 14 – генератор импульсов; 15 – ключ; 16 – цифро-аналоговый преобразователь; 17 – компьютер; 18 – аналого-цифровой преобразователь.

Данное устройство содержит: 1 – глухое зеркало; 2 – перестраиваемый интерферометр; 3 – стойка с активным лазерным элементом; 4 – линза; 5 – призма; 6 – выходное зеркало; 7 – светоделительное зеркало; 8 – фотопреобразователь; 9 – шаговый двигатель; 10 – электромагнитное реле; 11 – ключ; 12 – лазер накачки; 13 – счетчик импульсов; 14 – генератор импульсов; 15 – ключ; 16 – цифро-аналоговый преобразователь; 17 – компьютер; 18 – аналого-цифровой преобразователь.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Лазер работает следующим образом. Излучение от лазера накачки 12 через линзу 4 падает на активный лазерный элемент, находящийся в стойке 3. Под действием излучения накачки краситель в активном лазерном элементе люминесцирует. Глухое зеркало 1 и выходное зеркало 6 составляют оптический резонатор. Внутри него находится перестраиваемый интерферометр 2, который служит для выделения из широкополосного излучения люминесценции красителя, узкой линии выходного излучения лазера. Необходимое выходное излучение лазера внутри диапазона устанавливается за счет подачи на перестраиваемый интерферометр 2 с компьютера 17 через цифро-аналоговый преобразователь 16 требуемого уровня напряжения. Призма 5 служит для поворота выходного излучения на требуемый угол.

Мощность выходного излучения лазера зависит от многих факторов: от типа красителя в активном лазерном элементе, от его температуры, типа лазера накачки и других параметров. Поэтому при эксплуатации целесообразно измерять его выходную мощность. Для этого предусмотрено светоделительное зеркало 7. С его помощью часть выходного излучения (около 1 %) подает на фотопреобразователь 8 и преобразуется в напряжение, которое через аналого-цифровой преобразователь 18 поступает на компьютер 17.

Изменение диапазона длин волн генерации лазера, осуществляется путем смены его активного элемента. Это может быть осуществлено за счет поворота барабана стойки 3 на требуемый угол. С устройством данных стоек можно ознакомиться в работах [6, 7]. На рис. 4 представлена стойка-радиатор, рассмотренная в работе [6].

Она состоит из стойки 1, выполненной из теплопроводящего материала. В стойке 1 укреплена втулка 5, выполняющая роль подшипника скольжения. Ее целесообразно изготовить из бронзы, которая обладает низким коэффициентом трения и высокой теплопроводностью. На стойке 1 посредством оси 6 размещены зубчатое колесо 3 и барабан 9. Зубчатое колесо 3 крепится на оси 6 с помощью винта 4. Для избегания трения и износа стойки 1 и барабана 9 между ними находится шайба 7 из бронзы. Барабан 9 так же крепится на стойке с помощью винта 8. Барабан 9 выполнен из материала с высокой теплопроводностью, например из бескислородной меди марки М006, которая имеет высокую теплопроводность и

сопротивление разрыву, близкое к стали марки Ст 3, одновременно медный лист обладает необходимой пластичностью для штамповки. В барабане 9 размещаются активные лазерные элементы 10 из эпоксиполимеров или пористых стекол, активированных органическими красителями в виде дисков. На данном рисунке их три. Они фиксируются в барабане 9 с помощью мембранной крышки 11 и винтов 2. Мембранная крышка 11 должна обладать высокой теплопроводностью и упругими свойствами. Поэтому и ее целесообразно выполнить из бескислородной меди марки М006. Внутренний диаметр отверстий в барабане 9 выбирается на 0,1–0,2 мм больше, чем диаметр активных лазерных элементов 10. Барабан 9 и мембранная крышка 11 имеют так же отверстия для попадания на активные лазерные элементы 10 излучения накачки и выхода излучения люминесценции.

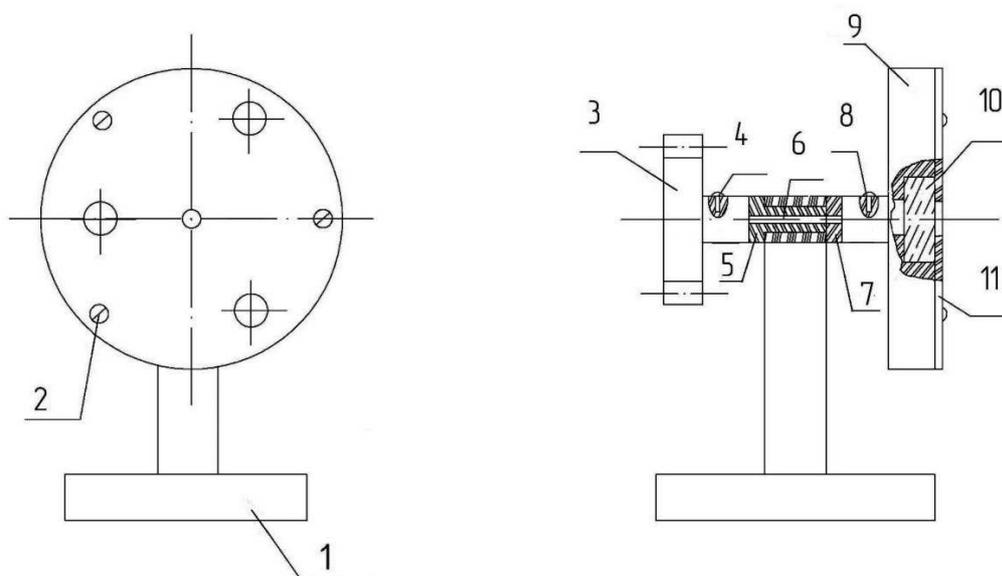


Рис. 4. Стойка-радиатор для активных лазерных элементов: 1 – стойка; 2 – винт; 3 – зубчатое колесо; 4 – винт; 5 – втулка; 6 – ось; 7 – шайба; 8 – вин; 9 – барабан; 10 – активный лазерный элемент; 11 – мембранная крышка

Излучение накачки падает на активный лазерный элемент 10, в результате чего краситель люминесцирует, а сам активный лазерный элемент нагревается. Барабан 9 и мембранная крышка 11 проводят тепло от активного лазерного элемента 10. Через ось 6, шайбу 7 и втулку 5 тепло будет передаваться на стойку 1 и зубчатое колесо 3. Стойка 1 крепится к металлическому днищу лазера. Таким образом, согласно закону Фурье, вся конструкция, включая днище и металлический кожух твердотельного лазера, будут являться радиатором, рассеивающим тепло в окружающую среду конвективной теплоотдачей по закону Ньютона – Рихмана:

$$Q = \alpha(t_c - t_g)S,$$

где: Q – конвективный тепловой поток от всех поверхностей стенок к окружающему воздуху, Вт; α – средний коэффициент конвективной теплоотдачи, Вт/(м²·К); t_c – температура поверхности стенок, °С; t_g – температура окружающего воздуха, °С; S – площадь всех поверхностей теплообмена, м².

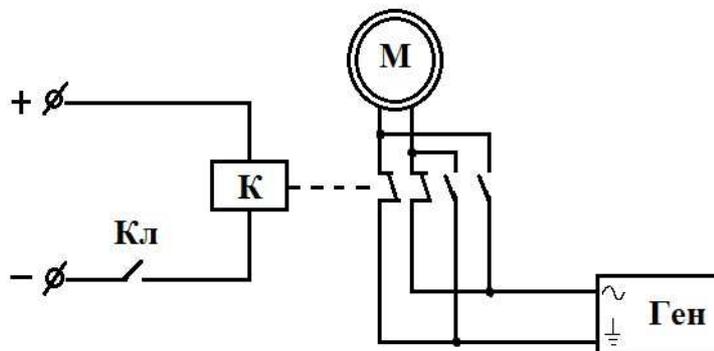
Благодаря упругости мембранной крышки 11 устраняются осевые деформации, возникающие в активном лазерном элементе 10. Благодаря зазору, между отверстием в барабане 9 и активным лазерным элементом 10 устраняется возможность его радиальных деформаций, обусловленных нагревом. Зубчатое колесо 3 позволяет осуществить смену активных лазерных элементов 10 путем поворота барабана 9 на требуемый угол.

Поворот барабана стойки 3 происходит за счет вращения шагового двигателя 9 (рис. 3). Для этого, с компьютера 17 подается сигнал через цифро-аналоговый преобразователь 16 на ключ 15 с целью его открытия. Ключ 15 включает генератор прямоугольных импульсов 14. Импульсы с генератора 14 поступают на контакты электромагнитного реле постоянного тока 10, к которому подключены выводы шагового двигателя 9. Будем считать, что для вращения шагового двигателя 9 по часовой стрелке выводы генератора импульсов 14 и шагового двигателя 9 подключены на нормально замкнутые контакты электромагнитного реле 10 (рис. 5).

Под действием импульсов генератора 14 шаговый двигатель 9 начинает осуществлять вращение барабана стойки 3. К генератору прямоугольных импульсов 14 подключен счетчик импульсов 13, с помощью которого можно контролировать угол поворота шагового двигателя 9. Данные со счетчика импульсов 13 поступают на компьютер 17. При повороте шагового двигателя 9 на требуемый угол, с компьютера 17 через цифро-аналоговый преобразователь 16 поступает сигнал на ключ 15 с целью его закрытия и выключения генератора 14, а также на счетчик импульсов 13 для его обнуления.

При необходимости вращения шагового двигателя 9 против часовой стрелки с компьютера 17 через цифро-аналоговый преобразователь 16 поступает сигнал на ключ 11, который замыкает цепь катушки электромагнитного реле 10. В результате чего электромагнитное реле 10 срабатывает. При этом нормально замкнутые контакты размыкаются, а нормально разомкнутые замыкаются. Далее с помощью компьютера 17 через цифро-аналоговый преобразователь 16 открывается ключ 15, который включает генератор прямоугольных импульсов 14. Теперь импульсы от генератора 14 поступают на нормально разомкнутые контакты электромагнитного реле 10, к которым подключается шаговый двигатель 9, рис. 5. Таким образом, меняется полярность импульсов поступающих на шаговый двигатель 9 и он начинает вращаться против часовой стрелки, осуществляя поворот барабана стойки 3. Для контроля угла поворота шагового двигателя 9 служит счетчик импульсов 13, подключенный к генератору прямоугольных импульсов 14. Данные со счетчика импульсов 13 поступают на компьютер 17. При повороте шагового двигателя 9 на требуемый угол с компьютера 17 через цифро-аналоговый преобразователь 16 поступает сигнал на ключ 15 с целью выключения генератора прямоугольных

импульсов 14 и на ключ 11, который размыкает цепь катушки электромагнитного реле постоянного тока 10. Далее с компьютера 17 поступает сигнал на счетчик импульсов 13 с целью его обнуления.



Кл - ключ; К - катушка электромагнитного реле; М - шаговый двигатель; Ген - генератор импульсов

Рис. 5. Схема подключения шагового двигателя к генератору импульсов через электромагнитное реле постоянного тока

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Представленный в данной работе твердотельный лазер на красителях позволяет автоматически устанавливать выходное излучение лазера на необходимой длине волны. Это облегчает проведение анализа проб спектральными методами и сокращает необходимые временные затраты.
2. Применение стоек-радиаторов для охлаждения лазерных элементов позволяет увеличить их ресурс и повышать КПД лазера.

Список литературы

1. Деулин Б. И. Модернизация твердотельного лазера на органических красителях ЛКИ-301 / Б. И. Деулин // Известия Орловского государственного технического университета. Серия: «Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии» № 5 (301). – Орел: Издательство ОрелГТУ, 2013. – С. 145–149.
2. Деулин Б. И. Сравнительные характеристики твердотельных лазеров на красителях с различными матрицами / Б. И. Деулин // Материалы VI Международной заочной научно-практической Интернет-конференции «Инновационные, фундаментальные и прикладные исследования в области химии сельскохозяйственному производству». – Орел: ОрелГАУ, 2013. – С. 162–166.
3. Крыжановский В. К. Технические свойства полимерных материалов: Уч.-справочное пос / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко, Ю. В. Крыжановская – СПб.: «Профессия», 2003. – 240 с.
4. Земский В. И. Физика и техника импульсных лазеров на красителях / В. И. Земский, Ю. Л. Колесников, И. К. Мешковский. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005. – 176 с.

5. Деулин Б. И. Твердотельный лазер на органических красителях с мембранным радиатором / Б. И. Деулин, В. В. Филиппов // Известия ВолгГТУ, серия «Электроника, измерительная техника, радиотехника и связь», № 3(161), Т. 11, 2015. – С. 40–44.
6. Деулин Б. И. Стойка-радиатор для твердотельного лазера на красителях / Б. И. Деулин, В. В. Филиппов // Орел: издательство ОрелГАУ, «Агротехника и энергообеспечение» – № 5 (9), 2015. – С. 87–94.
7. Деулин Б. И. Автоматизированная стойка для твердотельных лазерных элементов с мембранными радиаторами / Б. И. Деулин, В. В. Филиппов // Орел: издательство ОрелГАУ, «Агротехника и энергообеспечение» – № 5 (9), 2015. – С. 95–101.

AUTOMATED SOLID DYE LASER

Deulin B. I.

*Orel Technology College, Orel, Russia.
E-mail: boris1967or@qip.ru*

Currently, widespread pollution by heavy metals. They accumulate in the body and can cause cancer. Therefore, a periodic monitoring of water sources and agricultural lands for the content of heavy metals. This can be realized by atomic absorption analysis. The disadvantage of this method is that the absorption lines of the atoms scattered all over the spectrum. This disadvantage is eliminated by the use of wideband tunable dye lasers. A wide range of dyes can cover the entire visible wavelength range from the near infrared to the near ultraviolet.

The aim of this work is to reduce the time spent on carrying out analysis of samples by various spectroscopic methods to the possibility of the content of harmful substances in them. For this proposed automatic laser-based solid-state laser dye LKI - 301. It uses a laser active elements on the porous glass, and epoxy-activated organic dyes in the form of discs, which allow pumping of a "single point". They are installed in a rack, which also serves to cool them and change the wavelength range of the laser output radiation, which is carried out by changing the laser elements, activated by different dyes. Switching the laser elements is carried out by rotation of the drum rack to the desired angle by means of a stepper motor controlled by the computer. Changing the length of the output of the laser radiation by means of a computer-controlled interferometer with piezo.

Keywords: laser, dye, automation, stepper motor.

References

1. Deulin B. I. Modernization of the solid-state laser based on organic dyes LKI-301. Proceedings of the Oryol State Technical University. Series: *Fundamental and applied problems of technique and technology* **301** (5), 145 (2013).
2. Deulin B. I. Comparative characteristics of solid-state dye lasers with different matrix. Proceedings of the VI International correspondence scientific and practical Internet-conference *Innovative, fundamental and applied research in the chemistry of agricultural production*. (Publisher house *OrelGAU*, Orel), 162 (2013).
3. Kryzhanovsky V. K., Rages V. V., Panimatchenko A. D., Kryzhanovskaya Y. V. Technical properties of plastics Tch. and reference book, 240 p (Publisher house *Professiya*, Sanct Petersburg, 2003).

4. Zemsky V. I., Kolesnikov L. Yu., Meshkovsky I. K. Physics and technology of pulsed dye lasers, 176 p. (Publisher house *ITMO*, Sanct Petersburg, 2005).
5. Deulin B. I., Filippov V. V. Solid-state laser based on organic dye membrane radiator. *News of Volgograd State Technical University, series Electronics, measuring equipment, radio and telecommunications*, **161** (3), 40 (2015).
6. Deulin B. I., Filippov V. V. The front radiator for a solid-state dye laser. *Farming and power supply* (Publisher house *OrelGAU*, Orel) № 9 (5), 87 (2015).
7. Deulin B. I., Filippov V. V. Automated stand for solid-state laser elements with membrane radiators. *Farming and power supply* (Publisher house *OrelGAU*, Orel) № 9 (5), 95 (2015).

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

ЭФФЕКТЫ СПЕЙСЕРИРОВАНИЯ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ АЦИЛГИДРАЗОНОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Конник О. В.

*Федеральное бюджетное учреждение «Государственный региональный центр
стандартизации, метрологии и испытаний в г. Севастополе», Севастополь, Россия
E-mail: smpost@gmail.com*

На примере ацилгидразонов дикарбонных кислот проанализированы эффекты спейсирования в химии координационных соединений. Показано, что разделение координационных полиэдров алифатическим или ароматическим углеводородным мостиком разной природы и длины позволяет управлять рядом свойств координационных соединений меди(II) и лантанидов, среди которых – магнитное поведение и спектры ЭПР, интенсивность люминесценции и биологическая активность.

Ключевые слова: медь(II), лантаниды, координационные соединения, спейсер, ацилгидразоны, ЭПР, СТС, люминесценция, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ тематики научных докладов, посвященных проблемам современной координационной химии, свидетельствует о переносе внимания исследователей от классических мономерных комплексов к биядерным и полиядерным координационным соединениям. Повышенный интерес к комплексам данного типа обусловлен, в первую очередь, интенсивными поисками новых оптических и магнитных материалов (преимущественно молекулярных магнитов), биологически активных веществ и препаратов, а также эффективных сорбентов, химических сенсоров, катализаторов технологических и биохимических процессов. Интересны полиядерные соединения и с точки зрения построения микроскопических и феноменологических моделей обменных взаимодействий между конечным числом парамагнитных центров. При решении этих задач явное преимущество отдается полиядерным комплексам с близко расположенными катионами металла. Комплексы, содержащие координационные полиэдры, связанные протяженной группой атомов (спейсером), изучены в меньшей степени. В то же время спейсированные биядерные и полиядерные комплексы представляют собой удобные объекты для исследования эффектов кооперативного магнетизма, поскольку варьирование длины спейсера позволяет изменять расстояние между парамагнитными центрами в довольно широких пределах. Использование в качестве спейсера гибкого полиметиленового мостика позволяет также исследовать влияние динамических эффектов на обменные взаимодействия.

Разделение отдельных структурных элементов углеводородным мостиком (линкером или спейсером) широко используется в современной биоорганической

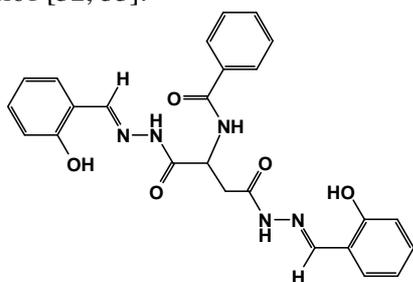
химии [5–7], комбинаторной химии [8] и селективной хроматографии [9]. В координационной химии использование эффектов спейсирования пока еще не нашло широкого применения, хотя описаны удачные попытки использования металлокомплексных конъюгатов, содержащих биотин, для люминесцентного определения некоторых гликопротеинов [10].

В литературе описаны спейсированные биядерные комплексы меди на основе ацилдигидразона β-дикетон [11–14], салицилового альдегида и его замещенных [15–20], 2-гидроксиацетофенона и его замещенных [21–26], 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и пировиноградной кислоты [27, 28]. Изучены координационные соединения как с алифатическим, так и с ароматическим спейсером [29–31].

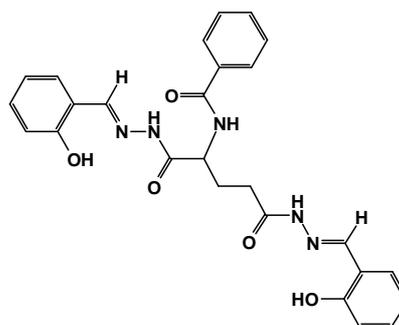
В настоящем обзоре проанализированы литературные данные и результаты собственных исследований автора и соавторов, посвященные спейсированным биядерным комплексам меди(II) и лантанидов(III).

1. Спейсированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот

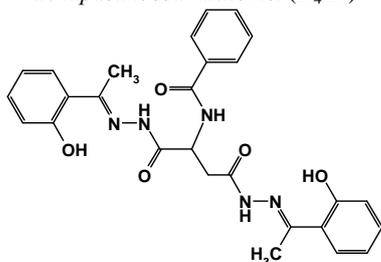
Изучены особенности строения, спектры ЭПР и магнитные свойства биядерных координационных соединений меди(II) с диацилдигидразонами аминокислот [32, 33]:



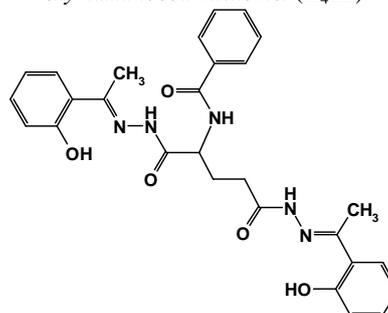
Бис(салицилиденгидразон) N-бензоил-L-аспарагиновой кислоты (H₄L1)



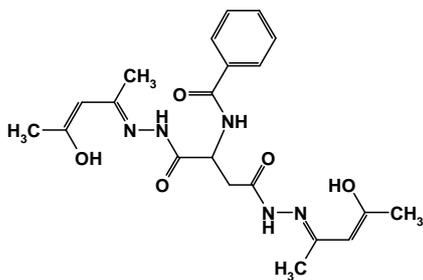
Бис(салицилиденгидразон) N-бензоил-L-глутаминовой кислоты (H₄L2)



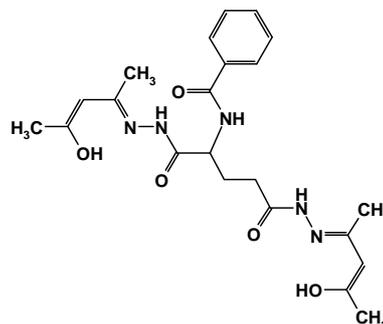
Диацилдигидразон N-бензоил-L-аспарагиновой кислоты и 2-гидроксиацетофенона (H₄L3)



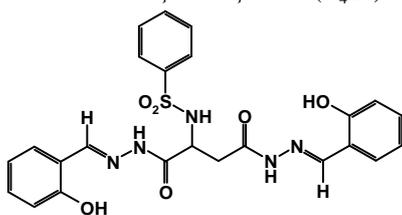
Диацилдигидразон N-бензоил-L-глутаминовой кислоты и 2-гидроксиацетофенона (H₄L4)



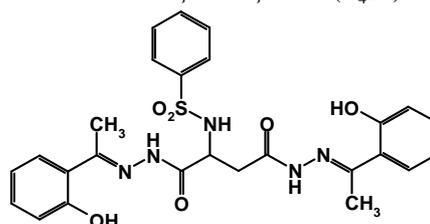
Диацилгидразон *N*-бензоил-*L*-аспарагиновой кислоты и ацетилацетона (H_4L5)



Диацилгидразон *N*-бензоил-*L*-глутаминовой кислоты и ацетилацетона (H_4L6)



Бис(салицилиденгидразон) *N*-бензолсульфонил-*L*-аспарагиновой кислоты (H_4L7)



Диацилгидразон 2-гидроксиацетофенона и *N*-бензолсульфонил-*L*-аспарагиновой кислоты (H_4L8)

Исследуемые соединения получены взаимодействием соответствующих ацилгидразонов с ацетатом меди(II) в спиртовом растворе с последующей обработкой продукта избытком пиридина. Реакция идет через промежуточное образование полимерных комплексов, содержащих димерные фрагменты Cu_2O_2 . Обработка полимерного комплекса избытком пиридина приводит к разрыву феноксидных мостиков и образованию мономерных биядерных комплексов, в которых координационные полиэдры связаны полиметиленовым спейсером.

$Cu_2L1 \cdot 2Py \cdot 2H_2O$ (**1**). $Cu_2L2 \cdot 2Py \cdot C_2H_5OH$ (**2**). $Cu_2L3 \cdot 4Py$ (**3**). $Cu_2L4 \cdot 4Py$ (**4**).

$Cu_2L5 \cdot 2Py \cdot 2H_2O$ (**5**). $Cu_2L6 \cdot 2Py \cdot 2H_2O$ (**6**). $Cu_2L7 \cdot 2Py$ (**7**). $Cu_2L8 \cdot 2Py$ (**8**).

Состав и строение комплексов установлены по данным элементного и термического анализа. В ИК-спектрах наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами поглощения в области 1614–1600 и 1511–1536 cm^{-1} , обусловленные колебаниями группировок $>C=N-N=C<$ и $-O-C=N-$ соответственно. Неизменность полосы «амид-I» в области 1660 – 1644 cm^{-1} указывает на сохранение бензоильной защиты. Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ комплексов состава $[Cu_2L^1 \cdot 2Py] \cdot 2CH_3OH \cdot H_2O$ (соединение **1a**) и $[Cu_2L^7 \cdot 2Py] \cdot 1,5H_2O$ (соединение **7a**). Общий вид молекулы комплекса **1a** представлен на рисунке 1. Комплекс имеет биядерное строение и содержит два атома меди, расположенные на расстоянии 8,94 Å друг от друга. Координационные полиэдры катионов меди(II) образованы с участием двух атомов кислорода и атома азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота молекулы пиридина.

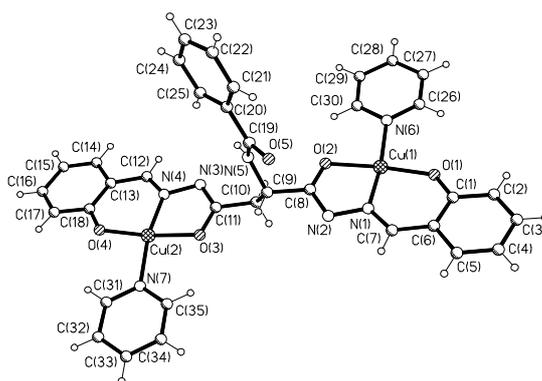


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса **1a**.

Интересной особенностью кристаллической структуры соединения **1a** является связывание биядерных комплексов в полимерные цепи за счет дополнительного взаимодействия катионов меди с феноксидными атомами кислорода соседних молекул, которые дополняют координационный полиэдр до тетрагональной пирамиды (рисунок 2).

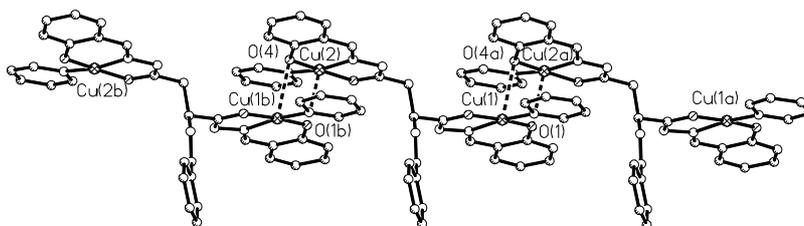


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры комплекса **1a**.

Биядерный комплекс **7a** также содержит два структурно эквивалентных атома меди, расположенные на расстоянии 8,67 Å друг от друга (рисунок 3).

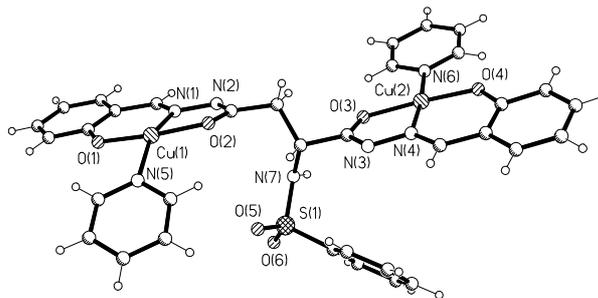


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса **7a**.

Особенностью кристаллической структуры комплекса **7a** является связывание молекул в centrosymmetric димеры по типу "голова к голове" за счет дополнительного взаимодействия атома Cu(1) с атомом O(2) соседнего комплекса, который достраивает координационный полиэдр меди до тетрагональной пирамиды (рисунок 4).

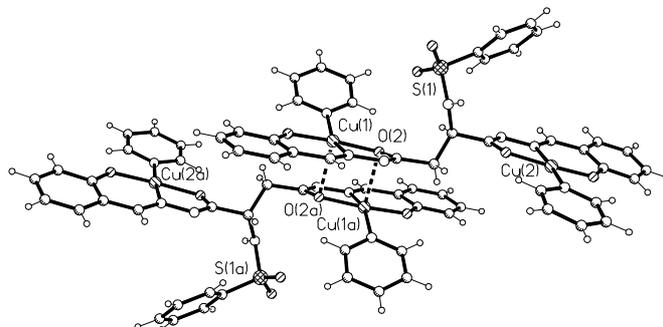


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры комплекса **7a**.

В спектрах ЭПР жидких растворов соединений **1**, **2** и **7**, **8** при комнатной температуре наблюдается изотропный сигнал с плохо разрешенной сверхтонкой структурой из семи линий (рисунок 5).

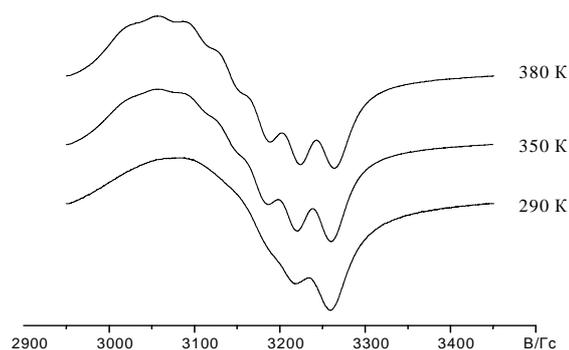


Рис. 5. Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса **1**.

Величина g -фактора имеет значения, обычные для комплексов меди(II) в азотно-кислородном окружении (таблица 1). В то же время константа сверхтонкой структуры вдвое меньше по сравнению с величиной данного параметра для моноядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами алифатических карбоновых кислот. Повышение температуры раствора до 350–380 К увеличивает разрешение, и в спектре четко проявляется СТС из семи линий.

Таблица 1
 Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов 1, 2, 31 и 32.

Соединение	Т, К	g_0	$a_{Cu} \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$	Параметры ширины линий			
				α	β	γ	δ
1	290	2,122	36,9	43,0	18,5	4,6	0,0
1	350	2,118	36,1	31,5	7,6	0,7	2,8
1	380	2,116	36,2	29,1	5,0	0,0	3,1
2	290	2,117	36,1	40,7	16,3	1,9	2,8
2	350	2,117	36,3	30,3	8,0	0,4	3,8
2	380	2,115	36,5	28,4	6,1	0,4	3,2
7	293	2,120	36,3	38,9	14,4	2,6	0,0
7	353	2,117	35,5	31,8	7,5	0,1	2,16
7	383	2,115	36,1	29,6	5,5	-0,3	2,5
8	293	2,117	36,8	39,3	13,7	0,9	0,0
8	353	2,116	37,8	31,7	8,4	-0,1	2,7
8	383	2,115	38,0	28,5	6,2	0,0	3,2

Теоретическое моделирование спектров ЭПР проведено с использованием эффективного гамильтониана триплетного состояния (1).

$$\mathbf{H} = g\beta\mathbf{H}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) + \frac{A}{2} (\mathbf{S}_1\mathbf{I}_1 + \mathbf{S}_2\mathbf{I}_2) \quad (1)$$

В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса. В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавали выражением:

$$\Delta H_p = \alpha + \beta m_l + \gamma m_l^2, \quad (2)$$

где: m_l – проекция ядерного спина; α , β и γ – параметры ширины линии. Член α учитывает эффекты уширения, одинаковые для всех линий СТС. Коэффициент β определяется произведением g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия. Коэффициент γ определяется анизотропией СТВ и зависит от времени корреляции вращательного движения парамагнитной частицы в жидкости. При моделировании учитывали также вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями в биядерном комплексе.

$$\Delta H_p(1,2) = \delta(m_{l1} - m_{l2})^2 \quad (3)$$

Спектры ЭПР комплексов на основе гидразонов 2-гидроксиацетофенона (соединения **3** и **4**) содержат набор сигналов с линиями разной интенсивности, соотношение которых зависит от температуры. Подобные спектры наблюдаются для комплексов на основе ацилдигидразонов ацетилацетона (соединения **5** и **6**). При этом повышение температуры приводит к постепенной перестройке четырехлинейного спектра в семилинейный (рисунок 6).

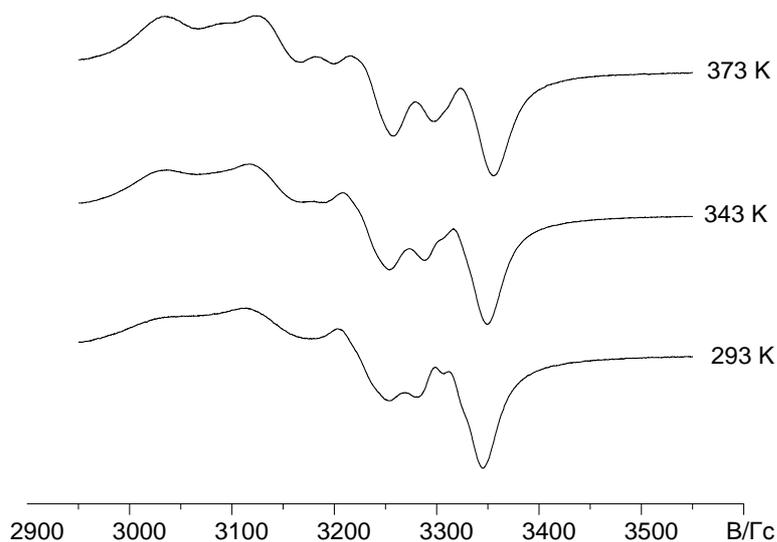


Рис. 6. Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса **6**.

По-видимому, введение в алифатический спейсер биядерного комплекса объемного заместителя замедляет колебания полиметиленовой цепи, что подавляет обменные взаимодействия. Однако у комплексов на основе салицилиденгидразонов этот эффект еще не наблюдается и начинает реализовываться у комплексов на основе ацилгидразонов 2-гидроксиацетофенона, достигая максимального проявления у комплексов на основе ацилгидразонов ацетилацетона. Чувствительность спектров ЭПР к температуре свидетельствует о сильном влиянии на механизмы проведения обменных взаимодействий динамических эффектов в углеводородном спейсере.

Сигнал из семи линий СТС ранее наблюдался в спектрах ЭПР биядерных комплексов с незамещенным полиметиленовым спейсером и был интерпретирован как результат обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди [11–26]. При этом рассматривалось несколько вариантов организации каналов обменных взаимодействий. Среди них особый интерес вызывает канал сверхобмена через феноксимостики, которые были обнаружены в кристаллической структуре исследуемых соединений. Однако образование подобных ассоциатов в растворах представляется маловероятным,

поскольку растворение димерных фенолятов меди(II) в растворителях с высокой координирующей способностью, таких как пиридин, обычно сопровождается разрушением фенкосимостиков и образованием моноядерных комплексов [34]. Кроме того, образование межмолекулярных ассоциатов с участием моноядерных комплексов меди(II) обычно приводит к сильной зависимости общего вида спектра ЭПР от концентрации [35]. Спектры ЭПР исследуемых комплексов инвариантны относительно концентрации. Образование скорпионатных структур для комплексов с моно- и диметиленовым мостиком затруднено. При использовании более гибкого триметиленового мостика взаимодействия данного типа становится возможным. Это было установлено при изучении кристаллической структуры комплекса меди с салицилиденгидразоном γ -салицилидениминоглутаровой кислоты (H_4L5). Исходя из структурной формулы пролиганда можно было ожидать образование спейсерированного димера, сохраняющего вакантные донорные центры и способного к дополнительным внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. Действительно, в результате проведенного исследования было установлено, что продуктом реакции является комплекс $Cu_2L \cdot 2Py \cdot 16H_2O$ (**9**), состав которого подтвержден результатами элементного и термогравиметрического анализа. Поскольку косвенные данные не позволяют однозначно установить строение исследуемого комплекса, был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла соединения **9a** состава $Cu_2L9 \cdot 2Py \cdot 8H_2O$, полученного перекристаллизацией комплекса из тройной смеси растворителей: вода – этанол – пиридин [36]. Установлено, что комплекс построен по типу «димер димеров», в котором биядерные спейсерированные соединения соединены феноксимостиками. Кроме этого, катионы меди Cu(1) и Cu(4) дополнительно координируют атомы азота второго координационного полиэдра спейсерированного димера, образуя скорпионатные структуры (рисунок 7). Кроме этого, в кристаллической структуре комплекса **9a** наблюдается межмолекулярное π/π -взаимодействие между координационными полиэдрами (стекинг).

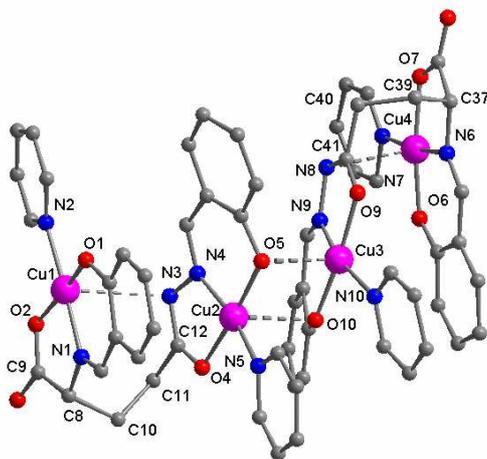


Рис. 7. Молекулярное строение комплекса **9a** (атомы водорода опущены).

Биядерные субъединицы структурно эквивалентны, расстояния между атомами меди внутри молекул составляют 4,703 и 4,678 Å для Cu(1)...Cu(2) и Cu(3)...Cu(4) соответственно. Расстояние между атомами Cu(2) и Cu(3), связанными феноксимостиками, составляет 3,181 Å.

В спектре ЭПР жидкого раствора комплекса **9** наблюдаются два слабо разделенных сигнала из четырех линий СТС, характерных для моноядерных комплексов меди(II), с близкими значениями спинового гамильтониана. Спектр был смоделирован как суперпозиция сигналов от двух неэквивалентных ядер меди(II) со следующими параметрами: $g_1 = 2,111$; $a_1 = 56,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $g_2 = 2,183$; $a_2 = 71,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Структурная неэквивалентность катионов меди проявляется также в спектре ЭПР замороженного при 77 К раствора. При этом в области параллельной ориентации наблюдается два набора сигналов из четырех линий СТС ($g_{\parallel} = 2,32$, $A_{\parallel} \approx 210 \text{ Гс}$ и $g_{\perp} = 2,25$, $A_{\perp} \approx 222 \text{ Гс}$, $g_{\perp} = 1,99$).

Таким образом, результаты исследования комплекса **9** свидетельствуют о малой вероятности возникновения каналов слабых обменных взаимодействий между катионами меди(II) в спейсерированных биядерных комплексах меди за счет образования внутри- и межмолекулярных ассоциатов. Очевидно, что при растворении данные контакты разрушаются, и в растворе, особенно при малых концентрациях и высоких температурах, находятся дискретные биядерные комплексы с разделенными парамагнитными центрами.

Взаимодействием салицилидендигидразона иминодиуксусной кислоты с ацетатом меди(II) получен комплекс состава $\text{Cu}_2\text{L10} \cdot \text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**). Биядерное строение комплекса подтверждается спектрами ЭПР, в которых при комнатной температуре наблюдается слабо разрешенная СТС от двух эквивалентных ядер меди. Повышение температуры раствора до 353 К улучшает качество спектра, в котором четко проявляется СТС из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1, свидетельствующая о наличии двух спин-связанных ядер меди (рисунок 8). Теоретическое моделирование спектра (таблица 2) подтверждает димерную модель.

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов **10** и **11**.

Соединение	Т, К	g_o	$a_{\text{Cu}} \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$	Параметры ширины линий			
				α	β	γ	δ
10	293	2,119	36,7	43,3	13,1	0,15	0,002
10	353	2,117	36,6	31,2	3,62	0,83	1,38
11	293	2,117	36,8	39,3	13,7	0,9	0,00
11	353	2,118	34,1	26,8	6,65	3,49	0,00

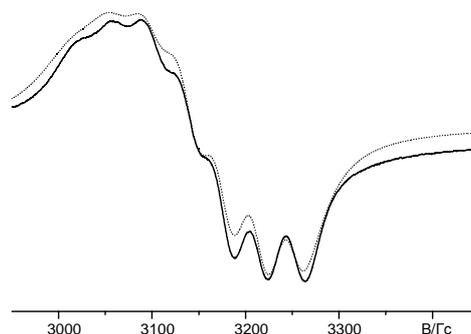


Рис. 8. Спектр ЭПР комплекса **10** при температуре 353 К.

Наличие в комплексе **10** незадействованных донорных атомов позволяет использовать его как удобный синтон при конструировании трехъядерных координационных соединений. Так, при взаимодействии с ацетатом цинка был получен трехъядерный комплекс $\text{Cu}_2\text{L10Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{Py} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11**), содержащий гетерометальную цепочку медь...цинк...медь (рисунок 9) [37].

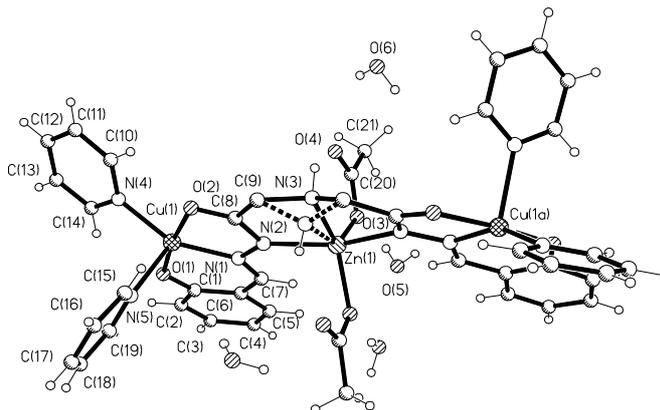


Рис. 9. Молекулярное строение комплекса **11**.

Координационный полиэдр катиона меди(II) может быть описан как слегка искаженная тетрагональная пирамида. Координационный полиэдр катиона цинка представляет собой сильно искаженную тригональную бипирамиду с атомами азота, образующими ее вершины. Иминный атом азота и связанный с ним атом водорода разупорядочны по двум позициям вокруг оси второго порядка. Ацетат-анионы монодентатно связаны с катионом цинка.

В спектре ЭПР раствора медно-цинкового комплекса **11** при комнатной температуре наблюдается слабо разрешенный сигнал из семи линий СТС с параметрами эффективного спинового гамильтониана, близкими к таковым для исходного спейсерированного димера меди **10** (таблица 2). Повышение температуры до 353 К повышает разрешение и семь линий уже видны отчетливо. Величины g -фактора и константы СТС соединений **10** и **11** различаются незначительно. В то же время, комплексы заметно отличаются параметрами ширины линий. Особенно это касается параметра δ , отвечающего за внутримолекулярные движения координационных полиэдров меди друг относительно друга; в комплексе **11** он практически обращается в нуль. Очевидно, что катион цинка, координируя донорные атомы азота двух моноядерных субъединиц, препятствует их взаимному движению друг относительно друга.

