

УДК 615.214.24:543.062.061

¹М.А. Савченко, ²Г.П. Петюнін**ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕДІНКИ ГІДАЗЕПАМУ ТА ЙОГО
МЕТАБОЛІТІВ В УМОВАХ КИСЛОТНОГО ГІДРОЛІЗУ**¹Черкаське обласне бюро судово-медичної експертизи²Харківська медична академія післядипломної освіти

Резюме. У статті представлено результати дослідження продуктів гідролізу гідазепаму та продуктів його метаболізму, а також їх кількісний та якісний склад залежно від умов гідролізу. З'ясована поведінка утворених амінобензофенонів в умовах класичної схе-

ми токсикологічного дослідження похідних 1,4-бенздіазепіну.

Ключові слова: гідазепам, амінобензофенони, гідроліз, 1,4-бензодіазепіни.

Вступ. Гідазепам (1-(гідразинокарбоніл) метил-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бензодіазепін-2-он) – вітчизняний лікарський засіб, який виявляє виражений анксиолітичний ефект, низьку токсичність і відноситься до групи денних транквілізаторів [3, 4, 8]. Незважаючи на значні фармакологічні переваги гідазепаму перед іншими препаратами групи похідних 1,4-бенздіазепіну, останній має здатність посилювати дію фенаміну, 5-окситриптофану, снодійних засобів [3], а також потенціювати дію алкоголю, нейролептиків та наркотичних анальгетиків [2, 3], що в поєднанні із вільним продажем, створює передумови для зловживання ним. Останні обставини, разом із повною відсутністю даних літератури про аналітичні властивості, зумовили потребу у вивченні гідазепаму як представника похідних 1,4-бенздіазепіну.

Мета дослідження. З'ясувати природу амінобензофенонів, які утворює гідазепам та його метаболіти в процесі кислотного гідролізу та їх аналітичну поведінку при загальному дослідженні на похідні 1,4-бенздіазепіну по амінобензофенонам [9, 10].

Матеріали і методи. Дослідження проводили із субстанцією гідазепаму. β -глюкуронідаза із *Helix pomatia* тип HP-2, водний розчин, активність 100000 Од/мл, виробництва Sigma Aldrich (кат. № - G7017). Метанол, трихлорметан та оцтовоетиловий етер для екстракції та розчинення екстрактів кваліфікації “хімічно чистий” попередньо перегнані. Перегнаний трихлорметан стабілізовано додаванням 1 % етанолу. Зневоднений натрій сульфат кваліфікації “чистий для аналізу”. Розчинники для приготування рухомих фаз для тонкошарової хроматографії (ТШХ) кваліфікації “чистий” та “чистий для аналізу”. Реактиви для дериватизації: діазометан отримували згідно з [6], використовуючи як розчинник замість діетилового етеру оцтовоетиловий; N,O-біс (триметилсиліл)трифторацетамід (BSTFA) із вмістом 1 % триметилхлорсилану для ГХ виробництва Fluka Analytical (кат. № - 15238-5ML). Пластики для ТШХ аналітичні Sorbfil (TU26-11-17-89), тип ПТСХ-П-А, розмір зерен силікагелю 5-17мкм. Контроль значення рН проводили за допомогою універсального індикаторного паперу

PHAN рН 0-12 виробництва “ERBA-Lachema”, Чеська республіка.

Біологічний матеріал (сечу) отримували від людини, яка приймала з терапевтичною метою гідазепам ІС двічі на день у кількості 50мг на один прийом. Сечу збирали однократно зранку, впродовж п'яти днів, починаючи з наступного дня після початку прийому.

