

Уральское отделение Российской академии наук

ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА

№ 3 ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2013

Научно-популярный журнал
Основан в 2008 году
Выходит 4 раза в год
ISSN 1998-2097

Главный редактор

академик РАН *В.П. Матвеевко*

Редакционная коллегия

академик РАН *В.Н. Анциферов*
канд. экон. наук *А.Г. Андреев*
д-р техн. наук *А.А. Барях*
д-р истор. наук *А.М. Белавин*
чл.-корр. РАН *В.А. Демаков*
чл.-корр. РАН *И.Б. Ившина*
д-р техн. наук *А.А. Иноземцев*
д-р техн. наук *В.В. Маланин*

д-р техн. наук *В.Ю. Петров*
д-р экон. наук *А.Н. Пыткин*
д-р физ.-мат. наук *Ю.Л. Райхер*
д-р физ.-мат. наук *А.А. Роговой*
д-р техн. наук *В.Н. Стрельников*
чл.-корр. РАН *М.И. Соколовский*
д-р физ.-мат. наук *А.А. Ташкинов*

Ответственный секретарь

канд. техн. наук *В.П. Приходченко*

Адрес редакции журнала:

614900, г. Пермь, ул. Ленина, 13А

тел.: (342) 212-43-75

e-mail: vestnik@permisc.ru

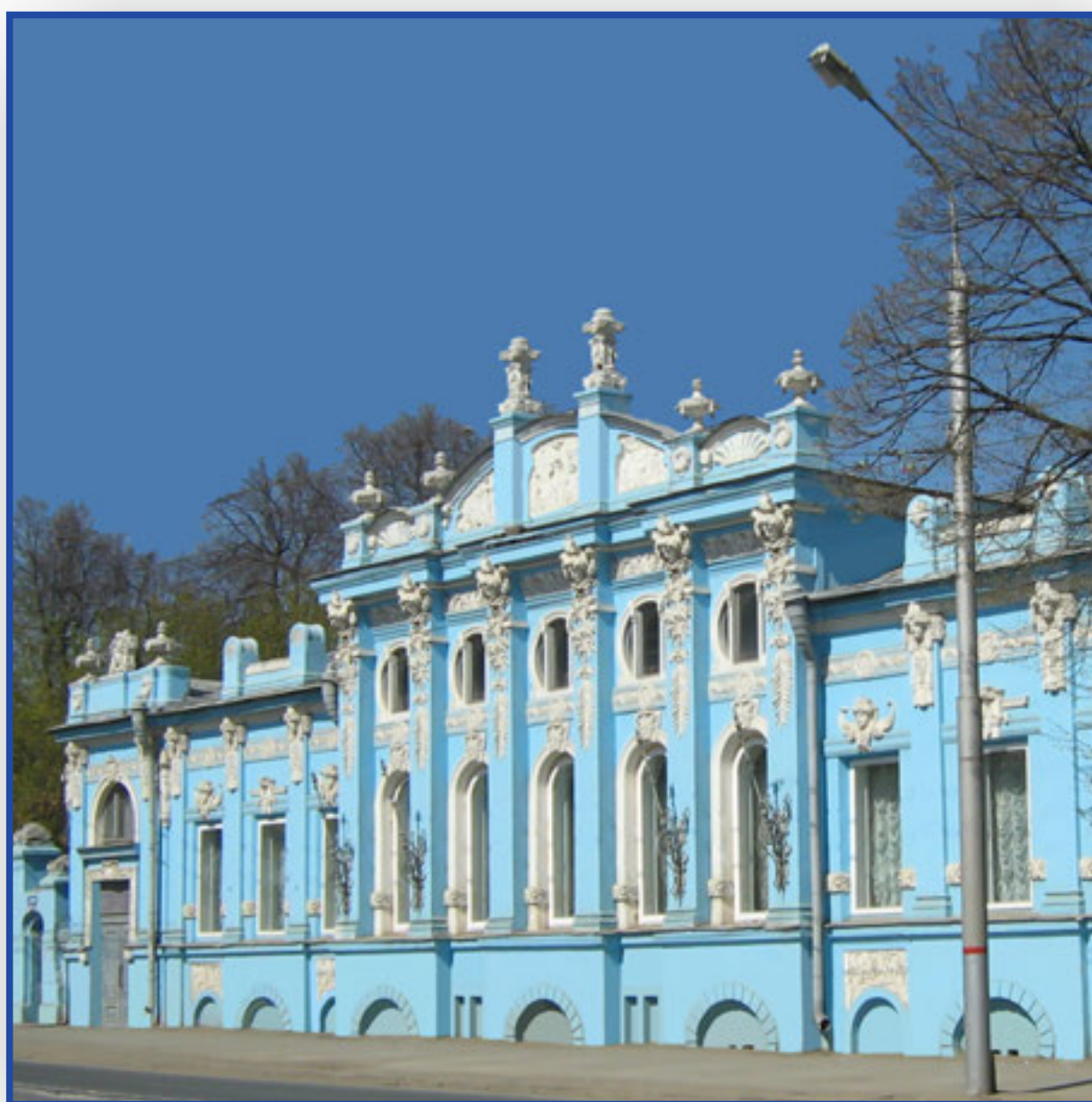
СОДЕРЖАНИЕ

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 3/2013

<i>Брацун Д.А., Колесников А.К., Люшин А.В.</i> Математическое моделирование динамики развития лесного хозяйства Пермского края.....	5
<i>Чадов А.Л.</i> Математическое и компьютерное моделирование эколого-экономического состояния региона: задачи идентификации, прогнозирования, достижимости и управления	13
<i>Батуева Т.Д., Горбунова М.Н., Щербань М.Г.</i> Исследование сорбционных свойств новых полимерных сорбентов на основе N-замещенных малеимидов.....	26
<i>Переславцева А.В., Галайко Н.В.</i> Бетулин как перспективный источник для получения противовирусных препаратов.....	34
<i>Шкляева Е.В., Соснин Е.А., Игнатенко Е.А., Романова В.А., Осоргина И.В., Селиванова Д.Г., Абашев Г.Г.</i> Создание новых материалов для молекулярной электроники – органических светодиодов, полевых транзисторов, солнечных батарей и электрохромных устройств.....	42
<i>Соломенный А.П., Зубарева Н.А.</i> Особенности рекомбинаций и мутаций возбудителей нозокомиальных инфекций в многопрофильных стационарах.....	60