Спектр раствора комплекса **11**, замороженного при 77 К, имеет вид, типичный для систем с аксиальной симметрией ($g_{\parallel} = 2,04$; $g_{\perp} = 2,30$). При этом в области параллельной ориентации хорошо проявляется СТС от двух эквивалентных ядер меди ($A_{\perp} = 120$ Гс). Магнетохимические исследования поликристаллических образцов комплексов **10** и **11** подтверждают наличие слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами: $-2J = 6,6$ см⁻¹ и $g = 2,095$ для комплекса **10**; $-2J = 3,75$ см⁻¹ и $g = 2,089$ для комплекса **11**.

В результате проведенных исследований удалось значительно расширить группу биядерных координационных соединений меди с гибким алифатическим спейсером (спейсерированных димеров). Интересной особенностью димеров данного типа является наличие слабых обменных взаимодействий ($-J \approx 1-5$ см⁻¹) между парамагнитными центрами, разделенными расстояниями порядка 6–10 Å. Магнитные взаимодействия столь малой интенсивности обычно слабо подаются прямому определению методами магнетохимического эксперимента. В то же время энергия обменного взаимодействия имеет оптимальные значения для регистрации методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Наиболее ярким проявлением слабого обменного взаимодействия между катионами меди является наблюдение в спектрах ЭПР жидких растворов сверхтонкой структуры из семи линий с соотношением интенсивности 1:2:3:4:3:2:1 за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди, оба природных изотопа которой имеют ядерный спин 3/2.

Возможны несколько вариантов организации каналов обменных взаимодействий между катионами меди(II) в биядерных комплексах с диацилгидразонами. Среди них, в первую очередь, следует выделить образование димерных фрагментов Cu₂O₂ с участием феноксидных атомов кислорода. Однако следует отметить, что димеры данного типа обычно характеризуются сильным антиферромагнитным взаимодействием (величина $-2J$ составляет несколько сотен см⁻¹), что делает наблюдение спектра ЭПР невозможным.

В качестве второго варианта организации обменных каналов в исследуемых димерах можно рассматривать π/π -взаимодействие между координационными полиэдрами, приводящее к их упаковке в стопки (стекинг). Ранее было показано, что стекинг может быть причиной появления СТС из семи линий в спектрах ЭПР

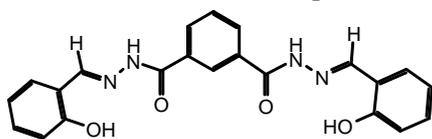
моноядерных комплексов меди(II) как в кристаллической фазе, так и в замороженных растворах [35]. Уменьшение концентрации приводит к разрушению ассоциатов, и в спектре ЭПР замороженного раствора наблюдается сигнал из четырех линий СТС. Сверхтонкая структура из четырех линий регистрируется также в спектре ЭПР жидкого раствора при комнатной температуре. Спектры ЭПР растворов исследованных в данном разделе соединений инвариантны в диапазоне концентраций $2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и при высоких температурах (вплоть до температуры кипения растворителя) содержат семь линий СТС от двух эквивалентных ядер меди. Это позволяет исключить из рассмотрения данный вариант организации каналов сверхобмена.

Интересно, что в кристаллической структуре комплекса **9a** реализованы все варианты невалентных или слабых валентных взаимодействий, которые могут привести к организации каналов слабых обменных взаимодействий. Тем не менее, в спектре ЭПР раствора данного соединения СТС из семи линий не наблюдается, что свидетельствует о разрушении слабых взаимодействий данного типа при переходе в раствор. Это позволяет сделать вывод о том, что наиболее вероятным каналом обмена между катионами меди(II) в исследуемых спейсерированных биядерных комплексах является алифатический спейсер.

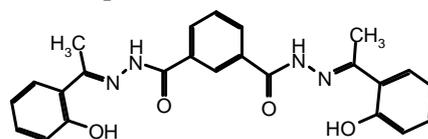
2. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами ароматических дикарбоновых кислот

Исследование взаимодействия ацилдигидразонов алифатических дикарбоновых кислот и салицилового альдегида или 2-гидроксиацетофенона с солями меди(II) в присутствии пиридина показывает, что продуктами реакции являются внутрикомплексные соединения меди(II) с дважды депротонированной формой ацилдигидраза [30, 31]. Пиридин в данной реакции выполняет функции основания Бренстеда и дополнительного лиганда, достраивающего координационный полиэдр катиона меди(II) до плоского квадрата (в ряде случаев до тетрагональной пирамиды). По аналогичной схеме идет взаимодействие солей меди(II) с ацилдигидразами ароматических дикарбоновых кислот при использовании в качестве оснований пирролидина или пиперидина. Продуктами реакции являются биядерные комплексы **19-26**, в которых координационные полиэдры, образованные с участием донорных атомов ацилгидраза и молекул растворителя, соединены ароматическим спейсером [38].

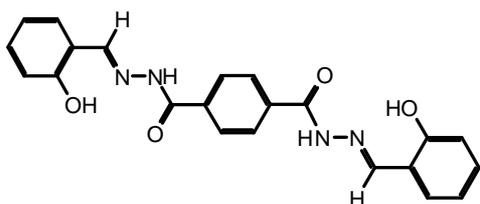
$\text{Cu}_2\text{L13} \cdot 3\text{Pirr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**19**), $\text{Cu}_2\text{L14} \cdot 3\text{Pirr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**20**), $\text{Cu}_2\text{L15} \cdot 3\text{Pirr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21**),
 $\text{Cu}_2\text{L16} \cdot 4\text{Pirr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**22**), $\text{Cu}_2\text{L13} \cdot 3\text{Pipe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**23**), $\text{Cu}_2\text{L14} \cdot 3\text{Pipe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**24**),
 $\text{Cu}_2\text{L15} \cdot 3\text{Pipe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**25**), $\text{Cu}_2\text{L16} \cdot 4\text{Pipe} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**26**).



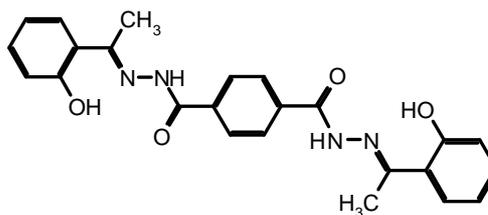
Бис(салицилиденгидразон) 1,3-бензолдикарбоновой кислоты ($\text{H}_4\text{L13}$)



Диаацилгидразон 1,3-бензолдикарбоновой и 2-гидроксиацетофенона ($\text{H}_4\text{L14}$)



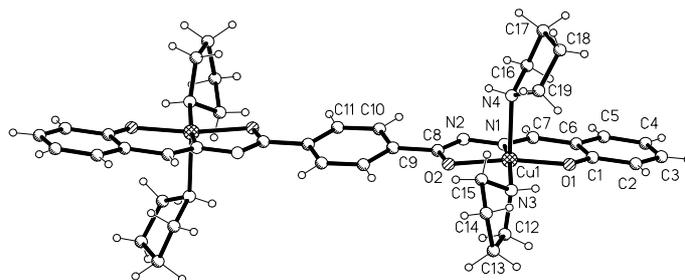
Бис(салицилиденгидразон) 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (H₄L15)



Диацилгидразон 1,4-бензолдикарбоновой кислоты и 2-гидроксиацетона (H₄L16)

Для объективного подтверждения строения исследуемых соединений был выполнен РСА монокристалла комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pirr}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$. В результате установлено, что исследуемый комплекс содержит две моноядерные субъединицы, атомы меди которых расположены на расстоянии 11.021 Å друг от друга и структурно эквивалентны (рисунок 11).

В спектрах ЭПР растворов комплексов **19-21** и **23-25** в пирролидине и пиперидине, соответственно, при комнатной температуре слабо разрешается СТС из четырех линий за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром меди ($I = 3/2$). Повышение температуры до 353 К улучшает качество спектра и сверхтонкая структура проявляется более отчетливо (рисунок 12).



сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядерным спином одного атома азота, входящего в состав хелатного цикла (рисунок 14). Повышение температуры раствора до 353 К подавляет ДСТС и приводит к расщеплению полос поглощения, расположенных в слабом поле на две компоненты разной интенсивности.

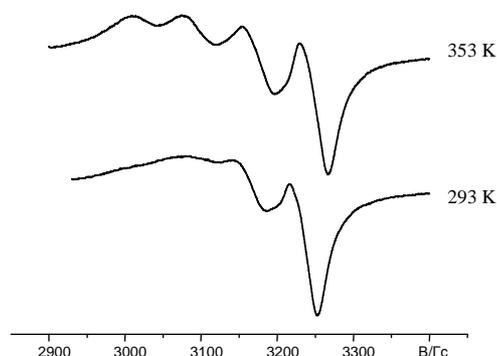


Рис. 13. Спектры ЭПР комплекса **19** в пирролидине.

Таблица 3

Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов **19-26**.

Соединение, (Т, К)	g_0	$a_{Cu} \cdot 10^4,$ $см^{-1}$	Параметры ширины линий, Гс		
			α	β	γ
19 (353)	2,107	59,9	56,3	16,7	7,3
20 (353)	2,109	56,8	55,2	17,0	11,0
21 (353)	2,109	56,8	55,2	17,0	11,0
22 (293)	2,144	64,7	47,9	16,6	11,4
23 (353)	2,102	64,0	60,1	21,8	7,3
24 (353)	2,101	77,9	61,7	31,7	9,7
25 (353)	2,103	60,6	63,4	24,9	10,5
26 (383)	2,135	43,6	21,0	3,3	-0,2

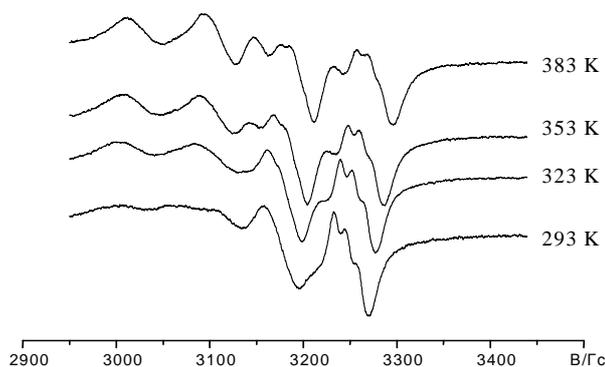
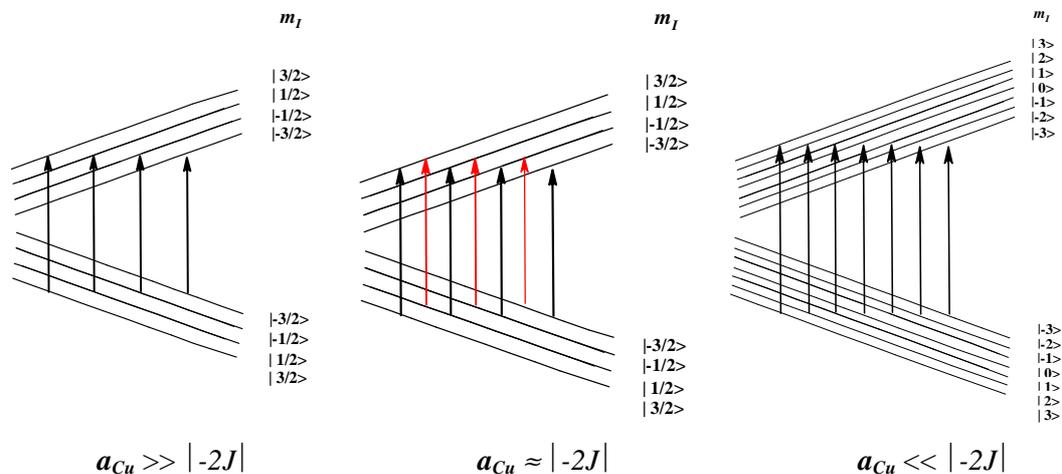


Рис. 14. Спектры ЭПР раствора комплекса **22** в пирролидине при разных температурах.

Причиной, обуславливающей сложный вид спектра ЭПР комплекса **22**, может быть реализация слабых обменных взаимодействий между катионами меди(II) с величиной $|-2J| \approx a_{Cu}$. В двух предельных случаях в спектрах ЭПР биядерных комплексов меди(II) наблюдаются либо четыре ($|-2J| \gg a_{Cu}$), либо семь линий СТС ($|-2J| \ll a_{Cu}$). При $|-2J| \approx a_{Cu}$ спектр ЭПР имеет более сложный вид за счет появления сигналов запрещенных переходов (выделены пунктиром) и требует специального моделирования.



В спектре ЭПР раствора соединения **26** в пиперидине при комнатной температуре наблюдается сигнал, который может быть интерпретирован как слабо разрешенная СТС из семи линий ($g = 2,111$; $a_{Cu} = 38,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). При разбавлении

раствора ксилолом в спектре появляется интенсивный сигнал органического радикала, в котором неспаренный электрон взаимодействует с тремя неэквивалентными ядрами азота (триплет квинтетов, $A_N \approx 18$ Гс, $A_{N'} \approx 6$ Гс) (рисунок 15). Повышение температуры раствора до 353 К приводит к исчезновению сигнала органического радикала и увеличению разрешения СТС, в которой отчетливо проявляются семь линий за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди.

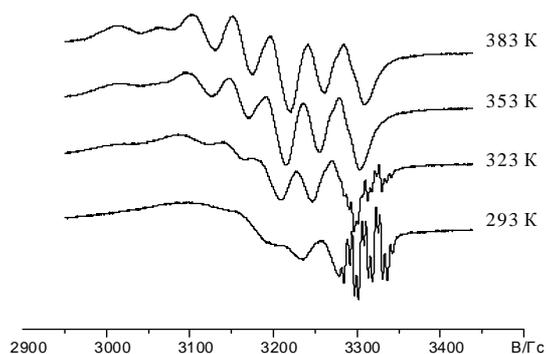


Рис. 15. Спектры ЭПР раствора комплекса **26** в пиперидине при разных температурах.

Спектр ЭПР замороженного раствора комплекса **26** имеет вид, типичный для аксиальных систем, вытянутых вдоль главной оси. При этом в области параллельной ориентации наблюдается хорошо разрешенная СТС из семи линий с константой 90 Гс ($g_{\parallel} = 2,22$; $g_{\perp} = 2,05$) (рисунок 16). Аналогичные спектры ЭПР наблюдаются для замороженных растворов комплексов **19–22** в пирролидине ($g_{\perp} = 2,05$; $g_{\parallel} = 2,22$; $A_{\parallel} = 90$ Гс), однако СТС в параллельной ориентации выражена менее отчетливо. В спектрах ЭПР остальных комплексов наблюдается широкий изотропный сигнал без признаков сверхтонкой структуры, что может быть обусловлено малой способностью использованных растворителей к образованию анизотропных стекл при замораживании.

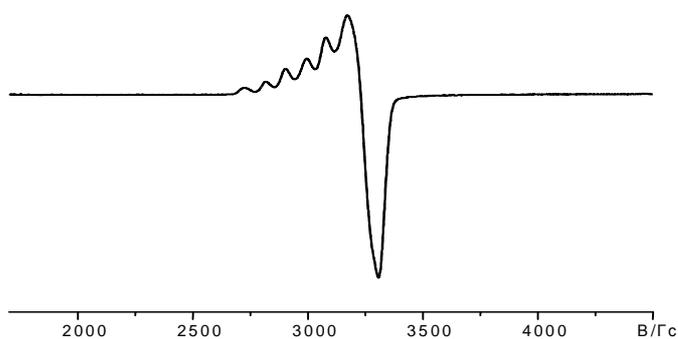


Рис. 16. Спектр ЭПР раствора комплекса **26** в пиперидине при 123 К.

Исследованы биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 1,4-циклогександикарбоновой кислоты и салицилового альдегида или 2-гидроксиацетофенона – $\text{Cu}_2\text{L17}\cdot 2\text{Py}$ (**27**) и $\text{Cu}_2\text{L18}\cdot 2\text{Py}$ (**28**) соответственно, биядерное строение которых подтверждено рентгеноструктурным экспериментом (рисунок 17) [39].

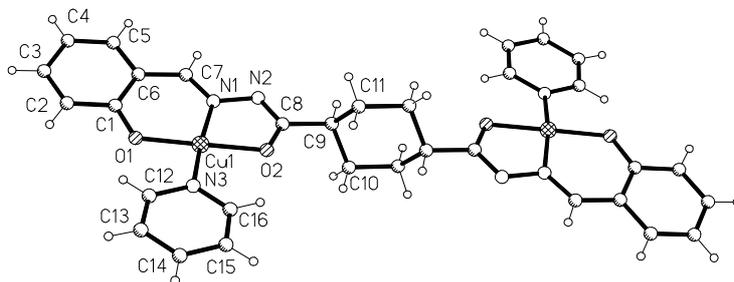


Рис. 17. Молекулярное строение комплекса **27**.

В спектре ЭПР раствора комплекса **27** в пиридине или его смеси с толуолом при температуре 293 К наблюдается слабо разрешенная СТС из семи линий. Увеличение температуры до 320–380 К приводит к увеличению разрешения сигнала и СТС из семи линий константой порядка 40 Гс проявляется более отчетливо (рисунок 18). Аналогичные изменения наблюдаются в спектре ЭПР комплекса **28** при температурах 300–380 К.

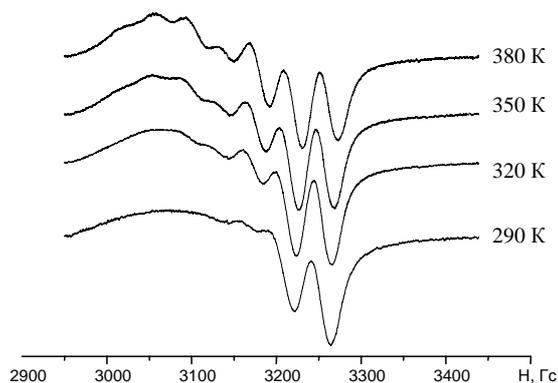
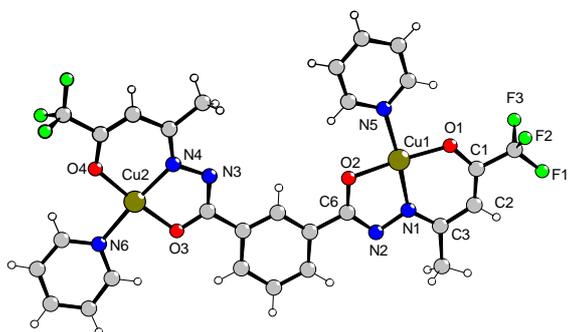
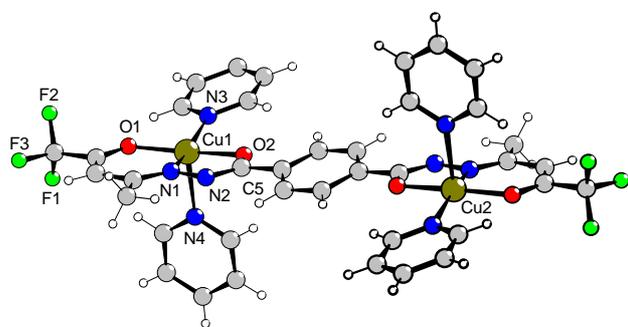


Рис. 18. Спектр ЭПР раствора комплекса **27** при разных температурах.

Синтезированы и изучены комплексы меди(II) с ацилгидразами 1,3- и 1,4-бензолдикарбоновых кислот и трифторацетилкетона: $[\text{Cu}_2\text{L19}\cdot 2\text{Py}]\cdot \text{Py}$ (**29**) и $[\text{Cu}_2\text{L20}\cdot 4\text{Py}]$ (**30**). Для объективного подтверждения биядерного строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ комплексов [40, 41]. В результате установлено, что комплекс **29a** имеет биядерное строение и состоит из дискретных молекул (рисунок 19). Атомы меди расположены на расстоянии $9,56 \text{ \AA}$ друг от друга и связаны осью симметрии второго порядка. Координационные полиэдры имеют квадратную геометрию и образованы с участием двух атомов кислорода и атома азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота молекулы пиридина.

Общий вид молекулы комплекса **30** представлен на рисунке 20. Атомы меди расположены на расстоянии $10,94 \text{ \AA}$ друг от друга. Координационные полиэдры имеют геометрию тетрагональной пирамиды, образованной двумя атомами кислорода и атомом азота хелатоформной группировки ацилгидразона. Четвертое и пятое место в координационной сфере заняты атомами азота координированных молекул пиридина. Атом меди отклоняется на $0,174 \text{ \AA}$ от основания пирамиды в сторону ее вершины.

Рис.19. Молекулярное строение комплекса **29**.Рис. 20. Молекулярная структура комплекса **30**.

Спектры ЭПР жидких растворов исследуемых комплексов проявляют четко выраженную зависимость от температуры. Так, в спектре ЭПР соединения **29** при комнатной температуре наблюдается изотропный сигнал с плохо разрешенной сверхтонкой структурой (рисунок 21). Повышение температуры до 323 К приводит к изменению общего вида спектра, в котором появляются дополнительные линии. При 353 К в спектре проявляется СТС из семи линий, вызванная взаимодействием неспаренных электронов с двумя магнитно эквивалентными ядрами меди. Повышение температуры до 383 К приводит к увеличению разрешения, а СТС из семи линий проявляется более отчетливо.