Кислотний гідроліз гідазепаму (5мг) проводили в середовищі хлорводневої кислоти (10мл), розведеної дистильованою водою у співвідношенні 9:1, 4:1, 7:3, 3:2 та 1:1, в герметично закритому пеніциліновому флаконі в киплячій водній бані. Проби гідролізатів у кількості 0.1 мл відбирали через кожні 15 хв, починаючи відлік від занурення флакона в киплячу воду. Відібрані аліквоти переносили в пробірки, які містили 3 мл дистильованої води та 0,5 мл 2М K_2HPO_4 (рН 8-9). Вміст пробірок двічі екстрагували 5мл $CHCl_3$ упродовж 5хв, органічні екстракти відокремлювали, у пробірки додавали 0,2-0,4 мл 2М HCl до рН 2-3 та знову двічі екстрагували 5 мл $CHCl_3$ епродовж 5 хв. Органічні екстракти, отримані із слабкокислого та слабколужного середовища, об'єднували, фільтрували крізь 0,5 г зневодненого Na_2SO_4 та упарювали під розрядженням водострумєневого насоса при 40 °С.

Дериватизацію екстрактів проводили за допомогою діазометану. До залишків додавали по 0,5мл розчину діазометану, витримували 10 хвилин, при кімнатній температурі та упарювали етилацетат під розрядженням водострумєневого насоса при 40 °С. Кінцеві екстракти розчиняли в 0,5 мл метанолу та досліджували на хроматомаспектрометрі. Кількість продуктів гідролізу визначали за площею хроматографічних піків, при цьому суму площин всіх ідентифікованих речовин брали за 100 %.

Хроматомаспектрометричне дослідження проводили на хроматомаспектрометрі Agilent 6890N/5973N/FID виробництва Agilent Technologies, із мікропотоківим перемикачем Діна. Колонка № 1 - кварцева капілярна HP-5MS 0,25мм x 30м, вихід колонки під'єднано до детектора іонізації в полум'ї, № 2 – кварцева капілярна DB-17MS 0,25мм x 30м, кінець колонки безпосередньо входить у маспектрометр. Температура ін-

жктора – 250 °С, інтерфейса маспектрометра (Transfer line) – 280 °С, джерела іонів – 230 °С, квадруполя – 150°С. Режим іонізації – електронний удар, енергія електронів – 70eВ, діапазон сканування 40 – 700 а.о.м., поріг – 110, швидкість сканування – 4,11 скан/с. Режим програмування температури термостата: 70 °С – 2 хв, потім підйом до 210 °С зі швидкістю – 45 °С/хв, потім підйом до 320 °С зі швидкістю – 15 °С/хв, та витримання при цій температурі 7.56хв. Тиск газу – носія(гелію) на вході в першу колонку – 26,06 psi, другу – 19.30 psi. Режим вводу проби: 1мкл за допомогою автосамплера серії 7683 без поділу потоку. До інжекції мікропотоковий перемикач вимкнено (потік газу носію проходить через першу колонку), перемикання потоку з першої колонки на другу через 7.50 хв після інжекції та повернення в початковий стан після закінчення хроматографування. Аналіз та ідентифікацію маспектральних даних проводили за допомогою бази пошукового комплексу NIST11 із використанням підпрограмми аналізу масхроматограм AMDIS v.2.70.

Після хроматомаспектрометричного дослідження метанольні екстракти упарювались та додатково перевірялися на наявність залишків нативного гідазепаму ТШХ у системі етилацетат: метанол: 25 % NH₃ (17:2:1). Довжина фронту розчинників 8см, проявлення р. Драгендорфа.

Амінобензофенони виділяли з гідролізату гідазепаму (10мл) шляхом потрійної екстракції СНCl₃ (5мл) після доведення кислотності до рН 2-3 20 % NaOH за наявності 2мл 2М К₂НРО₄. Об'єднані органічні екстракти фільтрували крізь паперовий фільтр із 3г зневодненого Na₂SO₄ та випаровували під розрядженням водоструменевого насоса при 40 °С. Хроматографічне розділення в тонкому шарі сорбенту проводили в системах: № 1 – бензол, № 2 – толуол, фронт розчинника – 8 см. Проявлення плям амінобензофенонів на пластинках проводили за власним забарвленням та за реакцією Браттона-Маршалла після фотолітичного дезалкілювання [9, 10]. З метою ідентифікації індивідуальних бензофенонів, плями останніх змивали із сорбенту 5мл етанолу, який

упарювали під розрядженням водоструменевого насоса при 40 °С. Сухі залишки метилювали діазометаном, розчиняли в 0,5 мл метанолу та досліджували методом хроматомаспектрометрії.