<i>Четвертных В.А., Логинова Н.П., Шилов Д.Ю., Годовалов А.П., Лебединская О.В., Сайдакова Е.В.</i> Особенности становления иммунной системы у детей с врожденным пороком сердца	67
<i>Лунев Б.С.</i> Аллювий Прикамья.....	79
<i>Осовецкий Б.М.</i> Тантал-ниобиевая и редкоземельная минерализация в мезозой-кайнозойских отложениях бассейна Верхней Камы и перспективы расширения и освоения минерально-сырьевой базы региона	96
<i>Беленький В.Я., Трушников Д.Н.</i> Исследование процессов в области взаимодействия концентрированного электронного пучка с металлом при электронно-лучевой сварке	109
<i>Трусов П.В., Швейкин А.И., Волегов П.С., Кондратьев Н.С., Янц А.Ю., Макаревич Е.С., Зубко И.Ю., Шарифуллина Э.Р.</i> Математическое моделирование процессов глубокого пластического деформирования с описанием эволюции микроструктуры	121

На обложке – вид на реку Иргину с горы Серый Камень (Суксунский район, Пермский край)

КОНКУРСЫ



Здание Пермского научного центра Уральского отделения РАН

РЕГИОНАЛЬНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «КОНКУРС РФФИ – ПЕРМСКИЙ КРАЙ. 10 ЛЕТ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ»

11–12 апреля 2013 года прошла региональная конференция «Конкурс РФФИ – Пермский край. 10 лет: итоги и перспективы», организованная Пермским научным центром Уральского отделения РАН.

Региональный конкурс РФФИ в Пермском крае – один из самых крупных в России. За период с 2001 по 2012 год поддержано 400 проектов (328 – инициативных и 72 – по ориентированным фундаментальным исследованиям) на общую сумму более 300 млн руб. В конкурсе принимают участие организации различной организационно-правовой принадлежности: академические институты, учреждения высшего профессионального образования и другие государственные научные учреждения Пермского края.

Цель конференции – обобщить опыт проведения региональных конкурсов РФФИ в Пермском крае и показать значимость научных исследований для развития экономики региона. Конференция была проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Пермского края.