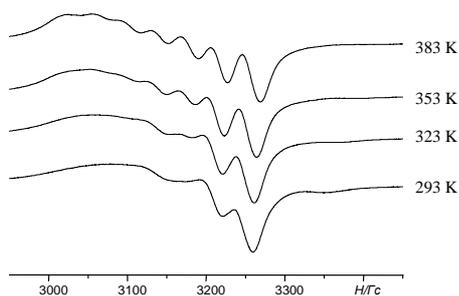
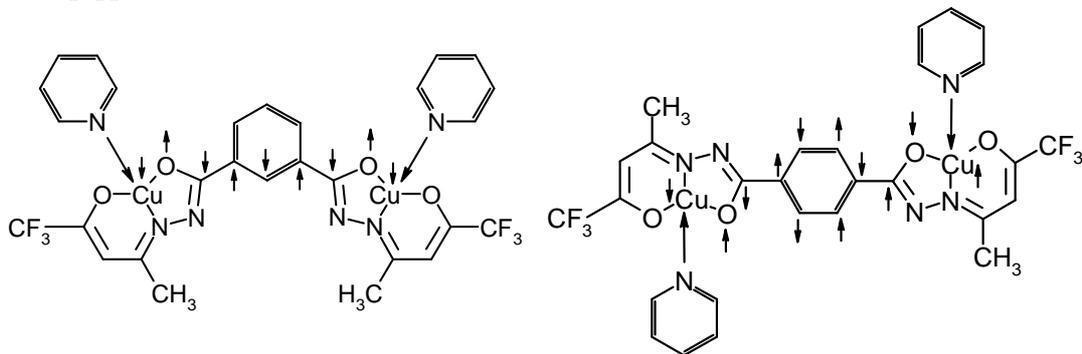


Рис. 21. Температурные вариации спектра ЭПР комплекса **29**.

Спектр ЭПР комплекса **30** при комнатной температуре имеет более сложный вид за счет появления дополнительных линий и ДСТС от одного ядра азота. Увеличение температуры до 353 К приводит к исчезновению дополнительной сверхтонкой структуры и появлению сигнала из семи линий СТС от двух ядер меди.

При интерпретации спектров ЭПР органических бирадикалов часто применяют механизм спиновой поляризации, при реализации которого комплексы **29** и **30** должны отличаться типом магнитного поведения. Спейсерированный комплекс с 1,3-замещенным фениленовым спейсером должен быть ферромагнетиком, в то время как для комплекса с 1,4-фениленовым спейсером следовало ожидать антиферромагнитного связывания:



Однако результаты магнетохимического эксперимента показывают, что для обоих комплексов реализуется слабое ферромагнитное взаимодействие и магнитная восприимчивость комплексов следует модифицированному уравнению Блيني-Бауэрса с параметрами $2J = 0,38 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,20$, $zj = -0,018 \text{ см}^{-1}$ для комплекса **29** и $2J = 0,37 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,16$, $zj = -0,024 \text{ см}^{-1}$ для комплекса **30**. Таким образом, результаты магнетохимического эксперимента показывают, что механизм спиновой поляризации атомов углерода спейсера для координационных соединений меди(II),

по-видимому, маловероятен. Это предположение подтверждается результатами магнетохимического исследования трехядерного комплекса меди(II) с ацилгидразоном тримезиновой кислоты и трифторацетилаcetона (рисунок 22), а также его аналога на основе салицилового альдегида (соединения **31** и **32**) [42].

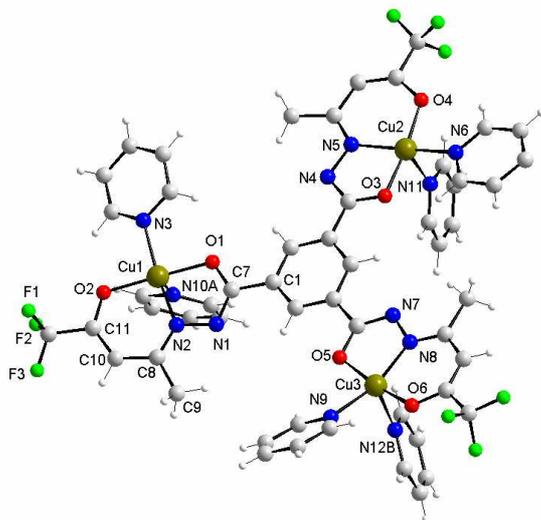


Рис. 22. Молекулярное строение комплекса **31**.

В обоих случаях катионы меди связаны антиферромагнитным взаимодействием с параметрами спинового гамильтониана $\mathbf{H} = -J \cdot (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) - J = 0.33 \text{ см}^{-1}$, $g = 2.15$, $zj = -0.019 \text{ см}^{-1}$ для комплекса **31** и $-J = 2.2 \text{ см}^{-1}$, $g = 2.164$ и $zj' = 0.45 \text{ см}^{-1}$ для комплекса **32**.

3. Координационные соединения лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и спейсерированными ацилдигидразонами на его основе

С целью изучения влияния спейсерирования на магнитные и люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов были изучены их комплексы с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолона – гетероциклического аналога салицилового альдегида, содержащего гидроксильную группу в енольной форме. Изучены спейсерированные координационные соединения ряда лантанидов с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот, а также имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот. Были изучены также комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолоном как предшественником исследуемых спейсерированных димеров. Исследуемые координационные соединения синтезированы с хорошим выходом из водно-спиртового раствора обменной реакции натриевой соли 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (HL23) с нитратом или хлоридом лантанида (лантана) [43]. На основании данных

элементного и термогравиметрического анализа комплексам приписан следующий состав:

$\text{LaL23}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**33**), $\text{CeL23}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**34**), $\text{PrL23}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**35**), $\text{NdL23}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**), $\text{SmL23}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**37**), $\text{Eu23L}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**38**), $\text{GdL23}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**39**), $\text{TbL23}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**40**), $\text{DyL23}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**41**), $\text{YbL23}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**42**).

При комплексообразовании 4-формилпиразол-5-она в ИК-спектрах исчезают две полосы с максимумами поглощения в области 1690 и 1668 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям альдегидной группы в разных молекулярных формах свободного пролиганда. При этом заметно усиливается интенсивность поглощения полосы с максимумом около 1635 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями двойной связи углерод-азот. Кроме этого, появляется новая интенсивная полоса с максимумом поглощения в области $1324\text{--}1348 \text{ см}^{-1}$. По-видимому, именно эти две полосы отвечают валентным колебаниям экзо- и эндоциклической карбонильной группы депротонированной енольной формы исследуемого лиганда.

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла $[\text{La}_2(\mu\text{-L})_3(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{MeOH}$ (**33a**) (рисунок 23).

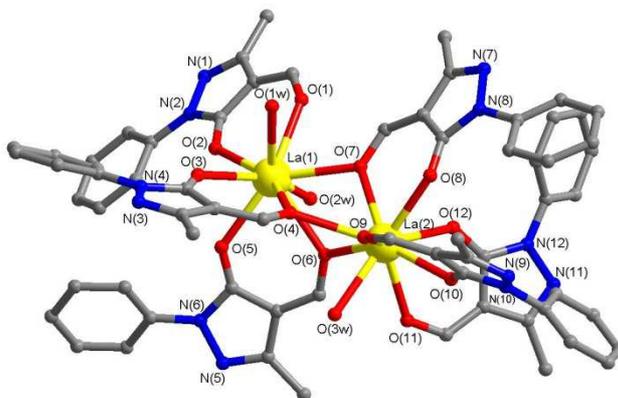


Рис. 23. Молекулярное строение комплекса **33a**. Атомы водорода и внешнесферные молекулы метанола не показаны.

Атомы лантана расположены на расстоянии $4.222(2) \text{ \AA}$ друг от друга и связаны тремя мостиковыми атомами кислорода трех анионов 5-гидрокси-4-формилпиразола. Ацилпиразолонатные лиганды, входящие в координационную сферу исследуемого комплекса, структурно неэквивалентны. Один лиганд, связанный с атомом La(1), и два лиганда, связанные с атомом La(2), занимают терминальное положение. Остальные выполняют, наряду с хелатирующей, мостиковую функцию, связывая атомы La альдегидными атомами O.

По данным рентгенофазового анализа аналогичное строение имеют комплексы **34–36**. Комплексам **37–42** приписана мооядерная структура, типична для комплексов лантанидов с 4-ацилпиразолонами-5. Мооядерные комплексы

образуются также при взаимодействии 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она с солями 3d-металлов [44].

В спектрах комплексов лантанидов, содержащих неспаренные 4f-электроны, наблюдаются характеристичные для каждого иона узкие полосы люминесценции (рисунок 24). Так, спектр комплекса неодима содержит две полосы с максимумами при 869, 896 и 1060 нм, соответствующие переходам с излучающего уровня ${}^4F_{3/2}$ на подуровни основного состояния ${}^4I_{9/2}$ и ${}^4I_{11/2}$ соответственно. В спектрах люминесценции комплексов самария и европия наибольшей интенсивностью характеризуются полосы, отвечающие сверхчувствительным переходам (СЧП) с максимумами при 645 нм (переход ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) и 613 нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

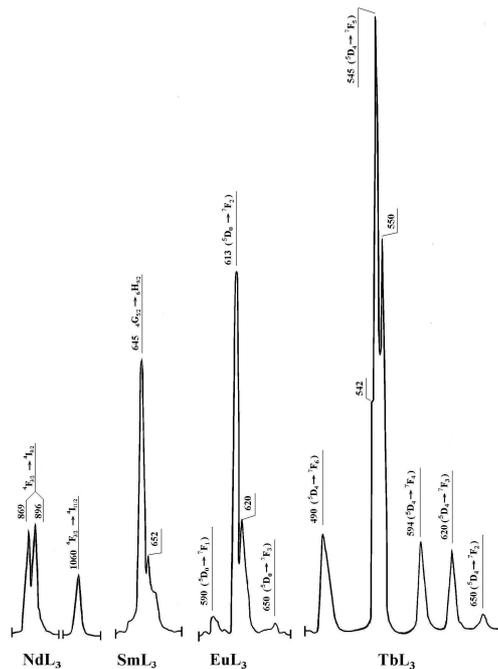
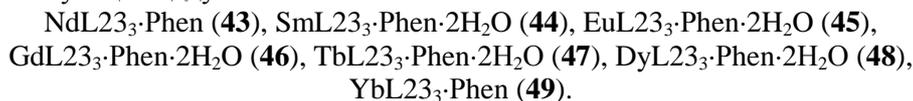


Рис. 24. Максимумы излучения (нм) в спектрах люминесценции поликристаллических образцов комплексов неодима (соединение **36**), самария (соединение **37**), европия (соединение **38**) и тербия (соединение **40**).

Поскольку в соединениях **36-42** молекулы воды и (или) этанола, входящие в координационную сферу, эффективно тушат фотолюминесценцию катионов лантанидов была исследована возможность устранения их тушащего действия за счет введения в координационную сферу 1,10-фенантролина (Phen) с образованием соответствующих аддуктов **43-49**.



Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплекса состава $\text{Tb}(\text{L23})_3\text{-Phen}$ (**47a**). Установлено, что в исследуемом соединении катион тербия(III) связан с тремя депротонированными остатками 4-формил-5-пиразолона за счет координации атомов кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы лиганда и с двумя атомами азота молекулы фенантролина (рисунок 25) [45].

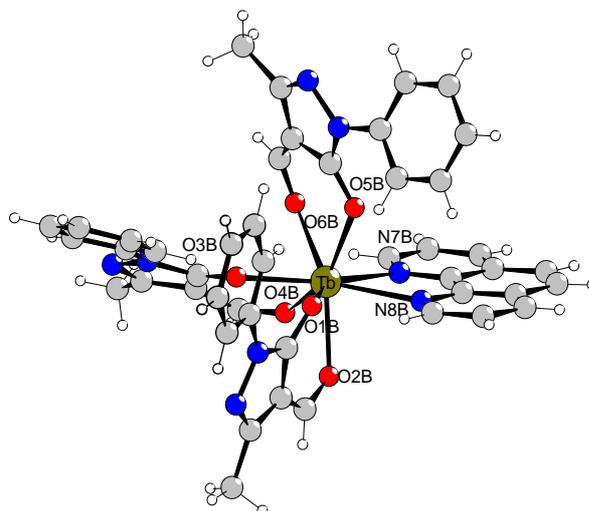


Рис. 25. Общий вид комплексной молекулы $\text{TbL}_3\text{-Phen}$ (соединение **47a**).

В таблице 4 приведены значения интенсивности полос люминесценции, соответствующих сверхчувствительным переходам, твердых трис-хелатов и разнолигандных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$, включающих Phen.

Анализ относительной интенсивности излучения показывает, что замена молекул растворителя на Phen по-разному влияет на интенсивность свечения комплексов. Наибольшее усиление люминесценции достигается в случае комплексов $\text{Tb}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ – лантанидов, характеризующихся наибольшим энергетическим зазором между возбужденным уровнем и подуровнями основного уровня. Интенсивность их люминесценции в разнолигандных комплексах с Phen по сравнению с трис-хелатами возрастает более чем на порядок. В случае сопутствующих им элементов – $\text{Dy}(\text{III})$ и $\text{Sm}(\text{III})$ – возрастание люминесценции меньше, как и следовало ожидать по аналогии с изученными ранее комплексными соединениями.

Наибольшее увеличение интенсивности люминесценции было достигнуто для анионных комплексов самария(III) и тербия(III) с депротонированной формой 3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолона. В качестве противоионов, компенсирующих отрицательный заряд комплекса, использованы катионы натрия, тетрабутиламмония и гидроксония [46, 47].

Na[NdL₄] \cdot 4H₂O (**50**), Na[SmL₄] \cdot 4H₂O (**51**), Na[EuL₄] \cdot 4H₂O (**52**), Na[TbL₄] \cdot 4H₂O (**53**), NBu₄[NdL₄] \cdot 2H₂O (**54**), [NBu₄][SmL₄] \cdot 2H₂O (**55**), [NBu₄][EuL₄] \cdot 2H₂O (**56**), [NBu₄][TbL₄] \cdot 2H₂O (**57**), [H₃O][NdL₄] \cdot 2H₂O (**58**), [H₃O][SmL₄] \cdot 3H₂O (**59**), [H₃O][EuL₄] \cdot H₂O (**60**), [H₃O][TbL₄] \cdot H₂O (**61**).

Таблица 4

Интенсивность люминесценции в максимумах полос СЧП твердых комплексов лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и их аддуктов с Phen

Комплекс	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$I_{\text{люм.}}$, отн. ед.*
NdL ₂₃₃ \cdot 4H ₂ O (36)	869, 896 , 1060	1
NdL ₂₃₃ \cdot Phen (43)		7
SmL ₂₃₃ \cdot 2H ₂ O (37)	645	35
SmL ₂₃₃ \cdot Phen \cdot 2H ₂ O (44)		70
EuL ₂₃₃ \cdot 2H ₂ O (38)	613	7
EuL ₂₃₃ \cdot Phen \cdot 2H ₂ O (45)		107
TbL ₂₃₃ \cdot 2H ₂ O (40)	546	14
TbL ₂₃₃ \cdot Phen \cdot 2H ₂ O (47)		238
DyL ₂₃₃ \cdot 2H ₂ O (41)	577	5
DyL ₂₃₃ \cdot Phen \cdot 2H ₂ O (48)		16
YbL ₂₃₃ \cdot C ₂ H ₅ OH \cdot H ₂ O (42)	980, 1005	21
YbL ₂₃₃ \cdot Phen (49)		52

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов **20a**, **24a** и **25a**, а также **59a** и **60**. Установлено, что координационные полиэдры лантанидов имеют геометрию слегка искаженной квадратной антипризмы, центральный атом которой связан с четырьмя депротонированными остатками лиганда, хелатирующими центральный атом атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы (рис. 26).

Экспериментально найденные значения синглетного (ES₁) и триплетного (ET₁) уровней энергии 3-метил-4-формил-1-фенилпиразола-5-онат-аниона (24150 и 20700 см⁻¹ соответственно) обеспечивают эффективный перенос энергии от лиганда на резонансные уровни тербия (E(⁵D₄) = 20430 см⁻¹) и самария (E(⁴G_{5/2}) = 17920 см⁻¹). Резонансный уровень катиона европия (III) расположен несколько ниже (E(⁵D₀) = 17250 см⁻¹), еще ниже располагается излучающий уровень катиона неодима (E(⁴F_{3/2})=11500 см⁻¹).

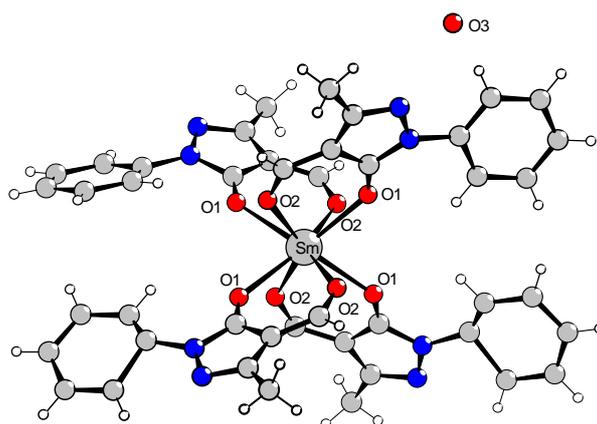


Рис. 26. Структура комплекса $[\text{H}_3\text{O}][\text{SmL}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (соединение **59a**). Показана одна из позиций разупорядоченных молекул воды.

Спектры люминесценции комплексов **58–61** представляют собой типичные для трехвалентных ионов лантанидов набор полос. В случае комплексов **59, 60** наибольшей интенсивностью характеризуются полосы, соответствующие СЧП с максимумами при 645 нм для самария (переход ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$) и 613 нм для европия (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), при этом интенсивность магнитнодипольного ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ перехода для соединения **60** сопоставима с интенсивностью электродипольного перехода ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$. Как и следовало ожидать, люминесценция комплекса Nd(III) в ближней ИК-области оказалась гораздо слабее, по сравнению с излучением комплексов Sm(III) и Tb(III) в видимом диапазоне спектра. Комплекс Eu(III), синтезированный в аналогичных условиях и изоструктурный комплексу самария, практически не показывает ожидаемого красного свечения (табл. 5). Характерная узкополосная люминесценция наблюдается и для комплексов **58–63** (табл. 6).

Таблица 5

Параметры люминесценции анионных комплексов лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолоном (соединения 50-57)

Соединение	Лантанид	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$I_{\text{люм.}}$, отн. ед.*	Цвет свечения
50 54	Неодим	1060	7,5 6	–
51 55	Самарий	645	1050 1035	Оранжевый
52 56	Европий	613	167 20	Красный
53 57	Тербий	546	39900 30275	Зеленый

Интересной особенностью исследованных комплексов является аномальное соотношение интенсивности свечения катионов самария и европия. Обычно в комплексах самария(III) наблюдается безызлучательное рассеивание энергии возбуждения на высоко расположенные подуровни основного состояния, что приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Вследствие этого в подавляющем большинстве комплексы европия(III) обладают значительно более высокой светимостью по сравнению с аналогичными комплексами самария(III).

Таблица 6

Характеристика люминесценции анионных комплексов лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолоном (соединения 58-61)

Комплекс	f-f переходы	$\lambda_{\max.}$ нм	$I_{\text{люм.}}$, отн. ед.*	Квантовый выход люминесценции, %
[H ₃ O][NdL ₄] (58)	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1060	7,6	–
	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1060	6,8	
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	560	340	
[H ₃ O][SmL ₄] (61)	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	605	960	0,75
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	645	1500	
[H ₃ O][EuL ₄] (62)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	611	36,5	0,08
[H ₃ O][TbL ₄] (63)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	488	6500	27,9
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	546	21200	

Причина наблюдаемой аномалии, по-видимому, кроется в различной величине энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида. Для катиона тербия этот зазор минимален, что обуславливает эффективный перенос энергии возбуждения на катион металла с последующим излучением. Собственная люминесценция лиганда (фосфоресценция) в данном случае практически не наблюдается. При переходе к комплексу самария фосфоресценция лиганда становится более выраженной, а интенсивность люминесценции лантанида несколько уменьшается. Для комплексов европия и неодима четко регистрируется фосфоресценция лиганда и очень слабо проявляется люминесценция центрального атома (рис. 27).

Высокая эффективность свечения Tb(III) в анионных комплексах с 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-оном дает основание полагать, что эти соединения могут быть использованы в качестве эмиттеров при создании высокоэффективных ЭЛУ. Результаты исследования электролюминесцентной ячейки состава ИТО / 6 % [H₃O][TbL₄] : PVC (50 nm) / AlQ₃(30 nm) / Al(100 nm) подтверждают данное

предположение. На вольт–яркостной кривой видно, что при напряжении 13 Вольт ячейка начинает генерировать свечение, визуально воспринимаемое как зеленое, интенсивность которого возрастает по мере увеличения разности потенциалов и выходит на насыщение при напряжении 20 Вольт.

С целью исследования влияния эффектов спейсерирования моноядерных субъединиц на свойства координационных соединений лантанидов были синтезированы и изучены координационные лантанидов с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот, а также имино-, оксо-, тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H₄L24) [48–52].