Гідроліз сечі (10мл) проводили в співвідношенні об'єкт-концентрована хлорводнева кислота 3: 2 упродовж 90 хв. Виділення з гідролізату амінобензофенонів, хроматографію в тонкому шарі сорбенту та хроматомаспектрометричне підтвердження проводили аналогічно наведеній процедурі при гідролізі гідазепаму.

Екстракцію нативної сечі (1 мл) проводили двічі 3мл СНCl₃ після доведення кислотності до рН 2-3 1М НCl за наявності 50мкл 2М К₂НРО₄. Органічні екстракти об'єднували, фільтрували крізь 0.5г зневодненого Na₂SO₄ та упарювали під розрядженням водоструменевого насоса при 40°С. Отриманий екстракт метилювали діазометаном, після чого розчиняли в 50мкл метанолу та досліджували на хроматомаспектрометрії. Паралельно другий екстракт, отриманий з іншої порції сечі за аналогічною схемою, дериватизували за допомогою 50мкл BSTFA [9].

Ферментативний гідроліз сечі (1мл) проводили згідно з [9], подальша екстракція проводилася за схемою як для нативної сечі, але без додавання розчину К₂НРО₄. Кінцевий екстракт дериватизували 50мкл BSTFA.

Результати дослідження та їх обговорення.

Виходячи із структури гідазепаму(1), можна припустити наступну схему гідролізу: на першому етапі відбувається гідроліз гідразокарбонільної групи, з утворенням карбоксильної групи, на другому етапі власне гідроліз діазепінового циклу з утворенням амінокарбоксиметилбромбензофенону [2, 9, 10]. На практиці, дійсно, на початку гідролізу виявляється продукт гідролізу гідразокарбонільного фрагмента – карбоксигідазепам (2), разом із очікуваним амінокарбоксиметилбромбензофеноном АКББ (4), при цьому кількість останнього збільшується одночасно із зменшенням карбоксигідазепаму. Несподіваним виявилась наявність двох інших бензофенонів – амінобромбензофенону (АББ (5)) та метиламінобромбензофенону (МББ (6)), утворення яких можна