В работе конференции было заслушано 106 докладов с отчетами по проектам региональных конкурсов РФФИ за 2010–2012 годы по следующим областям знаний: математика, механика и информатика – 29 докладов; физика и астрономия – 4 доклада; химия и науки о материалах – 9 докладов; биология и медицинские науки – 24 доклада; науки о Земле – 21 доклад; инфокоммуникационные технологии и вычислительные системы – 3 доклада; фундаментальные основы инженерных наук – 16 докладов. За период с 2001 по 2009 год ре-

зультаты научных исследований представлены на web-странице конференции.

Все сообщения, сделанные на конференции, отражают фундаментальный характер исследований по всем проектам с ориентацией на актуальные для Пермского края прикладные задачи и многие имеют междисциплинарный характер.

А.А. Ташкинов (председатель секции «Фундаментальные основы инженерных наук») заметил, что прикладные результаты большей части проектов непосредственно связаны с проблемами, имеющими важное значение для промышленных предприятий и отраслевых НИИ Пермского края («Мотовилихинские заводы», «Авиадвигатель», Уральский НИИ композиционных материалов, Березниковский титано-магниевого комбинат и др.), около 40 % от общего числа представленных на секции проектов в прикладной части относятся к наукам о жизни.

Ю.Л. Райхер (председатель секции «Физика и астрономия») отметил, что исследования по всем темам являются весьма перспективными, далеко выходят за рамки действующих сейчас трехлетних программ финансирования и станут источниками успешных идей для предложений на новые конкурсы РФФИ-Урал.

По итогам работы конференции было принято решение опубликовать статьи, рекомендованные председателями секций, в настоящем выпуске.

*А.Г. Вогинова, кандидат физико-математических наук,
ведущий специалист ПНЦ УрО РАН*

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ РАЗВИТИЯ ЛЕСНОГО ХОЗЯЙСТВА ПЕРМСКОГО КРАЯ*



Д.А. Брацун,
Пермский государственный
гуманитарно-педагогический
университет



А.К. Колесников,
Пермский государственный
гуманитарно-педагогический
университет



А.В. Люшин,
Пермский государственный
гуманитарно-педагогический
университет

Моделируются процессы зарождения, роста и структурообразования лесных массивов, характерных для Пермского края. Модель построена как сложная система, в которой каждая популяция растений представлена множеством отдельных деревьев, вступающих в конкуренцию друг с другом. Одним из главных факторов пространственно-временной самоорганизации системы была выбрана борьба за световую энергию. Для каждого дерева вычислялось интегральное количество света, получаемое им в течение года с учетом расположения и размеров его соседей. Другими важными факторами, учтенными в модели, являются восприимчивость к свету, скорость роста, диапазон распространения и приживаемость семян, уровень смертности и другие параметры. Значения параметров, заложенных в модель, были получены с помощью реальной лесоустроительной информации Пермского края. С одной стороны, работа имеет фундаментальное значение, так как вопрос о механизмах формирования макроскопических динамических структур в экологических сообществах далек от своего полного понимания. С другой стороны, разработанная модель может быть использована для более эффективного планирования в лесном хозяйстве области.

Ключевые слова: сложные системы, пространственно-распределенные системы, модели с индивидуальной динамикой.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 07-01-97612-р_офи и 10-01-96036-р_урал_а).

Исследования, проходившие на протяжении последних сорока лет, установили, что спонтанное образование пространственно-временных структур – общий закон функционирования сложных экосистем. Изучение подобных структур является одной из центральных проблем современной экологии [8, 14, 17]. В растительной природе также наблюдается образование пространственно-неоднородных по концентрации и качественному составу фитомассы упорядоченных структур [14, 15, 19]. В качестве примера можно привести «тигровый кустарник», который представляет собой совокупность островков травы или низкорослого кустарника, перемежающихся участками без каких-либо растений. Это явление встречается в засушливых районах Африки, Австралии или Северной Америки [20]. В последние годы в ряде работ было показано, что такие образования весьма типичны для растительных сообществ. В частности, подобные пустоши описаны коллективом авторов, работавших в Вишерском заповеднике [2].