[Nd₂(H₂L24¹)₃]·23H₂O (68), [Nd₂(H₂L24²)₃]·C₂H₅OH·20H₂O (69), [Nd₂(H₂L24³)₃]·C₂H₅OH·8H₂O (70), [Nd₂(H₂L24⁴)₃]·2C₂H₅OH·8H₂O (71), [Sm₂(H₂L24¹)₃]·16H₂O (72), [Sm₂(H₂L24²)₃]·12H₂O (73), [Sm₂(H₂L24³)₃]·Py·C₂H₅OH·13H₂O (74), [Sm₂(H₂L24⁴)₃]·3Py·C₂H₅OH·13H₂O (75), [Nd₂(H₂L25^{NH})₃]·15H₂O (76), [Nd₂(H₂L25^O)₃]·10H₂O (77), [Nd₂(H₂L25^S)₃]·12H₂O (78), [Sm₂(H₂L25^{NH})₃]·16H₂O·C₂H₅OH (79), [Sm₂(H₂L25^O)₃]·12H₂O·C₂H₅OH (80), [Sm₂(H₂L25^S)₃]·14H₂O (81), [Eu₂(H₂L25^{NH})₃]·3C₂H₅OH·11H₂O (82), [Eu₂(H₂L25^O)₃]·C₂H₅OH·5H₂O (83), [Eu₂(H₂L25^S)₃]·4C₂H₅OH·4H₂O (84), [Gd₂(H₂L19¹)₃]·8H₂O·Me₂SO (85), [Gd₂(H₂L19²)₃]·12H₂O·3Me₂SO (86), [Gd₂(H₂L19³)₃]·7H₂O·4Me₂SO (87), [Gd₂(H₂L19⁴)₃]·7H₂O·4Me₂SO (88), [Gd₂(H₂L20^{NH})₃]·17H₂O (89), Gd₂(H₂L20^O)₃·18H₂O (90), [Gd₂(H₂L20^S)₃]·11H₂O (91), [Dy₂(H₂L24¹)₃]·3C₂H₅OH·16H₂O (92), [Dy₂(H₂L24²)₃]·2C₂H₅OH·13H₂O (93), [Dy₂(H₂L24³)₃]·2C₂H₅OH·15H₂O (94), [Dy₂(H₂L24⁴)₃]·5C₂H₅OH·8H₂O (95), [Dy₂(H₂L25^{NH})₃]·16H₂O (96), [Dy₂(H₂L25^O)₃]·2,5C₂H₅OH·18H₂O (97), [Dy₂(H₂L25^S)₃]·5C₂H₅OH·20H₂O (98).

По данным рентгеноструктурного анализа соединений **73a**, **80a**, **83a**, **88a**, **89a**, **90a**, **97a**, комплексы имеют димерное строение. Координационные полиэдры образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода депротонированной гидразонной группировки и связаны тремя полиметиленовыми мостиками (спейсерами). Геометрия координационного полиэдра может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма (рис. 28).

Отличительной чертой исследованных комплексов является наличие двух координационных полиэдров, связанных тремя алифатическими спейсерами. Гибкая структура полиметиленовых мостиков позволяет им упаковываться с образованием тройного геликата. Закручивание спейсеров в спираль приводит к развороту хелатных узлов бинуклеирующего лиганда друг относительно друга. При этом угол разворота заметно возрастает при увеличении длины спейсера. При этом последний практически не зависит ни от природы гетероатома, ни от природы катиона металла.

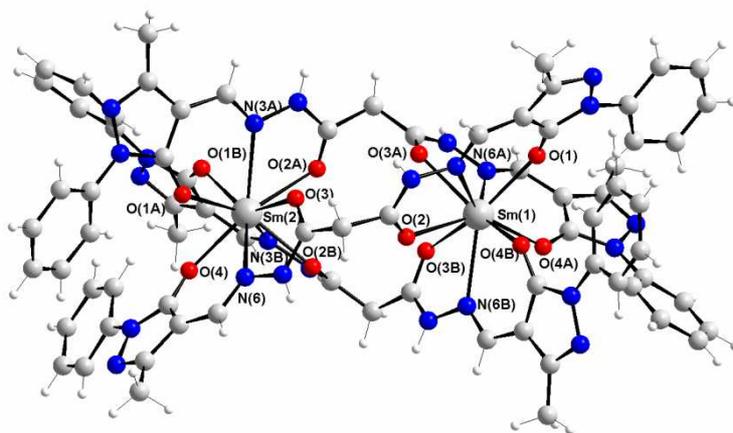


Рис. 28. Общий вид комплекса $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_3]$.

Спектральной особенностью исследуемых лигандов является наличие относительно низко расположенного триплетного уровня ($19400\text{--}20700\text{ см}^{-1}$), что не позволяет использовать их для возбуждения люминесценции катионов тербия(III) и диспрозия(III). В то же время лигандные системы данного типа выступают в качестве высокоэффективной фотоантенны в комплексах самария(III) и неодима(III). В спектрах люминесценции комплексов данных лантанидов с исследуемыми лигандами наблюдаются характерные узкие полосы излучения. При этом четко прослеживается зависимость интенсивности люминесценции от длины алифатического спейсера. Увеличение длины спейсера вначале приводит к возрастанию интенсивности люминесценции, которая начинает уменьшаться, пройдя через максимум при $n = 2$ (Sm) или 3 (Nd). Данную закономерность можно объяснить переносом части энергии возбуждения на колебания гибкого полиметиленового спейсера. Значительный вклад в процессы тушения люминесценции может вносить рассеивание энергии возбуждения на валентных колебаниях CH_2 -групп. Таким образом, использование углеводородного спейсера позволяет регулировать светимость однотипных комплексов самария и неодима.

Согласно правилу Латва, для эффективного переноса энергии возбуждения на излучающий уровень иона европия(III) разница между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным $^5\text{D}_0$ уровнем лантанида должна лежать в интервале от 2500 до 3500 см^{-1} . В комплексах европия с исследуемыми дигидразами алифатических дикарбоновых кислот ширина энергетического зазора для лиганда $\text{H}_4\text{L}24^1$ меньше оптимальных значений (2400 см^{-1}), в то время как для лигандов $\text{H}_4\text{L}24^2 - \text{H}_4\text{L}24^4$ ($3370\text{--}3450\text{ см}^{-1}$) она находится на верхней границе оптимального диапазона. Как следствие, перенос энергии возбуждения неэффективен и вместо ожидаемой ионной люминесценции лантанида наблюдается молекулярная фосфоресценция лиганда.

Магнитное поведение исследованной серии спейсерированных димеров гадолиния однотипно и указывает на слабое антиферромагнитное взаимодействие

между парамагнитными центрами, типичное для димерных комплексов гадолиния. Использование фиксированного значения g -фактора 1,993, рассчитанного по данным спектроскопии ЭПР, дает величину $-J$, равную $0,020(1) \text{ см}^{-1}$, что указывает на реализацию очень слабых антиферромагнитных взаимодействий между катионами гадолиния. Увеличение длины полиметиленового спейсера приводит к монотонному увеличению значения величины обменного параметра $-J$ от $0,022(1) \text{ см}^{-1}$ при $n = 1$ до $0,031(1) \text{ см}^{-1}$ при $n = 4$. Введение гетероатома в полиметиленовый спейсер приводит к увеличению величины $-J$ до $0,078(2) \text{ см}^{-1}$.

Изучена динамическая магнитная восприимчивость комплекса **96** в нулевом внешнем магнитном поле с амплитудой модуляции 3 Гс в частотном диапазоне 100–10000 Гц и температурном интервале 2–6 К. Кривые температурной зависимости внутрифазовой (действительной части) магнитной восприимчивости слабо отличаются друг от друга, в то время как кривые внешнефазовой магнитной восприимчивости (мнимая часть) проявляют сильную частотную зависимость, что указывает на медленную релаксацию намагниченности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На примере комплексов меди(II) и лантанидов с ацилгидразами дикарбоновых кислот изучено влияние эффектов спейсирования координационных полиэдров на магнитные и спектральные свойства координационных соединений.
2. Разработаны и апробированы общие методы синтеза биядерных комплексов на основе ацилгидразонов дикарбоновых кислот и салицилового альдегида, а также его структурных аналогов.
3. Исследованы особенности молекулярной и кристаллической структуры синтезированных соединений, а также их магнитные и люминесцентные характеристики.
4. Показано, что варьирование длины и природы спейсера позволяет управлять энергией обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в биядерных комплексах меди(II) и интенсивностью ионной люминесценции биядерных комплексов лантанидов.
5. Введение в алифатический спейсер донорных атомов позволяет использовать спейсированные димеры меди(II) в качестве билдинг-блоков при конструировании трехъядерных комплексов.

Список литературы

1. XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, 4–7 сент. 2007 г., Одесса. – 783 с.
2. XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, 15–19 июля 2009 г., Санкт-Петербург. – 652 с.
3. XXV Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, 6–11 июня 2011 г., Суздаль. – 563 с.
4. XXV Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, 6–10 октября 2014 г., Казань. – 757 с.

5. Oligosaccharide Recognition by Selectins: Synthesis and Biological Activity of Multivalent Sialyl Lewis-X Ligands / G. Kretzschmar, U. Sprengarda, H. Kun [et al.] // *Tetrahedron*. – 1995. – V. 51, No. 47. P. 13015–13030.
6. Karki G. An expeditious synthesis of blood-group antigens, ABO histo-blood group type II antigens and xenoantigen oligosaccharides with amino type spacer–arms / G. Karki, V.N. Mishra, P.K. Mandal // *Glycoconjugate Journal*. – 2016. – V. 33, No 1. – P. 63–78.
7. Boas U. Backbone Amide Linker in Solid-Phase Synthesis / U. Boas, J. Brask, K. J. Jensen // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109. – P. 2092–2118.
8. Guillier F. Linkers and Cleavage Strategies in Solid-Phase Organic Synthesis and Combinatorial Chemistry / F. Guillier, D. Orain, M. Bradley // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 2091–2157.
9. del Valle E.M.M. Effect of the Spacer Arm in Affinity Chromatography: Determination of Adsorption Characteristics and Flow Rate Effect / E.M.M. del Valle, M. A. Galan // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41. – P. 2296–2304.
10. Luminescent transition metal complex biotin conjugates / K. Kam-Wing Lo, Wai-Ki Hui, Chi-Keung Chung [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* – 2006. – 250. – P. 1724–1736.
11. Антиферромагнитный обмен по цепочке σ -связей в биядерных комплексах Cu(II) / Г. М. Ларин, Б. Б. Умаров, В. В. Минин [и др.] // *Докл. АН СССР*. – 1988. – Т. 303. – С. 139–144.
12. Ларин Г. М. Идентификация методом ЭПР очень слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди / Ларин Г. М., Минин В. В., Ракитин Ю. В. // *Неорган. материалы*. – 1994. – Т. 30, № 11. – С. 1424–1428.
13. Ларин Г. М. Слабые обменные взаимодействия в комплексах меди с дигидразами ацетилацетона и дикарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит, Ю. В. Ракитин // *Координац. химия*. – 1999. – Т. 25, № 5. – С. 356–358.
14. Ларин Г. М. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами фторированных β -дикетонов / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, Е. Д. Мельникова [и др.] // *Известия АН. Сер. хим.* – 2002, № 4. – С. 585–589.
15. Шульгин В. Ф. Координационные соединения меди(II) с бис(салицилиден)гидразами дикарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит, Г. М. Ларин // *Координац. химия*. – 1998. – Т. 24, № 3. – С. 222–227.
16. Larin G. M. Weak long-range spin-spin exchange interaction in a copper(II) complex / G. M. Larin, V. F. Shul'gin, E. A. Sarnit // *Mendeleev Commun.* 1999, № 4. – P. 129–130.
17. Ларин Г. М. Структура и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном глутаровой кислоты / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит // *Журн. неорган. химии*. – 2000. – Т. 45, № 6. – С. 1010–1015.
18. Исследование обменных взаимодействий через цепь σ -связей в комплексах меди с бис(салицилиден)гидразами дикарбоновых кислот методом спектроскопии ЭПР // В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит, Г. М. Ларин [и др.] // *Укр. хим. журн.* – 2000. – Т. 66, № 3. – С. 9–12.
19. Синтез и исследование методами спектроскопии ЭПР внутрикомплексных соединений меди(II) с арилзамещенными салицилиденгидразами дикарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит, Г. М. Ларин [и др.] // *Укр. хим. журн.* – 2000. – Т. 66, № 11. – С. 10–13.
20. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с салицилиденгидразами / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит [и др.] // *Известия РАН. Сер. хим.* – 2001, № 5. – С. 777–783.
21. Исследование слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами 2-гидроксиацетофенона методом ЭПР / В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, В. Я. Зуб [и др.] // *Известия АН. Сер. хим.* – 2002, № 12. – С. 2107–2111.
22. Строение и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с адипоилгидразоном 2-гидроксипропиофенона / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев [и др.] // *Доклады АН*. – 2003. – Т. 390, № 5. – С. 627–630.
23. Спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразами 2-гидрокси-5-метил- и 2-гидрокси-5-хлорацетофенона / В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, В. Я. Зуб [и др.] // *Известия АН. Сер. хим.* – 2003. – № 6. – С. 1230–1233.

24. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилгидразами 2-гидроксипропиофенона / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев [и др.] // Известия АН. Сер. хим. – 2004, № 5. – С. 740–743.
25. Спектры ЭПР спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов 5-бром-2-гидроксиацетофенона и алифатических дикарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, В. Я. Зуб [и др.] // Известия АН. Сер. хим. – 2005. – № 8. – С. 1752–1757.
26. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидрокси-5-нитроацетофенона / В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, А. Н. Чернега [и др.] // Известия АН. Сер. хим. – 2007. – № 2 – С. 229–233.
27. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами 4-формил-5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразола / В. Ф. Шульгин, А. И. Обух, Э. Б. Русанов [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 8. – С. 1288–1295
28. Шульгин В. Ф. Биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразами предельных дикарбоновых кислот и пировиноградной кислоты / В. Ф. Шульгин, А. И. Обух, Э. Б. Русанов [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1137–1142.
29. Nasty E. F. Magnetic exchange interactions in transition-metal dimers. Shiff base compounds of salicylaldehyde with aromatic polyamines / E. F. Nasty, I. Wilson, D. N. Hendricson // Inorg. Chem. – 1973. – V. 17, № 7. – P. 1834 – 1841.
30. Спектры ЭПР и строение биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами бензолдикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, А. Н. Гусев, Ю. В. Труш [и др.] // Известия АН. Сер. хим. – 2007, № 10. – С. 1898–1905.
31. Шульгин В. Ф. Строение и спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами бензолдикарбоновых кислот и 5-замещенных 2-гидроксиацетофенонов / В. Ф. Шульгин, Ю. В. Труш, Э. Б. Русанов // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 812–818.
32. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с салицилиденгидразами N-бензоиламинокарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, Е. А. Замниус, А. Н. Гусев [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1678–1682.
33. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами N-бензолсульфонил-L-аспарагиновой кислоты // В. Ф. Шульгин, Е. А. Замниус, А. Н. Гусев [и др.] // Координац. химия. – 2011. – Т. 37, № 11. – С. 814–819.
34. Kasumov V. T. Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Oxidative C-C Coupling in New Copper(II) Salicylaldiminates Containing Sterically Hindered Phenol / V. T. Kasumov, F. Z. Köksal // Anorg. Allg. Chem. – 2001. – V. 627. – P. 2553–2558.
35. A one-dimentional assembly of a square-planar copper(II) complexe with alternating short and long Cu...Cu distances. Metal ion spin-exchange via π - π interactions / S. Das, G. P. Muthukumaragopal, S. Pal [et al.] // New. J. Chem. – 2003, № 7. - P. 1102 - 1107.
36. Синтез и строение комплекса меди(II) с γ -салицилиденгидразоном 2-салицилидениминоглутаровой кислоты / А. Н. Гусев, Е. А. Замниус, В. Ф. Шульгин, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 11. – С. 1811–1815.
37. Трехъядерные комплексы меди(II) на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты / О. В. Конник, В. Ф. Шульгин, Е. А. Замниус [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 60, № 5. – С. 664–671.
38. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами бензолдикарбоновых кислот и пирролидином или пиперидином / В. Ф. Шульгин, Ю. В. Труш, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56. – № 6. – С. 919–925.
39. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами 1,4-циклогександикарбоновой кислоты / В. Ф. Шульгин, Ю. В. Труш, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 5. – С. 755–761.
40. Строение и спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами бензолдикарбоновых кислот и трифторацетилацетона / В. Ф. Шульгин, Ю. В. Труш, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 2. – С. 270–275.
41. Spacer-armed copper(II) complexes with benzenecarboxylic acids and trifluoroacetylacetone aroylhydrazones / V. F. Shul'gin, O. V. Konnik, A. N. Gusev [et al.] // Dalton Trans. – 2013. – V. 42, No 48. – P. 16878–16886.

42. Трехъядерный комплекс меди(II) с салицилиденгидразоном тримезиновой кислоты: синтез, строение и магнитные свойства / В. Ф. Шульгин, О. В. Конник, Р. И. Гуртовой [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 4. – С. 644–649.
43. Синтез, строение и люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-оном / В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 476–483.
44. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-оном / В. Ф. Шульгин, Н. С. Певзнер, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 2. – С. 184–189.
45. Гетеролигандные координационные соединения лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенил-5-пиразолоном и 1,10-фенантролином / О. В. Конник, В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова [и др.] // Координационная химия. – 2013. – Т. 40, № 1. – С. 32–28.
46. Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенил-5-пиразолоном / В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 6. – С. 769–774.
47. The lanthanide anionic complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one and hydroxonium cation as a counter ion / V. F. Shul'gin, O. V. Konnik, S. V. Abchairova [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – V. 402. – P. 33–38.
48. Координационные соединения гадолиния с диацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О. В. Конник, З. З. Бекирова, В. Ф. Шульгин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология – 2014. – Т. 57, № 2. – С. 10–14.
49. Координационные соединения неодима, самария и европия с ацилдигидразами имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О. В. Конник, З. З. Бекирова, В. Ф. Шульгин [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 462–469.
50. Координационные соединения самария с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В. Ф. Шульгин, З. З. Бекирова, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорганической химии – 2014. – Т. 59, № 5. – С. 606–611.
51. Координационные соединения неодима(III) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В. Ф. Шульгин, З. З. Бекирова, О. В. Конник [и др.] // Координационная химия – 2014. – Т. 40, № 6. – С. 374–378.
52. Координационные соединения диспрозия(III) с диацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О. В. Конник, В. Ф. Шульгин, З. З. Бекирова [и др.] // Журн. неорганической химии, 2014. – Т. 59, № 11. – С. 1481–1487.

SPACER-ARMED EFFECTS ON COORDINATION CHEMISTRY OF DICARBOXYLIC ACIDS ACYLHYDRAZONES

Konnik O. V.

*Federal State Institution "State Regional Center of Standardization, Metrology and testing in Sevastopol", Sevastopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: smpost@gmail.com*

Same copper(II) and lanthanide(III) spacer-armed polynuclear complexes based on the carboxylic acid hydrazones are described: binuclear copper(II) complexes with hydrazones of aminodicarboxylic acids; binuclear copper(II) complexes with hydrazones of iminodiacetic acid; binuclear copper(II) complexes with hydrazones of aromatic dicarboxylic acids; trinuclear copper(II) complexes with hydrazones of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid; binuclear lanthanides(III) complexes with saturated dicarboxylic acid and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one hydrazones and its mononuclear analogues.

For the first time for spacer-armed binuclear complexes with aliphatic dicarboxylic acids acyl-hydrazone the intermolecular phenoxy bridges between copper(II) cations, that lead to the polymer or dimer associates was found in the crystalline state. It was found that electron paramagnetic resonance spectra of liquid solutions of a number binuclear copper(II) complexes shown hyperfine structure of the seven lines which indicates a weak spin-spin exchange interactions between the paramagnetic centers separated on distance of 7-10 Å.

A study of the spacer-armed copper complexes solutions EPR spectra at high temperatures was carry out. It established the effect of temperature on the overall shape of the spectrum and the resolution quality. For the first time it found that the solution temperature rise can cause a transition of the spacer-armed binuclear copper(II) ESR spectrum, that contains four lines of HFS to the spectrum comprising seven HFS lines.

The possible mechanisms for the spin interactions transfer through a hydrocarbon spacer were analysed. An educated guess about the greatest probability of spin density transfer through the extended molecular orbitals was justified.

In the crystal structure of 3-methyl-1-phenyl-4-formyl-5-pyrazolonate of Ln(III), Ce(III), Pr(III) Nd(III) study first for the complexes of lanthanides with 4-acylpirazol-5-ones reported the formation of dimer complexes containing aldehyde bridges.

In the complexes of samarium and neodymium and hydrazones based 1-phenyl-3-methyl-4-formyl-5-hydroxypyrazole it was shown that the change in the aliphatic spacer length control the luminescence intensity of the lanthanide ion.

Abnormally high luminescence intensity complexes of samarium(III) with 3-methyl-1-phenyl-4-formilpirazol-5-one and it's hydrazones as compared to similar complexes of europium(III) was found. It is shown that the cause of this anomaly lies in the difference of the gap between the triplet level of the organic ligand and the resonant level europium cation from the optimum value range (2500-3500 cm^{-1}).