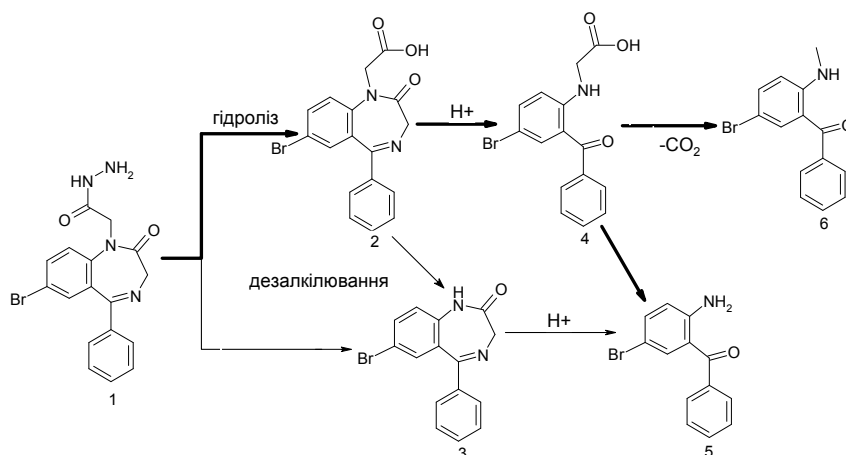


Схема 1. Гідроліз гідазепаму

Таблиця 1

Кількість продуктів залежно від часу гідролізу та кількості кислот у гідролізаті

Співвідношення води та концентрованої кислоти																								
9 : 1								4 : 1																
7 : 3																								
час гідролізу, хв																								
кількість продукту гідролізу, %																								
15	30	45	60	75	90	105	120	15	30	45	60	75	90	105	120	15	30	45	60	75	90	105	120	
карбоксиметилгідазамам																								
54	15	4	4	н/з	н/з	н/з	н/з	20	12	3	3	н/з	н/з	н/з	н/з	н/з	37	29	19	15	14	9	4	1
АКББ																								
46	75	81	14	6	4	н/з	н/з	71	79	28	6	н/з	н/з	н/з	н/з	56	44	39	34	30	19	13	10	
АББ																								
н/з	10	15	43	49	52	64	77	9	9	32	51	71	76	83	84	7	18	23	29	35	51	53	57	
МББ																								
н/з	н/з	сл	10	11	9	10	12	н/з	сл	4	9	8	9	9	11	н/з	5	6	5	6	8	10	9	
3-феніл-5-броміндол																								
н/з	н/з	н/з	29	34	35	26	11	н/з	н/з	33	31	21	16	8	5	н/з	4	13	17	15	13	19	23	
3-феніл-5-броміндол																								

Таблиця 1 (продовження)

Співвідношення води та концентрованої кислоти															
3:2								1:1							
час гідролізу, хв															
15	30	45	60	75	90	105	120	15	30	45	60	75	90	105	120
кількість продукту гідролізу, %															
карбоксиметилгідазапам								карбоксиметилгідазапам							
57	48	41	30	22	15	14	15	80	65	59	56	52	46	34	25
АКББ								АКББ							
35	45	38	35	26	22	21	19	16	32	37	38	40	44	48	55
АББ								АББ							
8	6	18	31	45	55	58	59	3	3	4	6	7	8	13	17
МББ								МББ							
н/з	н/з	3	4	7	8	8	7	н/з	н/з	н/з	н/з	1	2	5	3
3-феніл-5-броміндол								3-феніл-5-броміндол							
н/з	н/з	сл	сл	сл	сл	сл	сл	н/з	н/з	н/з	сл	сл	сл	сл	сл

Примітка. н/з – речовину не виявлено, сл – слідові кількості (менше 1 %)

Таблиця 2

Хроматографічна рухливість амінобензофенонів

Амінобензофенон	Система №1	Система №2
	hRf	hRf
	(середнє з 5 вимірювань)	
АББ	45	50
АХБ	45	50
МББ	75	67
МХБ	75	67
АКББ	0	0

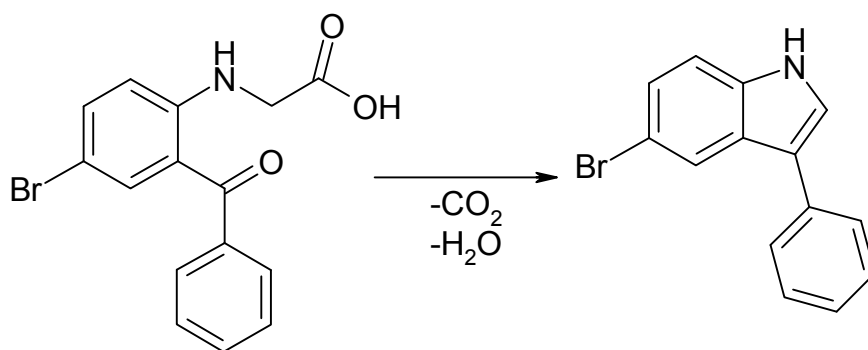


Схема 2. Утворення 3-феніл-5-броміндолу

пояснити із процесами N^1 -дезалкілювання та декарбоксилювання, які проходять одночасно із гідролізом. Відсутність в екстрактах N^1 -дезалкілгідазапаму(3) дозволяє припустити, що амінобензофенони (5) та (6) походять безпосередньо від АКББ (схема 1). Підтвердженням останньої думки є результат гідролізу окремо АКББ упродовж 90хв (співвідношення концентрована хлорводнева кислота – вода 3:7). При подальшому хроматомаспектрометричному дослідженні в гідролізаті дійсно разом із АКББ, було ідентифіковано АББ та МББ. Крім згаданих амінобензофенонів, серед продуктів гідролізу як гідазапаму, так і АКББ, нами виявлено речовину, маспектр якої, згідно з бібліотечним пошуком, ідентичний