Исторически сложилось два подхода к рассмотрению распределенных массивов растений. В работе [16] впервые предложена феноменологическая пространственно-распределенная модель вегетационной динамики растений, которая описывает структурообразование даже при однородных и изотропных условиях внешней среды. Таким образом, причиной структурообразования является коллективное взаимодействие растений. Модель представляет собой уравнение для концентрации фитомассы с диффузией и специальным образом подобранным «реактивным» слагаемым, отвечающим за взаимодействие на уровне растение–растение.

Другим направлением в моделировании роста и структурообразования леса является подход на основе клеточных автоматов [5, 11, 18], который прошел определенную эволюцию, и сейчас такие модели включают, как правило, индивидуум-ориентированную динамику. Индивидуум-ориентированные модели – это имитационные модели, построенные для

изучения интегральных характеристик популяции как результата множества локальных взаимодействий членов популяции. Построение модели на уровне описания отдельной особи обуславливает ряд преимуществ, таких как прозрачность по отношению к объективным биологическим механизмам, возможность описывать исследуемый объект с большой степенью детализации, извлекать больше полезной информации из результатов моделирования. Коллектив авторов проводит и другие исследования в области сложных систем – к ним, например, можно отнести работы по моделированию поведения паникующей толпы [1, 13] и математической генетике [3, 4, 12].

В данной работе мы уточняем модель, предложенную в [5], учитывая природно-климатические условия, сложившиеся в различных районах Пермского края. Это позволяет поставить вопрос не только о качественном, но и количественном моделировании. Одним из возможных приложений предложенных моделей является пространственно-временная оптимизация процессов вырубki древостоя. В работе приводятся примеры такой оптимизации, где принципиальным параметром эффективности процесса вырубki выбрано характерное время последующего лесовосстановления.

Абсолютное большинство лесов России находится в бореальной зоне. Этим определяется преобладание древостоев хвойных пород (70 %) – лиственницы (35 % всех покрытых лесной растительностью земель), сосны (16 %), ели и пихты (12,5 %), а также кедровых сосен (сибирской и корейской) – 5,6 %. Леса мягколиственных пород покрывают 17 %, преимущественно за счет вторичных лесов березы и осины. Запас древесины в лесах России составил 82,1 млрд. м³. Пермский край относится к группе многолесных регионов. Лесами покрыто 69 % территории края. Как показывают лесоустроительные данные по Пермскому краю [7, 10], лесной социум в среднем состоит из ельника (55 % всей фитомассы),

березы (26 %) и сосны (12 %). Влияние остальных пород деревьев на общем фоне менее значимо – осина (меньше 5 %), пихта (1 %), кедр (0,1 %) и т.д.

Предлагаемая авторами модель состоит из ландшафта L и трех популяций деревьев. Для простоты мы рассматриваем область L в виде квадрата, сторона которого имеет физический размер 300 метров. Чтобы вычислить световой поток, приходящийся на определенную точку ландшафта, мы вводим однородную сетку $N \times N$, где N в большинстве численных экспериментов было 100. На рис. 1 изображен один элемент ландшафта L_{ij} . Популяции состоят из множества отдельных растений, каждое из которых проживает свою собственную жизнь.

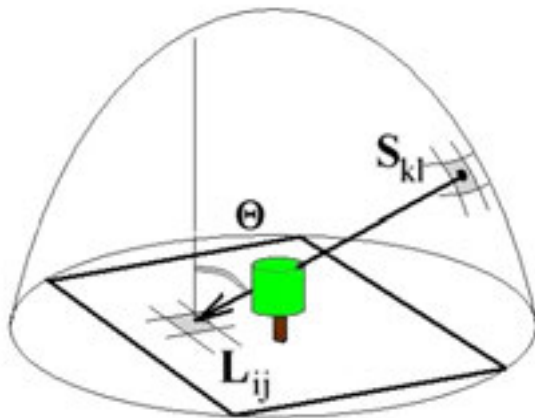


Рис. 1. Общая схема пространственной дискретизации для вычисления светового потока