It is shown that the variation in the length and nature of spacer allows to manage the energy of exchange interactions between the paramagnetic centers in binuclear spacer-armed copper(II) complexes and luminescence intensity on the lanthanide spacer-armed dinuclear complexes. Donor atoms introduction in aliphatic spacer allows to use the spacer-armed copper(II) dimers as a building block in the trinuclear complexes engineering.

Keywords: copper(II), lanthanides, coordination compounds, spacer, acylhydrazones, EPR, HFS, luminescence, X-ray analysis.

References

- 1 XXIII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Book of Abstracts, 4–7 Sept. 2007. – Odessa. – 783 p.
- 2 XXIV International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Book of Abstracts, 15–19 July 2009. – Saint-Petersburg. – 652 p.
- 3 XXV International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Book of Abstracts, 6–11 June 2011. - Suzdal. – 563 p.
- 4 XXVI International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Book of Abstracts, 6–10 October 2014. – Kazan. – 757 p.

- 5 Kretzschmar G., Sprengarda U., Kun H. et al., Oligosaccharide Recognition by Selectins: Synthesis and Biological Activity of Multivalent Sialyl Lewis-X Ligands, *Tetrahedron*, **51**, 13015 (1995).
- 6 Karki G., Mishral V.N., Mandal P.K., An expeditious synthesis of blood-group antigens, ABO histo-blood group type II antigens and xenoantigen oligosaccharides with amino type spacer-arms, *Glycoconjugate Journal*, **33**, 63 (2016).
- 7 Boas U., Brask J., Jensen K.J., Backbone Amide Linker in Solid-Phase Synthesis, *Chem. Rev.*, 109, 2092 (2009).
- 8 Guillier F., Orain D., Bradley M., Linkers and Cleavage Strategies in Solid-Phase Organic Synthesis and Combinatorial Chemistry, *Chem. Rev.*, **100**, 2091 (2000).
- 9 del Valle E.M.M., Galan M. A., Effect of the Spacer Arm in Affinity Chromatography: Determination of Adsorption Characteristics and Flow Rate Effect, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 2296 (2002).
- 10 Lo K. Kam-Wing, Hui Wai-Ki, Chung Chi-Keung et al., Luminescent transition metal complex biotin conjugates, *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 1724 (2006).
- 11 Larin G. M., Umarov B. B., Minin V. V. Antiferromagnetic exchange along the chain of σ -bonds in the binuclear Cu(II) complexes, *Dokl. Academy of Science USSR*, **303**, 139 (1988).
- 12 Larin G. M., Minin V. V., Rakitin Yu. V., EPR identification of very weak exchange interactions in binuclear copper complexes, *Inorganic Materials*, **30**, 1424 (1994).
- 13 Larin G. M., Shul'gin V. F., Sarnit E. A., Rakitin Yu. V. Weak exchange interactions in copper complexes with acetylacetonone and dicarboxylic acids bis-hydrazones, *Koordinatsionnaya Khimiya*, **25**, 356 (1999).
- 14 Larin G. M., Shul'gin V. F., Melnikova E. D., Weak exchange interactions EPR investigation on binuclear copper(II) complexes with fluorinated β -diketones acyl-hydrazones, *Russian Chemistry Bulletin*, **2002**, 585.
- 15 Shul'gin V. F., Sarnit E. A., Larin G. M., Copper(II) coordination compounds with dicarboxylic acids bis(salicyliden)hydrazones, *Koordinatsionnaya Khimiya*, **24**, 222 (1998).
- 16 Larin G. M., Shul'gin V. F., Sarnit E. A., Weak long-range spin-spin exchange interaction in a copper(II) complex, *Mendeleev Commun.*, **1999**, 129.
- 17 Larin G. M., Shul'gin V. F., Sarnit E. A., Structure and EPR Spectra of copper(II) binuclear complex with glutaric acid bis(salicyliden)hydrazone, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **45**, 1010 (2000).
- 18 Shul'gin V. F., Sarnit E. A., Larin G. M. et al., The investigation of exchange interaction along the σ -bond chain in copper complexes with dicarboxylic acids' bis(salicyliden)hydrazone at ESR spectroscopy method, *Ukrainian Chemistry Journal*, **66**, 9 (2000).
- 19 Shul'gin V. F., Sarnit E. A., Larin G. M. et al., Synthesis and EPR investigation of copper(II) chelates with aryl substituted dicarboxylic acids salicylidenhydrazone, *Ukrainian Chemistry Journal*, **66**, 10 (2000).
- 20 Larin G. M., Shul'gin V. F., Sarnit E. A. et al., Weak long-range exchange interaction EPR investigations on binuclear copper(II) complexes with salicylidenhydrazones, *Russian Chemistry Bulletin*, **2001**, 777.
- 21 Shul'gin V. F., Gusev A. N., Zub V. Ya. et al., Weak long-range exchange interaction EPR investigations on binuclear copper(II) complexes with 2-hydroxyacetophenon acyl-hydrazones, *Russian Chemistry Bulletin*, **2002**, 2107.
- 22 Larin G. M., Shul'gin V. F., Gusev A. N. et al. Structure and EPR Spectra of copper(II) binuclear complex with 2-hydroxyacetophenon adipoyl hydrazone, *Doklady Chemistry*, **390** 627 (2003).
- 23 Shul'gin V. F., Gusev A. N., Zub V. Ya. et al., EPR Spectra of copper(II) complexes with 2-hydroxy-5-methyl- and 2-hydroxy-5-chloroacetophenone, *Russian Chemistry Bulletin*, **2003** 1230.
- 24 Larin G. M., Shul'gin V. F., Gusev A. N. et al. Molecular Structure and EPR Spectra of copper(II) complexes with 2-hydroxypropiophenone, *Russian Chemistry Bulletin*, **2004** 740.
- 25 Shul'gin V. F., Gusev A. N., Zub V. Ya. et al., EPR Spectra of copper(II) spacer-armed dimers based on 5-bromo-2-hydroxyacetophenone and aliphatic dicarboxylic acid acyl-hydrazones, *Russian Chemistry Bulletin*, **2005** 1752.
- 26 Shul'gin V. F., Gusev A. N., Chernega A. N. et al. Spacer-armed binuclear copper(II) complexes with aliphatic dicarboxylic acids and 2-hydroxy-5-nitroacetophenone acyl-bishydrazones, *Russian Chemistry Bulletin*, **2007**, 229.

- 27 Shul'gin V. F., Obuch A. I., Rusanov E. B., Binuclear copper(II) complexes with 4-formyl-5-hydroxy-3-methyl-1-phenylpirazole acyl-hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **54**, 1288 (2009).
- 28 Shul'gin V. F., Obuch A. I., Rusanov E. B., Binuclear copper complexes with saturated carboxylic acid and pyruvic acid acyl-hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **54**, 1137 (2009).
- 29 Hasty E. F., Wilson I., Hendricson D. N., Magnetic exchange interactions in transition-metal dimers. Schiff base compounds of salicylaldehyde with aromatic polyamines, *Inorg. Chem.*, **17**, 1834 (1973).
- 30 Larin G. M., Gusev A. N., Trush Yu. V. et al. EPR Spectra and Structure of copper(II) binuclear complexes with benzene dycarboxylic acids acyl-bishydrazones, *Russian Chemistry Bulletin*, **2007** 1898.
- 31 Shul'gin V. F., Trush Yu. V., Rusanov E. B. et al., Structure and EPR Spectra of copper(II) binuclear complexes with benzene dicarboxylic acids and 5-substituted 2-hydroxyacetophenone acyl-hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **55**, 812 (2010).
- 32 Shul'gin V. F., Zamnius E. A., Gusev A. N. et al., Spacer-armed binuclear copper(II) complexes with N-Benzoyl-amino-carboxylic acids salicylidenhydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **56**, 1678 (2011).
- 33 Shul'gin V. F., Zamnius E. A., Gusev A. N. et al., Binuclear copper(II) complexes with N-benzensulfonyl-L-aspartic acid acyl-hydrazones, *Koordinatsionnaya Khimiya*, **37**, 814 (2011).
- 34 Kasumov V. T., Köksal F. Z., Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Oxidative C-C Coupling in New Copper(II) Salicylaldiminates Containing Sterically Hindered Phenol, *Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 2553 (2001).
- 35 Das S., Muthukumaragopal G. P., Pal S., A one-dimensional assembly of a square-planar copper(II) complex with alternating short and long Cu...Cu distances. Metal ion spin-exchange via π - π interactions, *New. J. Chem.* **2003**, 1102.
- 36 Gusev A. N., Zamnius E. A., Shul'gin V. F. et al., Synthesis and structure of copper(II) complexes with salicyliden-imino-glutaric acid, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **56**, 1811 (2011).
- 37 Konnic O. V., Shul'gin V. F., Zamnius E. A. et al., Trinuclear copper(II) complexes on base of iminodiacetic acid salicylidenhydrazone, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **60**, 664 (2014).
- 38 Shul'gin V. F., Trush Yu. V., Konnic O. V. et al. Copper(II) binuclear complexes with benzene dicarboxylic acids acyl-bishydrazones and pyrrolidine or piperidine, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **56**, 919 (2011).
- 39 Shul'gin V. F., Trush Yu. V., Konnic O. V. et al., Binuclear copper(II) complexes with acyl-bis-hydrazones of cyclohexan dicarboxylic acid, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **56**, 755 (2011).
- 40 Shul'gin V. F., Trush Yu. V., Konnic O. V. et al., Structure and EPR Spectra of copper binuclear complexes with benzene dicarboxylic acids and trifluoroacetylacetone acyl bis-hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **57**, 270 (2012).
- 41 Shul'gin V. F., Konnic O. V., Gusev A. N. [et al.], Spacer-armed copper(II) complexes with benzenecarboxylic acids and trifluoroacetylacetone aroyl-hydrazones, *Dalton Trans*, **42**, **48**, 16878 (2013).
- 42 Shul'gin V. F., Konnic O. V., Gurtovoi R. I. et al., Trinuclear copper(II) complex with trimesic acid salicylidenhydrazone: synthesis, structure and magnetism, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **56**, 644 (2011).
- 43 Shul'gin V. F., Abhairava S. V., Konnic O. V. et al., Synthesis, structure and luminescence of lanthanide complexes with 3-methyl-4-formyl-1-phenylpirazol-5-on, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **57**, 476 (2012).
- 44 Shul'gin V. F., Pevzner N. S., Konnic O. V. et al., Some 3d-metal complexes with 3-methyl-4-formyl-1-phenylpirazol-5-on, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **59**, 184 (2014).
- 45 Konnic O. V., Shul'gin V. F., Abhairava S. V. et al., Mixed ligands lanthanide complexes with 3-methyl-4-formyl-1-phenylpirazol-5-on and 1,10-phenantroline, *Koordinatsionnaya Khimiya*, **40**, 32 (2013).
- 46 Shul'gin V. F., Abhairava S. V., Konnic O. V. et al., Anionic lanthanide complexes with 3-methyl-4-formyl-1-phenylpirazol-5-on, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **58**, 769 (2013).
- 47 Shul'gin V. F., Konnic O. V., Abhairava S. V. et al. The lanthanide anionic complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one and hydroxonium cation as a counter ion, *Inorg. Chim. Acta*, **402**, 33 (2013).

- 48 Konnik O. V., Bekirova Z. Z., Shul'gin V. F. et al., Gadolinium coordination compounds with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one diacyl-bis-hydrazones, *Izvestia vysshykh uchebnykh zavedeniy. Khimia i khimicheskay tekhnologiya*, **57**, 10 (2014).
- 49 Konnik O. V., Bekirova Z. Z., Shul'gin V. F. et al., Neodymium, Samarium and Europium complexes with imino-, oxo- and thio-diacetyl acid and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one diacyl-bis-hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **59**, 462 (2014).
- 50 Shul'gin V. F., Bekirova Z. Z., Konnik O. V., et al., Samarium complexes with saturated dicarboxylic acids and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one acyl-bis-hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **59**, 606 (2014).
- 51 Shul'gin V. F., Bekirova Z. Z., Konnik O. V. et al., Neodymium(III) complexes with saturated dicarboxylic acid and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one acyl hydrazones, *Koordinatsionnaya Khimiya*, **40**, 374 (2014).
- 52 Konnik O. V., Shul'gin V. F., Bekirova Z. Z. et al., Dysprosium(III) complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one acyl hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **59**, 1481 (2014).

УДК 546.185 + 547.787.1

КОНДЕНСАЦИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОГО АНГИДРИДА

Меметов Д. Р., Баевский М. Ю., Поддубов А. И., Цикалов В. В.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: memetov.d@mail.ru*

Изучена реакция конденсации карбоновых кислот с *o*-фенилендиамином в присутствии фосфорного ангидрида. Синтезирован ряд производных бензимидазола. Подобраны условия, позволяющие избежать элиминирования бензильного радикала в процессе конденсации *N*-бензил-1,2-фенилендиамин с карбоновыми кислотами. Строение ключевых соединений подтверждено методом ¹H-ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: *o*-фенилендиамин, карбоновая кислота, фосфорный ангидрид, конденсация, элиминирование, бензимидазол.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез бензимидазолов путем конденсации *o*-фенилендиамин с пространственно затрудненными карбоновыми кислотами требует достаточно жестких условий реакции и, как правило, приводит к низким выходам целевых продуктов. Из литературных источников известно, что для конденсации *o*-фенилендиамин с карбоновыми кислотами в качестве конденсирующих агентов используют соляную, полифосфорную и борную кислоты [1–4].

В ходе изучения процесса конденсации *o*-фенилендиамин с карбоновыми кислотами в присутствии различных конденсирующих агентов [1–6] была изучена возможность использования в вышеописанном процессе фосфорного ангидрида. В подобных условиях в 60-е годы из 2-гидроксифенилкарбоновой кислоты был синтезирован 2-(2-гидроксифенил)бензимидазол [7] с выходом более 90 %. Однако широкого применения данный метод в дальнейшем не получил. В связи с этим целью нашей работы было определение возможности использования фосфорного ангидрида в реакциях конденсации *o*-фенилендиамин с карбоновыми кислотами различных классов. Кроме того, интерес представлял синтез 1-бензил-2-арилбензимидазолов конденсацией *N*-бензил-1,2-фенилендиамин с рядом арилкарбоновых кислот в присутствии фосфорного ангидрида, так как конденсация данного соединения в присутствии всех других ранее исследованных конденсирующих агентов приводила к элиминированию бензильного радикала и образованию соответствующих незамещенных производных [2, 3].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Спектры ¹H-ЯМР получены на приборе Varian VXR-400 (400 МГц), внутренний стандарт – тетраметилсилан. Приведены химические сдвиги (δ-шкала) (Институт живых систем Северо-Кавказского федерального университета, г. Ставрополь).

1) Синтез 2-гидроксифенилбензимидазолов (1-3). В круглодонной колбе тщательно перемешивают эквимольные количества: 6,9 г 2-гидроксибензойной кислоты (0,05 моль), 5,4 г *o*-фенилендиамина (0,05 моль) и 7,1 г фосфорного ангидрида (0,05 моль). Полученную смесь нагревают до начала реакции. В дальнейшем подогрев не требуется, поскольку реакция протекает с выделением большого количества тепла. Полученный плав растворяют в 25 мл концентрированного едкого натра. Полученный раствор отфильтровывают под вакуумом и осаждают из раствора добавлением соляной кислоты до pH=5–6. Выпавший осадок бензимидазола фильтруют на воронке Бюхнера под вакуумом. Для очистки от примесей фосфатов осадок растворяют в 20% щелочи (0,1 моль) и кипятят раствор с активированным углем. После охлаждения раствор фильтруют и осаждают уксусной или соляной кислотой. Выходы: 2-(4-гидроксифенил)бензимидазол (95 %), Т. пл. 254–255 °С; 2-(3-гидрокси-фенил)бензимидазол (96 %), Т. пл. 245–247 °С; 2-(2-гидрокси-фенил)бензимидазол (80 %), Т. пл. 238–239 °С.

2) Синтез 2-алкил- и 2-арилбензимидазолов (4–6). В круглодонной колбе тщательно перемешивают эквимольные количества: карбоновой кислоты (0,05 моль), 5,4 г *o*-фенилендиамина (0,05 моль) и 7,1 г фосфорного ангидрида (0,05 моль). Полученную смесь нагревают на песчаной бане до начала реакции. Наблюдается разогрев реакционной массы и интенсивное выделение паров. Нагрев убирают. Полученный плав охлаждают и растворяют в 10 % растворе соляной кислоты. Далее кипятят раствор с активированным углем в течение 10 минут. После охлаждения фильтруют и из фильтрата осаждают 2-алкилбензимидазолы раствором 20 % щелочи до pH=8. Далее осадок отфильтровывают под вакуумом на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из воды или водного изопропанола.

3) Синтез N-бензил-2-нитроанилина (7). В колбе смешивают 0,1 моль 2-нитро-1-хлорбензола, 0,12 моль бензиламина, 0,15 моль Na₂CO₃ с 10 мл воды. Полученную смесь нагревают на песчаной бане с обратным холодильником. Окончание реакции контролируют по данным ТСХ. Реакционную массу растворяют в смеси воды с толуолом и наблюдают разделение слоев. Выход 18,5 г (85 %).

4) Синтез N-бензил-1,2-фенилендиамина (8).

а) Получение никеля Ренея. В стакане суспендируют в 10 мл воды 1 г тонкоизмельченного сплава Ni с Al, содержащего 30–50 % никеля. В суспензию постепенно без внешнего нагрева добавляют твердый КОН (NaOH) с такой скоростью, чтобы не возникало чрезмерного вспенивания. Внесение продолжают до переставания вспенивания ~ 2 г. По окончании дают постоять 10–15 мин., затем выдерживают 30 мин. На водяной бане, нагретой до 70 °С, декантируют воду, 2–3 раза промывают темный порошок дистиллированной водой, затем 2–3 раза абсолютным этанолом. В случае неиспользования катализатора его необходимо хранить под слоем воды во избежание самовоспламенения [8].

б) Восстановление N-бензил-2-нитроанилина. В плоскодонную колбу со скелетным никелем, снабженную обратным холодильником, поместили N-бензил-2-нитроанилин **7** 18 г и 20 мл изопропилового спирта, затем нагревают при перемешивании. Сверху обратного холодильника помещают капельную воронку с 10 мл гидразингидрата. Гидразин прибавляют по каплям, следя за тем, чтобы не происходило сильного вспенивания. Реакцию ведут при постоянном кипении. Конец реакции можно считать по изменению цвета реакционной массы с оранжевого на зеленый. После реакцию массу кипятят с добавлением активированного угля в течение 10 минут. Затем фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера, растворитель отгоняют при пониженном давлении.

Выход N-бензил-1,2-фенилендиамина 9 г (60 %).

5) 1-бензил-2-(4-гидроксифенил)бензимидазол (9). В круглодонной колбе тщательно перемешивают эквимолярные количества: 4-гидроксибензойной кислоты (0,05 моль), N-бензил-1,2-фенилендиамина **8** (0,05 моль) и 7,1 г фосфорного ангидрида (0,05 моль). Полученную смесь нагревают до начала реакции. В дальнейшем подогрев не требуется, поскольку реакция протекает с выделением большого количества тепла. Полученный плав растворяют в 25 мл концентрированного едкого натра. Полученный раствор отфильтровывают под вакуумом и осаждают из раствора добавлением соляной кислоты до pH=5–6. Выпавший 1-бензил-2-(4-гидрокси-фенил)бензимидазол фильтруют на воронке Бюхнера под вакуумом. Для очистки от примесей фосфатов осадок растворяют в 20% щелочи и кипятят раствор с активированным углем. После охлаждения раствор фильтруют и снова осаждают соляной кислотой. Выход – 10 г (67 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что применение фосфорного ангидрида в случае стерически затрудненных кислот имеет свои определенные преимущества, позволяя получить ряд 2-арилбензимидазолов, которые не образуются в результате конденсации по Филлипсу [1]. Несомненным преимуществом данного метода является значительное сокращение времени реакции и уменьшение энергетических затрат, чем в случае использования других методов [1–4]. Так, время реакции с использованием в качестве конденсирующего агента фосфорного ангидрида составило 5–7 минут, в отличие от 2 часов для фосфорной кислоты [6] и 2 суток для метаборной кислоты (HBO_2) [3], при сравнимых выходах полученных бензимидазолов (Табл. 1).

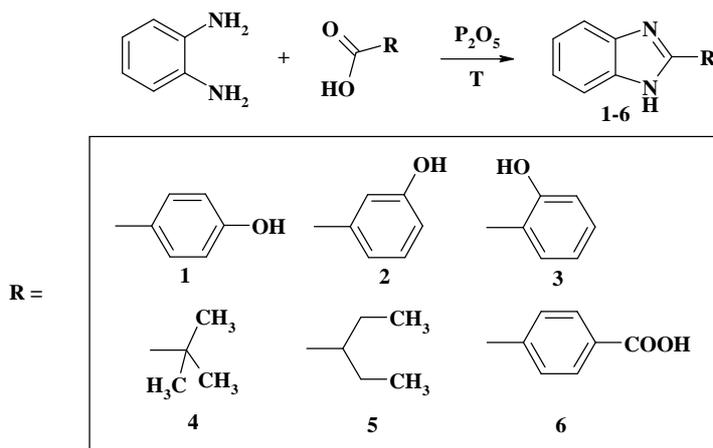


Рис. 1. Общая схема синтеза бензимидазолов.