маспектру 2-(4-бромфеніл)індолу (CAS# 6127-49-7), але виходячи із структури АКББ, виявлена речовина імовірно є його продуктом одночасного декарбоксилювання та циклізації – 3-феніл-5-броміндол (схема 2). Нативний гідазапам у жодній пробі не виявлено.

Співвідношення продуктів гідролізу гідазапаму суттєво залежить від часу та концентрації кислоти (табл. 1).

Так, із збільшенням часу гідролізу, при співвідношенні дистильована вода – концентрована кислота 9:1 та 4:1, глибина гідролізу логічно збільшується і через 75-105 хв наявні лише кінцеві продукти гідролізу АББ, МББ та 3-феніл-5-броміндол, при цьому кількість АББ та МББ збі-

льшується, а кількість 3-феніл-5-броміндолу зменшується із одночасним зменшенням АКББ. При співвідношенні вода – концентрована кислота 7:3 навпаки, при збільшенні кількості АББ, збільшується і кількість 3-феніл-5-броміндолу, при цьому збільшення кількості МББ незначне. Із подальшим збільшенням концентрації кислоти спостерігається практично повне припинення утворення 3-феніл-5-броміндолу, (при співвідношенні вода – концентрована кислота 3:2 та 1:1 лише слідові кількості), але сам гідроліз проходить не повністю. Навіть після двох годин лишається певна кількість карбоксигідазепаму.

У результаті кислотного гідролізу сечі як і очікувалось, було ідентифіковано всі три амінобензофенони. Враховуючи інтенсивний метаболізм гідазепаму [1, 3, 5, 7], наявність амінобромбензофенону (5) повністю очікувана і може бути пов'язана з наявністю метаболіту гідазепаму N^1 – дезалкілгідазепаму, який як і аналогічні похідні 1,4-бенздіазепіну, при кислотному гідролізі утворює амінобензофенон [2, 9, 10]. Наявність АКББ стало зрозумілим після хроматомаспектрометричного дослідження нативної сечі. Разом із описаним у роботах [3, 5] N^1 – дезалкілгідазепамом, у сечі людини нами було виявлено, у вигляді триметилсилільного похідного та метилового ефіру, карбоксигідазепам, а після ферментативного гідролізу сечі, у вигляді триметилсилільного похідного, ще й 3-гідрокси- N^1 -дезалкілгідазепам, який знаходиться в сечі практично повністю у вигляді глюкуроніду, та при гідролізі теж утворює АББ [2, 9, 10]. Таким чином, походження амінобензофенонів при кислотному гідролізі сечі пов'язане як за рахунок відповідних метаболітів, так і за рахунок перетворень АКББ.

Особливості амінобензофенонів гідазепаму проявляються і при використанні класичної схеми “скринінгу” на похідні 1,4-бенздіазепіну по амінобензофенонам [9, 10]. Так, при застосуванні ТШХ у системі № 1 та № 2 хроматографічна рухливість АББ та МББ ідентична відповідним амінохлорбензофенону (АХБ) та метиламінохлорбензофенону (МХБ), що в цьому випадку призводить до труднощів в ідентифікації цих амінобензофенонів, при цьому АКББ залишається на лінії старту (табл. 2).

Крім того, всі три амінобензофенони, як всі інші, проявляються р. Браттона – Маршалла (відповідно АКББ та МББ після фотолітичного дезалкілювання [9,10]).