Дерево в модели представляет собой два цилиндра, один из которых имитирует крону, а другой – ствол. Для каждого дерева имеется ряд важных текущих значений его состояния, прежде всего это высота всего растения H и толщина его ствола D . Эти переменные жестко связаны следующим соотношением:

$$H = H_1 \left(1 - \exp \left(- \frac{H_2}{H_1} D \right) \right), \quad (1)$$

где $H_{1,2}$ – параметры, зависящие от вида популяции. Ширина и высота кроны также связаны между собой соотношением

$$R = C_1 d^a, \quad (2)$$

где C_1 и a – параметры популяции. В ре-

зультате каждое дерево характеризуется одной независимой переменной. Далее предполагается, что растение в своей эволюции проходит три стадии – семя, молодое и взрослое дерево. Семя не воспринимает свет и не может расти – оно не участвует в конкуренции за ресурсы. Однако оно может прижиться в какой-то точке области L и стать молодым деревом. Разница между молодым и зрелым растениями заключается в значениях настроечных коэффициентов, определяющих скорость роста и способности к осеменению. Каждое растение, участвующее в динамике, на каждом шаге по времени растет в соответствии со своим статусом, производит осеменение местности, а также может внезапно умереть.

В модели предполагается, что главным ресурсом, за который конкурируют деревья, является солнечный свет. Именно свет является условием роста растений. Вычисление светового потока включает в себя определение количества света I , падающего на верхнюю точку лесной кроны. Для вычислений выбран 58-й градус северной широты, соответствующий положению Перми. Это определяет годовую полосу движения Солнца по небесной сфере между двумя крайними траекториями движения в декабре и июне. Интегрирование по всей небесной сфере осуществляется только один раз перед основным циклом итераций. Более затратными являются вычисления в самом цикле. На элемент ландшафта L падает световой луч, который может встретить на своем пути крону дерева. Коэффициент проникновения λ является характерным параметром для каждой популяции. Если теперь проинтегрировать по всему множеству растений, то можно получить искомое количество света, приходящееся на единицу площади области L .

$$F_{ij} = I \sum_{k,l} P_{i,j}^{k,l} \cos(\Theta_k), \quad (3)$$

где

$$P_{i,j}^{k,l} = \prod_m \lambda_m, \quad (4)$$

а индекс m «пробегает» по всему множе-

ству деревьев. Кроме всего, в (3) учтено, что луч падает на элемент ландшафта, вообще говоря, не перпендикулярно.

После нахождения распределения освещенности местности для каждого дерева определяется скорость его роста на этот год, прирост, также проверяется – не должно ли дерево погибнуть на этом шаге по времени, а для взрослых растений вычисляется еще и функция распределения для производимых семян. Относительное увеличение размера дерева, растущего на элементе ландшафта L и получающего свет F , определяется по закону

$$G = \frac{g_1 F_{ij}}{2 \left(\frac{g_1}{g_2} + F_{ij} \right)} d, \quad (5)$$

где $g_{1,2}$ – параметры популяции, при этом g_1 определяет скорость роста дерева при полном освещении, а g_2 – в отсутствии всякого освещения. Определив прирост, вычисляем размер дерева через год:

$$D_{t+1} = D_t + G, \quad (6)$$

Следующим шагом является вычисление вероятности гибели дерева, которая сильно зависит от того, как быстро растет дерево – для хорошо растущих деревьев она меньше:

$$D = m_1 \exp(-m_2 G), \quad (7)$$

где m_1 – смертность при нулевом росте, а m_2 – смертность от света. На каждом шаге по времени для деревьев генерируются случайные числа в соответствии с распределением (7). Если дерево погибает, то оно безвозвратно удаляется из популяции. Эффектами влияния завалов из погибших деревьев мы пренебрегаем. Для старых деревьев предусматривается некоторое ускорение их смертности.

Вторым по важности процессом в модели является производство взрослыми

деревьями семян и их распределение по ландшафту. Если борьба за световые ресурсы проявляет локальное взаимодействие между деревьями, то осеменение является дальнедействующим эффектом. Именно два этих процесса, распределенных в пространстве, образуют нелинейную связь между членами популяции и способствуют возникновению нелокальных структур. Для вероятностного описания распространения семян мы использовали распределение Вейбуля [18]:

$$V_i = \gamma \sum_{k=1}^g \left(\frac{D_k}{30} \right)^2 \exp(-r_1 M_{ik}^3). \quad (8)$$

Здесь D_k – диаметр ствола одного из g родительских деревьев, попавшего внутрь круга с центром i , r_1 – параметр популяции, M_{ik} – расстояние в метрах от точки i до k -го родительского дерева. Как видно из формулы (8), вероятность сильно зависит от размера индивида и быстро уменьшается с расстоянием. В модели мы пренебрегаем анизотропией распространения семян (например, благодаря ветру) и другими возможными осложняющими факторами.