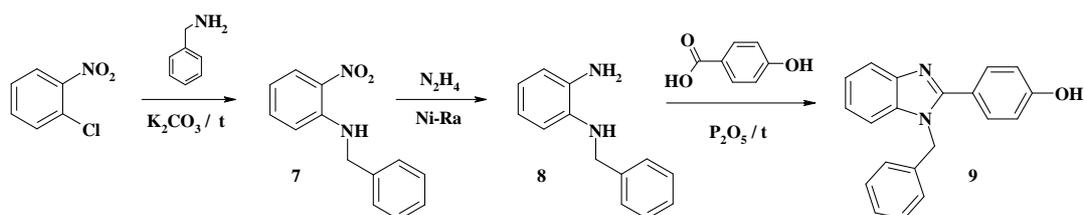
Таблица 1
Выходы 2-замещенных бензимидазолов в зависимости от строения карбоновой кислоты

Продукты	Т. пл., °С	Выход P ₂ O ₅ , %	Выход HBO ₂ [3], %	Выход HCl, %	Выход H ₃ PO ₄ [6], %
2-(4-гидроксифенил)бензимидазол (1)	254–255	95	-	0	-
2-(3-гидроксифенил)бензимидазол (2)	245–247	96	-	0	-
2-(2-гидроксифенил)бензимидазол (3)	238–239	97	87	0	-
2- <i>трет</i> -бутилбензимидазол (4)	293 – 294	81	85	15	43 ± 3
2-(1-этилпропил)бензимидазол (5)	217 – 219	87	85	34	67 ± 5
4-(бензимидазол-2-ил)бензойная кислота (6)	> 300	48	-	0	-

Одной из проблем в синтезе 1-замещенных бензимидазолов, содержащих различные несимметричные заместители в ароматическом кольце, является таутомерная природа бензимидазольного кольца. В связи с этим N-алкилирование соответствующих бензимидазолов приводит к образованию трудно разделяемой смеси изомеров. Решением данной проблемы является метод, основанный на предварительном получении соответствующих N-алкил-*o*-фенилендиаминов, с последующей их конденсацией с соответствующими карбоновыми кислотами [5]. Однако в случае конденсации N-бензил-*o*-фенилендиамина с арилкарбоновыми

кислотами в присутствии различных конденсирующих агентов (соляная, фосфорная, борная и метаборная кислот) наблюдается элиминирование бензильного радикала и образование соответствующего бензимидазола незамещенного по первому положению [2, 3].

Как показали наши исследования, при конденсации N-бензил-1,2-фенилендиамина **8** с гидроксibenзойными кислотами в присутствии фосфорного ангидрида бензильный радикал не элиминируется и в качестве основного продукта реакции образуется N-бензилпроизводное. Так, в случае конденсации с 4-гидроксибензойной кислотой был получен 1-бензил-2-(4-гидроксифенил)бензимидазол **9** с выходом 67%. ¹H-ЯМР (DMSO-d₆): 5,55с (2H, CH₂); 6,95-7,75м (13H, CH_{аром}); 10с (1H, OH (фенокс.)).



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана принципиальная возможность получения производных бензимидазола с использованием фосфорного ангидрида в качестве конденсирующего агента, со значительным сокращением времени реакции.
2. Подобраны условия конденсации карбоновых кислот с N-бензил-1,2-фенилендиамином, при которых не происходит элиминирование алкиларильного заместителя.

Список литературы

1. Пожарский А. Ф. Успехи химии имидазолов / А. Ф. Пожарский, А. М. Симонов, А. Д. Тарновский // Успехи химии. – 1966. – Т. 35. – № 2. – С. 271–285.
2. Столярова Т. Ю. Полифосфорная кислота и некоторые другие конденсирующие агенты в реакциях образования бензазолов / Т. Ю. Столярова, Н. С. Немировская, А. В. Ельцов // Межвузовский сборник научных трудов. – Производные бензимидазола и других ароматических систем в синтезе мономеров. – Ленинград, 1982. – № 2795. – С. 69–79.
3. Баевский А. М. Борные кислоты в реакциях конденсирования карбоновых кислот с о-фенилендиамином / А. М. Баевский, М. Ю. Баевский, В. В. Цикалов [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24 (63). – № 2. – С. 339–346.
4. Grimmett M. R. Imidazole and benzimidazole synthesis // M. R. Grimmett – 1997. – Academic Press. – P. 63–103.
5. Баевский М. Синтез производных 1-алкил-2-аминоалкил-бензимидазола / М. Ю. Баевский, А. И. Поддубов, В. В. Цикалов // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, Химия». – 2011. – Т. 24. – № 2. – С. 385–389.
6. Баевский М. Ю. Конденсация о-фенилендиамин с карбоновыми кислотами в присутствии ортофосфорной кислоты / М. Ю. Баевский, Д. Р. Меметов // Ученые записки Крымского

- федерального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2015. – Т. 1 (67). – № 1. – С. 191–196.
7. Иоффе И. С. 2-(*o*-гидроксифенил)бензимидазол / И. С. Иоффе, Д. Н. Глебовский // ЖОБщ.Х. – 1960. – Т. 30. – С. 1158–1163.
 8. Практикум по органической химии // В. И. Теренин [и др.], под редакцией академика РАН Н. С. Зефирова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, – 2010. – 568 с.

CARBONIC ACIDS CONDENSATION WITH *o*-FENILENDIAMIN WITH THE PRESENCE OF PHOSPHORIC ANHYDRIDE

Memetov D. R., Bayevsky M. Yu., Poddubov A. I., Tsikalov V. V.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: memetov.d@mail.ru*

The reaction of carbonic acids condensation with *o*-phenylenediamine with the presence of phosphoric anhydride is studied. A number of derivatives of benzimidazole is synthesized. The conditions to avoid the elimination of the benzyl radical in the process of the condensation of N-benzyl-1,2-phenylenediamine with the carbonic acids are chosen. The structure of the key compounds connections by the ¹H-nuclear magnetic resonance-spectroscopy methods is confirmed.

The reaction of carbonic acids condensation with *o*-phenylenediamine with the presence of phosphoric anhydride is studied. The synthesis of the benzimidazoles by the condensation of *o*-phenylenediamine with spatially-complicated carbonic acids demands severe enough reaction conditions and, as a rule, results to the poor yields of the target products. The studies claim that for the condensation of *o*-phenylenediamine with the carbonic acids as the condensing agents the hydrochloric, polyphosphorus and boric acids are used.

While studying the process of the *o*-phenylenediamine condensation with the carbonic acids with the presence of the various condensing agents, the possibility of the use of the phosphoric anhydride in the described process has been examined. Under the similar conditions in the 1960-s the 2-(2-hydroxyphenyl)benzimidazole with the output of more than 90% from 2-hydroxybenzole acid was synthesized.

However this method wasn't widely used further. In this regard the possibility of the use of the phosphoric anhydride in the reactions of *o*-phenylenediamine condensation and with carbonic acids of various classes is the purpose of present work. Besides, the synthesis of 1-benzyl-2-arylbenzimidazoles condensation of the N-benzyl-1,2-phenylenediamine with a number of arylcarbonic acids with the presence of phosphoric anhydride as the condensation of this compound with the presence of all the other earlier studied condensing agents led to the elimination of the benzyl radical and the formation of the relevant not replaced derivatives is of interest. A number of derivatives of benzimidazole is synthesized. The conditions to avoid the elimination of the benzyl radical in the process of the condensation of N-benzyl-1,2-phenylenediamine with the carbonic acids are chosen. The structure of the key compounds by the ¹H-nuclear magnetic resonance-spectroscopy methods is confirmed.

Keywords: *o*-phenylenediamine, carbonic acid, phosphoric anhydride, condensation, synthesis, elimination, benzimidazole.

References

1. Pojarsky A. F., Simonov A. M., Tarnovsky A.D. Successes of chemistry imidazoles, *Uspehi Himii*, **35** (2), 271, (1966).
2. Stolyarova T. Y., Nemirivskaya N. S., Eltcov A. V., Poliphosforic acid and some other condensing agents in the reactions of formation benzazoles, *Mezhvuzovskiy collection of scientific labours - Leningrad*, **2**, 69, (1982).
3. Baevsky A. M., Baevsky M. Y., Tsikalov V. V., Boric acids in the reactions of condensation hydrocarboxylic acids with *o*-phenylenediamine, *Sci. Not. Tavrida V.I.Vernadsky Nat. Univ, Ser. Biology, Chemistry* **24** (63), 2, 339, (2011).
4. Grimmett M. R. Imidazole and benzimidazole synthesis, Academic Press, 63, (997).
5. Baevsky M. Y., Poddubov A. I., Tsikalov V. V., Synthesis of derivatives of 1-alkil-2-aminoalkil-benzimidazoles, *Sci. Not. Tavrida V.I.Vernadsky Nat. Univ, Ser. Biology, Chemistry* **24**(63), 2, 385 (2011).
6. Baevsky M. Y., Memetov D. R., Condensation of *o*-phenylenediamines with carboxylic acids in presence orthophosforic acid, *Sci. Not. V. I. Vernadsky Crimean Federal University Ser. Biology, Chemistry*, 1 (67), 1, 191, (2015).
7. Ioffe I. S., Glebovsky D. N., 2-(*o*-Hydroxyphenyl)benzimidazole, *J. Obsh. Chim.*, 1158, (1960).
8. Terenin V. I, *Practical work on organic chemistry*, M. BINOM, 568 p. (2010).

УДК 547.918:543.42:615.074

САПОНИНЫ ФИТОКОМПЛЕКСА «ХЕДЕРИКС+»

Яковишин Л. А.¹, Гришкова В. И.², Корж Е. Н.¹

¹ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь,
Республика Крым, Россия

²Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный
университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: chemsevntu@rambler.ru

Установлен состав сапонинов фитокомплекса «Хедерикс+». Показано, что в нем преобладают гликозиды хедерагенина. Наибольшее содержание отмечено для 3-О- α -L-рамнопиранозил-(1→2)-О- α -L-арабинопиранозида хедерагенина (α -хедерина), его 28-О- α -L-рамнопиранозил-(1→4)-О- β -D-глюкопиранозил-(1→6)-О- β -D-глюкопиранозилового эфира (хедерасапонина С) и 3-О-сульфат-28-О- α -L-рамнопиранозил-(1→4)-О- β -D-глюкопиранозил-(1→6)-О- β -D-глюкопиранозилового эфира олеаноловой кислоты (хедерасапонина F). В комплексе также найдены стероидные сапонины.

Ключевые слова: Хедерикс+, сапонины, α -хедерин, хедерасапонин С, хедерасапонин F, ТСХ.

ВВЕДЕНИЕ

Плющ обыкновенный *Hedera helix* L. (Araliaceae Juss.) издавна применяют для лечения кашля [1]. На основе его листьев разработано несколько лекарственных препаратов [1, 2]. В России и странах СНГ препараты плюща являются одними из наиболее популярных средств для лечения кашля [3].

Разработаны комбинированные отхаркивающие средства, содержащие экстракт листьев плюща. Это, например, препараты «Бронхиал плюс с плющом, мальвой и витамином С» (Чешская Республика) [4] и «Бронхипрет» (Германия) [2]. «Бронхипрет» включает экстракт тимьяна обыкновенного (*Thymus vulgaris*) [2].

Недавно был разработан фитокомплекс «Хедерикс+» (Россия), содержащий экстракты листьев мать-и-мачехи обыкновенной *Tussilago farfara* L. (Asteraceae Bercht. & J. Presl), травы тимьяна ползучего (чабреца) *Thymus serpyllum* L. (Lamiaceae Lindl.) и листьев плюща обыкновенного [5]. «Хедерикс+» рекомендован в качестве отхаркивающего средства в комплексной терапии воспалительных заболеваний дыхательных путей.

Известно, что плющ обыкновенный содержит тритерпеновые гликозиды [1]. Они объясняют фармакологическое действие растения и препаратов на его основе. Главным действующим сапонином плюща является α -хедерин (3-О- α -L-рамнопиранозил-(1→2)-О- α -L-арабинопиранозид хедерагенина) [6]. Установлено, что он стимулирует β_2 -адренорецепторы в клетках эпителия легких и мышц бронхов. При этом альвеоциты 2-го типа образуют сурфактант, снижающий

вязкость слизи и облегчающий откашливание. Активация β_2 -рецепторов приводит к расслаблению мышц и расширению бронхов [6, 7].

Исследованы комплексы тритерпеновых гликозидов препаратов плюща «Геделикс» [8, 9] и «Проспан» [10]. Об особенностях гликозидного состава фитокомплекса «Хедерикс+» ранее не сообщалось. Поэтому в настоящей статье приведены результаты выделения и ТСХ-анализа суммы сапонинов этого фитокомплекса.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использовали фитокомплекс «Хедерикс+» производства ООО «Витаукт-пром» (Россия), свидетельство о государственной регистрации № RU.77.99.11.003.Е.046250.11.11 от 04.11.2011.

Получение суммы сапонинов (1 способ). К 1 мл фитокомплекса приливали 5×1 мл гексана (рис. 1). Смесь перемешивали и оставляли для расслоения жидкостей. Верхний (гексановый) слой отделяли. К полученному остатку добавляли 1 мл *n*-бутанола, предварительно насыщенного водой. Смесь перемешивали и оставляли для расслоения жидкостей. Верхний (водно-спиртовый) слой отделяли и далее анализировали на наличие сапонинов методом восходящей ТСХ.

Получение суммы сапонинов (2 способ). К 1 мл фитокомплекса приливали 5×1 мл смеси хлороформ-бензол (7:3 по объему) (рис. 1). Смесь перемешивали и оставляли для расслоения жидкостей. Нижний (хлороформ-бензольный) слой отделяли. К полученному остатку добавляли 1 мл *n*-бутанола, предварительно насыщенного водой. Смесь перемешивали и оставляли для расслоения. Верхний (водно-спиртовый) слой отделяли и далее анализировали на наличие сапонинов методом восходящей ТСХ.

Вещества идентифицировали с заведомыми образцами сапонинов известного строения, выделенных нами ранее из листьев плющей канарского *Hedera canariensis* Willd. [11], крымского *Hedera taurica* Carr. [12] и обыкновенного *Hedera helix* L. [13, 14].

ТСХ-анализ проводили на высокоэффективных пластинках «Sorbfil» («Сорбполимер», Россия) марки ПТСХ-П-В-УФ-254 с размером частиц силикагеля 8–12 мкм (тип сорбента СТХ-1ВЭ). Длина пластинок 8 см. На пластинки наносили по 0,02 мл водно-бутанольного экстракта. Экстракт гликозидов фитокомплекса и образцы гликозидов известного строения наносили на одну и ту же пластинку для ТСХ. Для элюирования использовали системы растворителей $\text{CHCl}_3\text{--CH}_3\text{OH--H}_2\text{O}$ (100:25:3) и $\text{CHCl}_3\text{--CH}_3\text{OH--25\% водный NH}_3$ (100:40:4). Хроматографировали дважды.

Детектирование тритерпеновых гликозидов осуществляли 0,2% раствором *пара*-оксибензальдегида в 1 М растворе серной кислоты [15]. Хроматограммы после обработки реагентом нагревали до 100°C. Величины R_f сапонинов приведены в табл. 1 (для трех параллельных экспериментов; погрешность определения R_f составляет $\pm(0,01\text{--}0,03)$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно из фитокомплекса удаляли малополярные вещества (хлорофиллы и другие) двумя способами – путем обработки его гексаном (1 способ) или смесью хлороформ-бензол (2 способ) (рис. 1). Сапонины из остатков извлекали *n*-бутанолом, насыщенным водой. Полученные бутанольные экстракты, по данным ТСХ, идентичны и содержат несколько соединений, обозначенных нами цифрами **1'–2'** для стероидных гликозидов и 1–9 для тритерпеновых гликозидов.

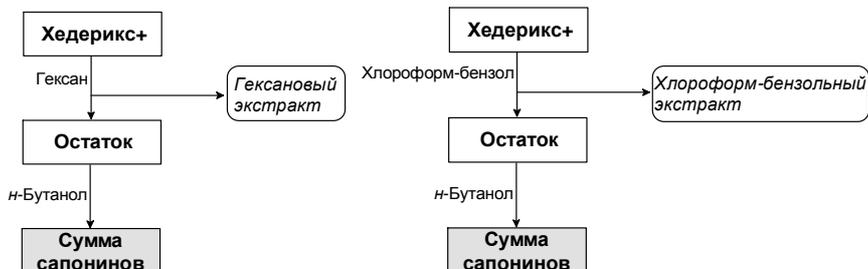
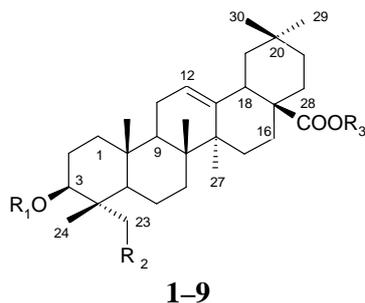


Рис. 1. Схема выделения суммы сапонинов фитокомплекса «Хедерикс+».

Стероидные гликозиды **1'** и **2'** идентичны по своей хроматографической подвижности 3-О-β-*D*-глюкопиранозидам стигмастерина и β-ситостерина (соответственно). На хроматограммах пятна гликозидов **1'** и **2'** имеют малиновый и красный цвет.



Гликозид	R ₁	R ₂	R ₃
1	<i>Arar</i> α→	H	H
2	<i>Arar</i> α→	OH	H
3	⁻ O ₃ S→	H	H
4	<i>Rhap</i> α-(1→2)- <i>Arar</i> α→	H	H
5	<i>Rhap</i> α-(1→2)- <i>Arar</i> α→	OH	H
6	<i>Arar</i> α→	OH	←βGlc _p -(6←1)-βGlc _p -(4←1)-αRhap
7	⁻ O ₃ S→	H	←βGlc _p -(6←1)-βGlc _p -(4←1)-αRhap
8	<i>Rhap</i> α-(1→2)- <i>Arar</i> α→	H	←βGlc _p -(6←1)-βGlc _p -(4←1)-αRhap
9	<i>Rhap</i> α-(1→2)- <i>Arar</i> α→	OH	←βGlc _p -(6←1)-βGlc _p -(4←1)-αRhap

Тритерпеновые сапонины **2**, **5**, **6** и **9** идентичны по своей хроматографической подвижности в различных системах растворителей (табл. 1) и цвету пятен, соответственно, 3-О- α -L-арабинопиранозиду хедерагенина, 3-О- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 2)-О- α -L-арабинопиранозиду хедерагенина, 3-О- α -L-арабинопиранозил-28-О- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 4)-О- β -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 6)-О- β -D-глюкопиранозиду хедерагенина и 3-О- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 2)-О- α -L-арабинопиранозил-28-О- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 4)-О- β -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 6)-О- β -D-глюкопиранозиду хедерагенина. Гликозиды хедерагенина на пластинах для ТСХ имеют сине-фиолетовый цвет.

Соединения **3** и **7** представляют собой 3-О-сульфат олеаноловой кислоты и его 28-О- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 4)-О- β -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 6)-О- β -D-глюкопиранозиловый эфир. Пятна сульфатированных соединений – ярко-розового цвета, появляются на ТСХ-пластинках в первую очередь [10].

Таблица 1
Величины R_f сапонинов, содержащихся в фитокомплексе «Хедерикс+»

Сапонин	Величины R_f сапонинов	
	система CHCl ₃ -CH ₃ OH-NH ₃ (100:40:4)	система CHCl ₃ -CH ₃ OH-H ₂ O (100:25:3)
1'	0,91	0,97
2'	0,89	0,95
1	0,83	0,91
2	0,75	0,89
3	0,71	0,66
4	0,68	0,89
5	0,53	0,79
6	0,29	0,18
7	0,25	0,07
8	0,21	0,13
9	0,19	0,10

Тритерпеновые гликозиды **1**, **4** и **8** были идентифицированы как 3-О- α -L-арабинопиранозид олеаноловой кислоты, 3-О- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 2)-О- α -L-арабинопиранозид олеаноловой кислоты и 3-О- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 2)-О- α -L-арабинопиранозил-28-О- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 4)-О- β -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 6)-О- β -D-глюкопиранозид олеаноловой кислоты. Пятна гликозидов олеаноловой кислоты на хроматограммах имеют розовый цвет.

В составе фитокомплекса преобладают сапонины, агликоном которых является хедерагенин, так как пятна соответствующих гликозидов на хроматограммах имели наибольшую площадь. Максимальное содержание отмечено для тритерпеновых гликозидов **4** (α -хедерин), **7** (хедерасапонин F) и **9** (хедерасапонин C). Гликозид **9** является доминирующим среди всех сапонинов фитокомплекса. Таким образом, по разнообразию тритерпеновых гликозидов фитокомплекс «Хедерикс+» существенно

не отличается от известных немецких лекарственных препаратов от кашля «Проспан» [5] и «Геделикс» [8, 9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Из фитоконплекса «Хедерикс+» выделена сумма сапонинов и проведен ее ТСХ-анализ в различных системах растворителей. Идентифицированы основные сапонины препарата, среди которых преобладают гликозиды хедерагенина.
2. В сумме сапонинов наибольшее содержание отмечено для 3-О- α -L-рамнопиранозил-(1→2)-О- α -L-арабинопиранозид хедерагенина (α -хедерина), его 28-О- α -L-рамнопиранозил-(1→4)-О- β -D-глюкопиранозил-(1→6)-О- β -D-глюкопиранозилового эфира (хедерасапонина С) и 3-О-сульфат-28-О- α -L-рамнопиранозил-(1→4)-О- β -D-глюкопиранозил-(1→6)-О- β -D-глюкопиранозилового эфира олеаноловой кислоты (хедерасапонина F).
3. По разнообразию тритерпеновых гликозидов фитоконплекса «Хедерикс+» существенно не отличается от лекарственных препаратов «Проспан» и «Геделикс».