Висновок

1. У результаті проведеної роботи встановлено, що в процесі гідролізу, для гідазепаму характерно утворення трьох амінобензофенонів – амінобром-бензофенону, амінокарбоксиметилбромбензофенону, метиламінобромбензофенону та 3-феніл-5-броміндолу, що зумовлено проходженням паралельно із гідролізом процесів дезалкілювання, декарбоксілювання та циклізації. При цьому найбільш характерним амінобензофеноном для гідазепаму є АКББ. Разом з тим співвід-

ношення продуктів гідролізу, а відповідно і домінування напрямку реакції, залежить від концентрації кислоти в гідролізаті та часу гідролізу. Відповідно до останньої умови, класична схема гідролізу [9], де гідроліз триває 30хв при співвідношенні об'єкт-концентрована кислота 1:1, буде не ефективна у випадку гідазепаму.

2. Наявність амінобромбензофенону, метиламінобромбензофенону та амінокарбоксиметилбромбензофенону, в гідролізаті сечі зумовлена наявністю головних метаболітів гідазепаму: карбоксиметилгідазепаму, N^1 – дезалкілгідазепаму та 3-гідрокси- N^1 -дезалкілгідазепаму.

3. При загальному напрямку тонкошарової хроматографії скринінгу по амінобензофенонам, амінобромбензофенону та метиламінобромбензофенону поведуть себе аналогічно амінохлорбензофенону та метиламінохлорбензофенону і можуть бути помилково віднесені до них, при цьому амінокарбоксиметилбромбензофенон не відкривається.

4. Враховуючи хімічну природу амінокарбоксиметилбромбензофенону, схема екстракції амінобензофенонів з лужного середовища, при цільовому скринінгу на похідні 1,4-бензодіазепіни, призведе до не відкриття амінокарбоксиметилбромбензофенону, що разом із хроматографічною подібністю амінобромбензофенону та метиламінобромбензофенону з амінохлорбензофенону та метиламінохлорбензофенону може призвести до хибного висновку та не відкриття гідазепаму або його метаболітів.

Перспективи подальшого дослідження.

Вперше вивчено поведінку гідазепаму та його метаболітів в умовах загального скринінгу на похідні 1,4-бензодіазепіну по амінобензофенонам. Виходячи із результатів дослідження, необхідним є подальше удосконалення методів скринінгу та ідентифікації даного препарату та його метаболітів.

Література

1. Биотрансформация и фармакокинетика гиазепаму у крыс / Г.Б. Кольванов, В.П. Жердев, А.П. Родионов [и др.] // Хим.-фармац. ж. – 1993. – Т. 27, № 1. – С. 16-19.
2. Богатский А.В. Транквилизаторы (1,4-бенздиазепины и родственные Акционерное общество "Макрохим" структуры) / А.В. Богатский, С.А. Андронати, Н.Я. Головенко. – К.: Наук. думка, 1980. – С. 116-121, 219-227, 252.
3. Гидазепам / [Андронати С.А., Воронина Т.А., Головенко Н.Я. и др.]; отв.ред. Андронати С.А.; АН Украины. Физико-хим. ин-т им А.В. Богатского. – К.: Наук. думка, 1992. – С. 15-16, 50-52, 70-75, 63-75, 120-131.
4. Жук О.В. Гидазепам – новый отечественный дневной транквилизатор / О.В. Жук, В.А. Карпинчик. – Провизор, 2000. – № 17. – С. 33-35.
5. Кольванов Г.Б. Биотрансформация и фармакокинетика гиазепаму у животных разных видов и человека / Г.Б. Кольванов, В.П. Жердев // Эксперим. и клин. фармакол. – 1993. – Т. 56, № 3. – С. 48-50.
6. Методы определения микроколичеств пестицидов / Под ред. М.А. Клисенко. Совместное издание СССР-НРБ-ГДР-ВНР-ЧССР-СФРЮ. – М.: Медицина, 1984. – С. 206-207.