Для калибровки модели на трехкомпонентное сообщество ель–береза–сосна была использована лесостроительная информация, приведенная в справочнике [7], ряд данных для нашей задачи приведен в табл. 1. Подбирая параметры для популяций, мы учитывали следующие факторы:

– *Размеры растений.* Самым высоким деревом в конкурирующей тройке является сосна – достигает 40 метров в высоту. Береза вырастает до 20–25 метров, ель – до 15–20 метров.

– *Борьба за свет.* Более высокие деревья, такие как сосны, имеют преимущество в конкуренции. Заслоняя своей кроной молодняк, они препятствуют его росту.

Таблица 1

Параметры популяций для трехкомпонентной модели						
Вид дерева	α	β	D_{cn}	γ	T	
Для всех	-20	0,135	100	0,1	1	
Вид дерева	λ	g_1	g_2	m_1	m_2	r_1
Береза	0,4	0,4	0,05	0,5	2,0	$3 \cdot 10^{-4}$
Ель	0,064	0,15	0,15	0,077	6,0	$6,9 \cdot 10^{-4}$
Сосна	0,4	0,18	0,019	0,268	4,0	$1,03 \cdot 10^{-5}$

Однако необходимость в солнечном свете у разных пород деревьев разная и это несколько уравнивает шансы. В тройке ель–береза–сосна наиболее восприимчивой к свету является береза, а ель, наоборот, любит расти в тени. Поэтому ельник легко поднимается в тени березы, но когда он вырастает, то перекрывает возможности роста для первой. Сосна имеет промежуточные показатели – ей трудно подняться в тени, но если уж она поднялась, то из-за своей высоты сосна вне конкуренции.

– *Время жизни.* Самой короткоживущей является береза – 60–80 лет. Ель в нормальных условиях живет до 250 лет, а сосна – до 400 лет.

– *Распространение семян.* Сосна имеет наибольший радиус распространения, но приживаемость семян самая низкая.

В целом можно сказать, что в тройке ель–сосна–береза первая популяция является эдификатором, т.е. именно этот вид древесины определяет правила игры. Ельник легко растет в тени других деревьев, а, поднявшись, подавляет остальных. Однако ель не может расти сама по себе – ей всегда нужен спутник, так как молодые ели плохо переносят солнечный свет. Поэтому сценарий зарастания пустошей происходит следующим образом: сначала распространяются береза и сосна, а затем в их тени поднимается ель.

В качестве примера пространственно-

временной динамики лесного массива, состоящего из трех популяций, рассмотрим эволюцию системы из начального состояния, в котором в центре пустыря стоит несколько деревьев разного вида. На рис. 2 представлены соответствующие кадры через 140 лет после начала эволюции. Каждый кружок представляет собой отдельное дерево, причем ширина кружка пропорциональна ширине кроны. Хорошо видно, что зарастание пустоши происходит благодаря березе (отмечена красным цветом) и сосне (зеленая). Ель (обозначенная синим цветом) распространяется медленно и идет только вслед за другими породами деревьев. Однако в конце концов ельник вытесняет другие деревья. Анализ распределения освещенности ландшафта показывает, что в центральной области, занятой в основном ельником, свет до земли практически не добирается. Это приводит к тому, что прижиться в этой области семенам трудно и ельник медленно, но верно расширяет ареол своего обитания. Сама ель в молодости любит полумрак, и ей такие условия существования комфортны.

Следует заметить, что Пермский край имеет протяженность 645 км с севера на юг и располагается между 56 и 62-й широтами. Территориальное распределение лесов края весьма неоднородно. В северных, северо-восточных районах до 90 % терри-