Список литературы

1. Hostettmann K. Saponins / K. Hostettmann, A. Marston. – Cambridge: Cambridge University Press, 1995. – 548 p.
2. Зузук Б. М. Плющ вьющийся *Hedera helix* L. (аналитический обзор) / Б. М. Зузук, Р. В. Куцик, Л. И. Зузук // Провизор. – 2003. – № 12. – С. 13–14.
3. Розничний ринок препаратів для усунення симптомів простуди та кашля (R05) в Росії та країнах СНГ // Ремедиум. – 2007. – № 8. – С. 62–64.
4. Луценко Ю. О. Маркетингове та фармакоеконімічне дослідження ринку лікарських засобів України на основі плюща звичайного / Ю. О. Луценко, Г. Д. Гасюк, Р. Є. Дармограй // Клініч. фармац., фармакотер. та мед. стандартиз. – 2009. – № 1–2. – С. 170–174.
5. Хедерикс+ (Hederix+). Інструкція по використанню фитоконплекса. ООО «Витаукт-пром» (Росія), свідетельство о государственной регистрации № RU.77.99.11.003.E.046250.11.11 от 04.11.2011.
6. α -Hederin, but not hederacoside C and hederagenin from *Hedera helix*, affects the binding behavior, dynamics, and regulation of β_2 -adrenergic receptors / A. Sieben, L. Prenner, T. Sorkalla [et al.] // Biochemistry. – 2009. – Vol. 48, № 15. – P. 3477–3482.
7. Boltshauser V. Wirkmechanismus von efeu entschlüsselt. Efeusaponine entfalten eine β -adrenerge Wirkung in den Atemwegen / V. Boltshauser // Phytotherapie. – 2006. – № 4. – S. 20–22.
8. Яковичин Л. А. Комплекс тритерпеновых гликозидов лекарственного препарата Hedelix® / Л. А. Яковичин, В. И. Гришконец // Химия природ. соедин. – 2003. – № 5. – С. 417–418.
9. Визначення тритерпенових глікозидів у препараті «Геделікс» за допомогою тонкошарової хроматографії / Л. О. Яковичин, Г. Л. Кузнецова, М. А. Рубінсон, О. М. Корж // Фармац. журн. – 2006. – № 6. – С. 62–65.
10. Исследование тритерпеновых гликозидов лекарственного препарата проспан® / Л. А. Яковичин, М. А. Вожжова, А. Л. Кузнецова, В. И. Гришконец // Журн. орг. и фарм. химии. – 2005. – Т. 3, вып. 1 (9). – С. 57–59.
11. Тритерпеновые гликозиды *Hedera canariensis* L. Строение гликозидов L-A, L-B₁, L-B₂, L-C, L-D, L-E₁, L-G₁, L-G₂, L-G₃, L-G₄, L-H₁, L-H₂ и L-I₁ из листьев *Hedera canariensis* / В. И. Гришконец, Д. Ю. Сидоров, Л. А. Яковичин [и др.] // Химия природ. соедин. – 1996. – № 3. – С. 377–383.

12. Тритерпеновые гликозиды *Hedera taurica* L. Структура таурозида E из листьев *Hedera taurica* / А. С. Шашков, В. И. Гришковец, А. А. Лолойко [и др.] // Химия природ. соедин. – 1987. – № 3. – С. 363–366.
13. Тритерпеновые гликозиды *Hedera helix* L. Структура гликозидов L-1, L-2a, L-2b, L-3, L-4a, L-4b, L-6a, L-6b, L-6c, L-7a и L-7b из листьев плюща обыкновенного / В. И. Гришковец, А. Е. Кондратенко, Н. В. Толкачева [и др.] // Химия природ. соедин. – 1994. – № 6. – С. 742–746.
14. Тритерпеновые гликозиды *Hedera helix* L. Структура тритерпеновых сульфатов и их гликозидов / В. И. Гришковец, А. Е. Кондратенко, А. С. Шашков, В. Я. Чирва // Химия природ. соедин. – 1999. – № 1. – С. 87–90.
15. Яковишин Л. А. Детектирующие реагенты для ТСХ тритерпеновых гликозидов / Л. А. Яковишин // Химия природ. соедин. – 2003. – № 5. – С. 419–420.

SAPONINS OF THE PHYTOCOMPLEX HEDERIX+

Yakovishin L. A.¹, Grishkovets V. I.², Korzh E. N.¹

¹Sevastopol State University, Sevastopol, Crimea, Russian Federation

²V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation

E-mail: chemseventu@rambler.ru

A recently developed the phytocomplex Hederix+ (Vitauct-prom, Russia), containing extracts of common coltsfoot leaves *Tussilago farfara* L. (Asteraceae Bercht. & J. Presl), creeping thyme herb *Thymus serpyllum* L. (Lamiaceae Lindl.) and common ivy leaves *Hedera helix* L. (Araliaceae Juss.). Hederix+ is recommended as an expectorant in the treatment of inflammatory diseases of the respiratory tract.

It is known that different ivy species containing triterpene glycosides. Their presence explains the pharmacological effect of ivy and drugs based on it.

Beforehand a low polar substance (chlorophylls etc.) removed from phytocomplex by treating it with hexane or a mixture of chloroform-benzene. Saponins were extracted from obtained residue by *n*-butanol saturated with water. The butanol extracts were analyzed by TLC. According to TLC they containing several groups of saponins.

Saponins of Hederix+ were identified using authentic samples of triterpene and steroid glycosides of known structure that we isolated from leaves of Canary ivy *Hedera canariensis* Willd., common ivy *Hedera helix* L. and Crimean ivy *Hedera taurica* Carr.

By TLC analysis there were identified oleanolic acid 3-O-sulfate, 3-O-sulfate-28-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranoside, 3-O- α -L-arabinopyranoside, 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-O- α -L-arabinopyranoside and 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-O- α -L-arabinopyranosyl-28-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranoside.

The hederagenin glycosides are predominant in studying phytocomplex. The highest content was observed for hederagenin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-O- α -L-arabinopyranoside (α -hederin), oleanolic acid 3-O-sulfate-28-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranoside (hederasaponin F) and hederagenin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-O- α -L-arabinopyranosyl-28-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranoside

(hederasaponin C), with the latter dominating. Moreover, were found hederagenin 3-O- α -L-arabinopyranoside and 3-O- α -L-arabinopyranosyl-28-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranoside.

In addition to triterpene glycosides there were identified two steroid glycosides: stigmasterol and β -sitosterol 3-O- β -D-glucopyranosides.

Keywords: Hederix+, saponins, α -hederin, hederasaponin C, hederasaponin F, TLC.

References

1. Hostettmann K., Marston A., *Saponins*, 548 p. (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
2. Zuzuk B.M., Kutsik R.V., Zuzuk L.I., Ivy creeping *Hedera helix* L. (analytical review), *Provizor*, 12, 13 (2003). (in Russ.).
3. The retail market for drugs to eliminate the symptoms of colds and cough (R05) in Russia and CIS countries, *Remedium*, 8, 62 (2007). (in Russ.).
4. Lutsenko Yu.O., Gasjuk A.D., Darmohray R.Ye., Marketing and pharmaco-economic investigations of the medicines, based on the *Hedera helix* content, in ukrainian market, *Clinic. Pharm., Pharmacother. & Med. Standardiz.*, 1–2, 170 (2009). (in Ukr.).
5. *Hederix+*, Instructions for use of phytocomplex, Vitauct-prom (Russia), certificate of state registration № RU.77.99.11.003.E.046250.11.11 on 04.11.2011. (in Russ.).
6. Sieben A., Prenner L., Sorkalla T., Wolf A., Jakobs D., Runkel F., Häberlein H., α -Hederin, but not hederacoside C and hederagenin from *Hedera helix*, affects the binding behavior, dynamics, and regulation of β_2 -adrenergic receptors, *Biochemistry*, **48** (15), 3477 (2009).
7. Boltshauser V. Wirkmechanismus von efeu entschlüsselt. Efeusaponine entfalten eine β -adrenerge Wirkung in den Atemwegen, *Phytotherapie*, 4, 20 (2006).
8. Yakovishin L. A., Grishkovets V.I., Triterpene glycosides of the medicinal preparation Hedelix[®], *Khim. Prirod. Soedin.*, 5, 417 (2003). (in Russ.).
9. Yakovishin L. A., Kuznetsova A. L., Rubinson M. A., Korzh E.N., Determination of the triterpene glycosides in the medicinal preparation hedelix by TLC, *Farm. Zhurn.*, 6, 62 (2006). (in Ukr.).
10. Yakovishin L. A., Vozzhova M. A., Kuznetsova A. L., Grishkovets V.I., Study of triterpene glycosides of the drug prospan[®], *Zhurn. Org. Farm. Khim.*, **3** (1), 57 (2005). (in Russ.).
11. Grishkovets V. I., Sidorov D. Yu., Yakovishin L. A., Arnautov N. N., Shashkov A. S., Chirva V. Ya., Triterpene glycosides of *Hedera canariensis* I. Structures of glycosides L-A, L-B₁, L-B₂, L-C, L-D, L-E₁, L-G₁, L-G₂, L-G₃, L-G₄, L-H₁, L-H₂, and L-I₁ from the leaves of *Hedera canariensis*, *Khim. Prirod. Soedin.*, 3, 377 (1996). (in Russ.).
12. Shashkov A. S., Grishkovets V. I., Loloyko A. A., Chirva V. Ya., Triterpene glycosides of *Hedera taurica* I. Structure of tauroside E from the leaves of *Hedera taurica*, *Khim. Prirod. Soedin.*, 3, 363 (1987). (in Russ.).
13. Grishkovets V.I., Kondratenko A.E., Tolkacheva N.V., Shashkov A.S., Chirva V. Ya., Triterpene glycosides of *Hedera helix* I. The structures of glycosides L-1, L-2a, L-2b, L-3, L-4a, L-4b, L-6a, L-6b, L-6c, L-7a, and L-7b from the leaves of common ivy, *Khim. Prirod. Soedin.*, 6, 742 (1994). (in Russ.).
14. Grishkovets V. I., Kondratenko A. E., Shashkov A. S., Chirva V. Ya., Triterpene glycosides of *Hedera helix* III. Structure of the triterpene sulfates and their glycosides, *Khim. Prirod. Soedin.*, 1, 87 (1999). (in Russ.).
15. Yakovishin L. A., Developers for TLC of triterpene glycosides, *Khim. Prirod. Soedin.*, 5, 419 (2003). (in Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Баевский Михаил Юрьевич	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. х. н., доцент кафедры органической и биологической химии, e-mail: b_m_y@mail.ru
Бакунова Анна Васильевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», магистрант кафедры физиологии человека и животных и биофизики
Белалов Вадим Вадимович	Медицинская академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», ассистент кафедры нормальной физиологии, e-mail: vadim.belalov@mail.ru
Гришковец Владимир Иванович	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», д. х. н., профессор кафедры общей и физической химии
Деулин Борис Иванович	БОУ ОО СПО «Орловский технологический техникум», преподаватель, e-mail: boris1967or@qip.ru
Дягилева Юлия Олеговна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. б. н., доцент кафедры общей психологии, e-mail: yulia_dyagileva@mail.ru
Землянская Наталья Анатольевна	Медицинская академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», ассистент кафедры внутренней медицины № 1 с курсом клинической фармакологии
Кайда Анна Ивановна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», магистрант кафедры физиологии человека и животных и биофизики
Коваль Светлана Яковлевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. м. н., доцент кафедры теории и методики адаптивной физической культуры, физической реабилитации и оздоровительных технологий
Колбасин Павел Николаевич	Медицинская академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», д. м. н., профессор кафедры гигиены и экологии

Конник Олег Владимирович	Федеральное бюджетное учреждение «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Севастополе», директор, к. х. н., доцент, e-mail: smpost@gmail.com
Корениук Иван Иванович	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», д. б. н., профессор кафедры биохимии кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: ikoreniuk@yandex.ru
Коренькова Олеся Олеговна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», ассистент кафедры лесного и садово-паркового хозяйства, e-mail: o.o.korenkova@mail.ru
Корж Елена Николаевна	ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», к. х. н., доцент кафедры химии
Костюк Александра Сергеевна	Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, кафедра биохимии ННЦ «Институт биологии», к. б. н., ассистент, e-mail: alexkostyuk@mail.ru
Курбетдинова Зера Романовна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», аспирант кафедры теории и методики адаптивной физической культуры, физической реабилитации и оздоровительных технологий
Кучер Евгения Николаевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», к. б. н., доцент кафедры ботаники и физиологии растений и биотехнологий, e-mail: evgenia.kucher@gmail.com
Меметов Дилявер Ремзиевич	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», магистрант кафедры органической и биологической химии, e-mail: memetov.d@mail.ru
Минина Елена Николаевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. б. н., доцент кафедры теории и методики адаптивной физической культуры, физической реабилитации и оздоровительных технологий
Мишин Николай Петрович	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», старший преподаватель кафедры медико-биологических основ физической культуры

Нагаева Елена Ивановна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. б. н., доцент кафедры медико-биологических основ физической культуры
Назаренко Инна Сергеевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», преподаватель кафедры спорта и физического воспитания
Омельченко Александр Владимирович	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. б. н., ведущий специалист кафедры ботаники и физиологии растений и биотехнологий, e-mail: omelchenko_tnu@mail.ru
Павленко Владимир Борисович	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», д. б. н., профессор, заведующий кафедрой общей психологии
Поддубов Александр Игоревич	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», ведущий специалист кафедры органической и биологической химии, e-mail: pollyam@mail.ru
Сафронова Нина Степановна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. б. н., доцент кафедры теории и методики адаптивной физической культуры, физической реабилитации и оздоровительных технологий
Сафронова Полина Сергеевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», студентка 4 курса кафедры теории и методики адаптивной физической культуры, физической реабилитации и оздоровительных технологий
Ситкевич Дмитрий Геннадьевич	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», магистрант кафедры теории и методики адаптивной физической культуры, физической реабилитации и оздоровительных технологий
Темурьянц Наталья Арменаковна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», д. б. н., профессор кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: timur328@gmail.com

Тимашов Игорь Юрьевич	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», магистрант кафедры теории и методики адаптивной физической культуры, физической реабилитации и оздоровительных технологий
Тимуш Ирина Яковлевна	КРУ «Дом ребенка “Елочка”», практический психолог
Туманянц Каринэ Николаевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. б. н., директор научно-исследовательского центра экспериментальной физиологии и биотехнологий, e-mail: timur328@gmail.com
Фоменко Александр Владимирович	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», преподаватель кафедры теории и методики адаптивной физической культуры, физической реабилитации и оздоровительных технологий
Хомяков Андрей Михайлович	ГБУЗРК Симферопольская ЦРКБ, врач акушер-гинеколог, высшей категории
Хомякова Ольга Вячеславовна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. б. н., доцент кафедры теории и методики адаптивной физической культуры, физической реабилитации и оздоровительных технологий
Цикалов Виктор Валентинович	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. х. н., доцент кафедры органической и биологической химии, e-mail: ts_v_v@mail.ru
Черетаев Игорь Владимирович	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к.б.н., старший научный сотрудник научно-исследовательского центра экспериментальной физиологии и биотехнологий, e-mail: 5612178@ukr.net
Чмелёва Светлана Ивановна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. б. н., доцент кафедры ботаники и физиологии растений и биотехнологий

Чуян Елена Николаевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», д. б. н., профессор, заведующая кафедрой физиологии человека и животных и биофизики
Шишко Елена Юрьевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. б. н., доцент кафедры теории и методики адаптивной физической культуры, физической реабилитации и оздоровительных технологий
Эйсмонт Евгения Владимировна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. б. н., доцент кафедры физиологии человека и животных и биофизики
Юркова Ирина Николаевна	ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Научно-исследовательский центр экспериментальной физиологии и биотехнологий, к. т. н., старший научный сотрудник, e-mail: nanosilver@rambler.ru
Юрченко Ирина Анатольевна	Медицинская академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», студентка 2 курса I Медицинского факультета
Яковишин Леонид Александрович	ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», к. х. н., доцент, и. о. заведующего кафедрой химии, e-mail: chemsevntu@rambler.ru
Ярмолук Наталья Сергеевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», к. б. н., доцент кафедры медико-биологических основ физической культуры

СОДЕРЖАНИЕ

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Белалов В.В., Дягилева Ю.О., Тимуш И.Я., Юрченко И.А., Павленко В.Б.**
ОСОБЕННОСТИ ФОНОВОЙ ЭЭГ У ДЕТЕЙ-СИРОТ В ВОЗРАСТЕ ОТ ПОЛУТОРА
ДО ТРЕХ С ПОЛОВИНОЙ ЛЕТ3
- Коренькова О. О.**
РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОДДЕРЖАНИЮ И ВОССТАНОВЛЕНИЮ ПОПУЛЯЦИИ
JUNIPERUS FOETIDISSIMA WILLD. В ГОРАХ КРЫМА..... 10
- Кучер Е. Н., Чмелёва С. И.**
РЕПРОДУКТИВНОЕ УСИЛИЕ И РЕПРОДУКТИВНЫЕ ТАКТИКИ ВИДОВ РОДА
ERIPACTIS ZINN В КРЫМУ..... 19
- Минина Е. Н., Курбетдинова З. Р., Тимашов И. Ю.**
ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ПРОЦЕССОВ РЕПОЛЯРИЗАЦИИ МИОКАРДА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТАЛОННОГО КАРДИОЦИКЛА26
- Мишин Н. П., Нагаева Е. И., Назаренко И. С.**
ОСОБЕННОСТИ АДАПТАЦИИ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ СИСТЕМЫ ДЕВУШЕК
18–20 ЛЕТ, ЗАНИМАЮЩИХСЯ ЧЕРЛИДИНГОМ, ПО ДАННЫМ
ВАРИАбельНОСТИ РИТМА СЕРДЦА36
- Сафронова Н. С., Фоменко А. В., Ситкевич Д. Г., Сафронова П. С.**
ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ДЫХАТЕЛЬНОЙ
СИСТЕМЫ СПОРТСМЕНОВ-СТРЕЛКОВ.....44
- Темурьянц Н. А., Туманянц К. Н., Чуян Е. Н., Костюк А. С., Ярмолук Н. С.**
РОЛЬ АДРЕНЕРГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ В МЕХАНИЗМАХ ИЗМЕНЕНИЯ
НОЦИЦЕПЦИИ МОЛЛЮСКОВ ПРИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ
ЭКРАНИРОВАНИИ.....53
- Хомякова О. В., Хомяков А. М., Коваль С. Я., Шишко Е. Ю.**
АКТИВИЗАЦИЯ АДАПТИВНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОРГАНИЗМА ЖЕНЩИН ВО
ВТОРОМ ТРИМЕСТРЕ БЕРЕМЕННОСТИ С ПОМОЩЬЮ АКВАЭРОБИКИ И
ЛЕЧЕБНОЙ ГИМНАСТИКИ..... 64
- Черетаев И. В., Кореньюк И. И.**
ВЛИЯНИЕ СВЕРХМАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ
2-АМИНОМЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА НА ПОВЕДЕНИЕ КРЫС В ТЕСТЕ
ПОРСОЛТА В НОРМЕ И ПРИ БЛОКИРОВАНИИ
D2 РЕЦЕПТОРОВ ГАЛОПЕРИДОЛОМ72
- Шишко Е. Ю., Колбасин П. Н., Землянская Н. А.**
АДАПТАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЕГО КОРРЕКЦИЯ У БОЛЬНЫХ
ГИПЕРТОНИЧЕСКОЙ БОЛЕЗНЬЮ НА ЭТАПЕ САНАТОРНО-КУРОРТНОЙ
РЕАБИЛИТАЦИИ81

Эйсмонт Е. В., Кайда А. И., Бакунова А. В.	
ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЭГ-ПОКАЗАТЕЛЕЙ И УРОВНЯ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОЛЬНОГО ВНИМАНИЯ У ДЕТЕЙ 5–9 ЛЕТ	89
Юркова И. Н., Омельченко А. В.	
ЗАЩИТНО-СТИМУЛИРУЮЩАЯ НАНОКОМПОЗИЦИЯ СЕРЕБРА С ПРИЛИПАТЕЛЯМИ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ИНКРУСТАЦИИ СЕМЯН ПШЕНИЦЫ	100
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ	
Деулин Б. И.	
АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ ЛАЗЕР НА КРАСИТЕЛЯХ	109
Конник О. В.	
ЭФФЕКТЫ СПЕЙСЕРИРОВАНИЯ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ АЦИЛГИДРАЗОНОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	119
Меметов Д. Р., Баевский М. Ю., Поддубов А. И., Цикалов В. В.	
КОНДЕНСАЦИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С <i>o</i> -ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОГО АНГИДРИДА	156
Яковвшин Л. А., Гришковец В. И., Корж Е. Н.	
САПОНИНЫ ФИТОКОМПЛЕКСА «ХЕДЕРИКС+»	163
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	170
СОДЕРЖАНИЕ	175