7. Преподобна К.В. Механізми метаболізму та елімінації гідазепаму в організмі шурів: автореф. дис. на здобуття наук. ст. канд. біол. наук / К.В. Преподобна. – Одеса, 2008. – 30 с.
8. Способ получения 1-(гидразинокарбонил)метил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-онов / А.В. Богатский, С.А. Андронати, А.В. Вальдман [и др.]. – Патент Украины № 9415. Бюл. «Промислова власність». – 1996. – № 3.
9. Recommended Methods for the Detection and Assay of Benzodiazepines in Biological Specimens Manual for Use by National Laboratories: ST/NAR/27 – New York.: United Nations, 1997. – P. 69-88.
10. Schtitz H (1988) Benzodiazepines II - a handbook. Springer, Berlin Heidelberg NewYork London Paris Tokyo, 1998. – P. 47-48.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ГИДАЗЕПАМА И ЕГО МЕТАБОЛИТОВ В УСЛОВИЯХ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА

М.А. Савченко, Г.П. Петюнін

Резюме. В статье представлены результаты исследования продуктов гидролиза гидазепаму и его метаболитов, а также их качественный и количественный состав в зависимости от условий. Изучено поведение полученных аминобензофенонов в рамках классической схемы токсикологического исследования производных 1,4-бензодиазепина.

Ключевые слова: гидазепам, аминобензофеноны, гидролиз, 1,4-бензодиазепины.

RESEARCH OF THE BEHAVIOUR OF GIDAZEPAM AND IT METABOLITES UNDER THE CONDITIONS OF ACID HYDROLYSIS

¹М.А. Savchenko, ²G.P. Petyunin

Abstract. The paper deals with results of a research of the product of gidazepam hydrolysis and the products of its metabolism, as well as their qualitative and quantitative composition, depending on the conditions of hydrolysis. The behaviour of aminobenzophenons created under the conditions of the classical scheme of a toxicological research of the derivatives of 1,4-benzodiazepine has been ascertained.

Key words: gidazepam, aminobenzophenons, hydrolysis, 1,4-benzodiazepines.

¹Regional Bureau of a Forensic-Medical Examination (Cherkassy)

²Medical Academy of Post-Graduate Education (Kharkiv)

Рецензент – проф. В.Т. Бачинський

Buk. Med. Herald. – 2013. – Vol. 17, № 3 (67), part 1. – P. 143-148

Надійшла до редакції 14.06.2013 року

© М.А.Савченко, Г.П. Петюнін, 2013

УДК 340.6:616-005.1-073.7

М.С. Саенко, П.А. Каплуновский

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВНОСТИ КРОВОПОДТЕКОВ И КРОВОИЗЛИЯНИЙ С ПОМОЩЬЮ ДИСТАНЦИОННОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ТЕРМОСКОПИИ

Харьковский национальный медицинский университет

Резюме. Установление наличия, характера и давности телесных повреждений составляет одну из основных, наиболее важных задач, решаемых судебно-

медицинским экспертом в процессе экспертизы потерпевших, обвиняемых или других живых лиц.

Ключевые слова: давность телесных повреждений, дистанционная инфракрасная термоскопия.

Определение давности образования кровоподтеков и других кровоизлияний осуществляется в подавляющем большинстве случаев весьма субъективно, на основании их внешнего вида (цвет, форма, размеры). Эксперт, опираясь на данные литературы, а подчас, также и на личный опыт, производит оценку давности травмы [1-3]. Опрос в данном случае также не может быть признан в качестве объективного критерия. Так как по различным причинам пострадавший может быть заинтересован в скрытии обстоятельств происшествия, либо в связи с посттравматиче-

ской или старческой амнезиями, вообще не может указать время причинения повреждений.

В таких случаях наиболее значимыми должны быть методы инструментального исследования давности образования телесных повреждений, которые позволяют на основании численно выражаемых показателей, характеризующих травматические изменения тканей тела потерпевшего, объективно определять время причинения травмы.

Из этих позиций, на наш взгляд, необходимо применение биофизических методов исследования,

© М.С. Саенко, П.А. Каплуновский, 2013