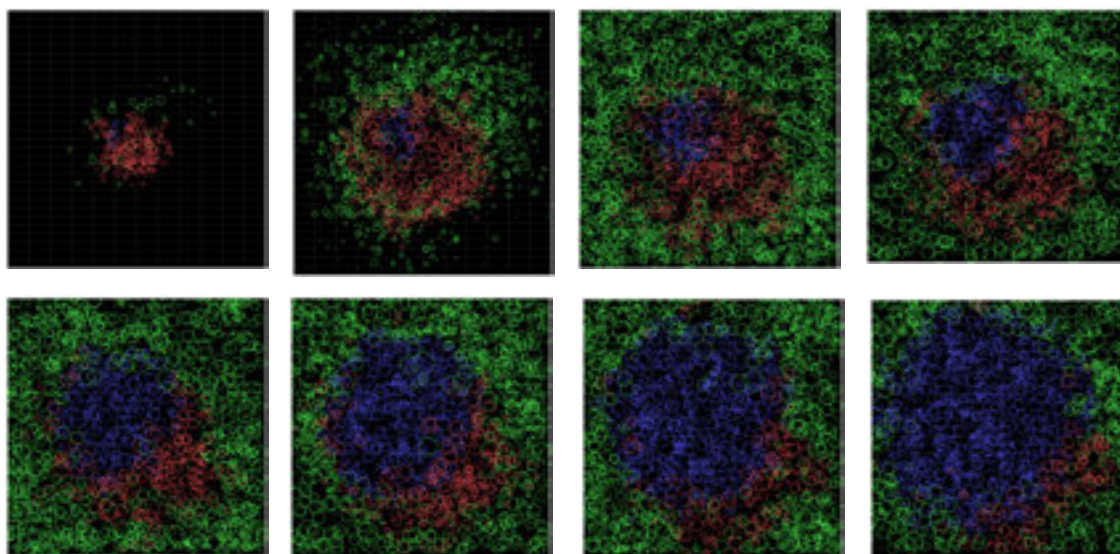


Рис. 2. Эволюция лесного массива из неоднородных начальных условий

тории покрыто лесами. К югу и вокруг крупных населенных пунктов лесистость заметно снижается, в южных районах – до 30–35 %. В лесничествах Коми-Пермяцкого округа, а также в лесничествах, расположенных в северной и северо-восточной частях Пермского края, сосредоточено до 40 % эксплуатационных запасов спелых и перестойных насаждений [9]. Если ориентироваться на классификацию лесов, установленную Министерством природных ресурсов России (приказ МПР России от 28.03.2007 г. № 68 «Об утверждении перечня лесорастительных зон и лесных районов Российской Федерации»), то всю территорию Пермского края можно разделить на четыре основные зоны, представленные на рис. 3 [9].

Среди них: среднетаежный лесной район на северо-западе края, средне-уральский район на востоке в предгорьях Уральского хребта, южно-таежный район вокруг краевого центра и район хвойно-широколиственных лесов на юге. В целом можно заме-

тить, что первые три зоны относятся к зонам таежного типа, а зона хвойно-широколиственных лесов в Пермском крае представлена всего одним районом, находящемся на юге. Этот вывод подтверждается общим соотношением разных пород деревьев [9]: из всей покрытой лесом площади на долю хвойных насаждений приходится 61 %, на долю мягколиственных пород – 39 %. Вообще, на территории Пермского края произрастает 14 лесообразующих пород. Среди хвойных деревьев наибольшую площадь (77,3 %) занимает ель. Сосна на втором месте (21,5 %). Лесные массивы из этой породы встречаются на всей территории края, но наибольшие площади сосновых лесов сосредоточены в Гайнском и Чердынском лесничествах. Преобладание кедра и лиственницы приходится всего на 0,3 % площади хвойных насаждений. Из мягколиственных пород преобладает береза (79,5 %); осина составляет 13,4 % площади лиственных лесов. Все осинники являются вторичными лесами и возникают на месте рубок.

Анализ структуры шести основных ботанико-географических районов Пермского края, описанных выше, показывает, что базисная модель должна быть уточнена для некоторых из них. Опишем кратко основные изменения, которые должны быть сделаны:

Среднетаежные елово-сосновые леса. Описанная выше трехкомпонентная модель ель–сосна–береза здесь может быть принята без изменений, так как среднетаежные леса характеризуются простым строением древостоя. Наблюдающиеся здесь вкрапления пихты слишком мало-значительны.

Южнотаежные пихтово-еловые леса. Существенную роль в этом лесном сообществе играет осина (табл. 2). Местами она создает чувствительную конкуренцию березе. Базисная модель должна быть дополнена еще одним компонентом – осиновым древостоем. Ее характеристики близки к березовым, но слегка уступают им в способности расти на пустошах.

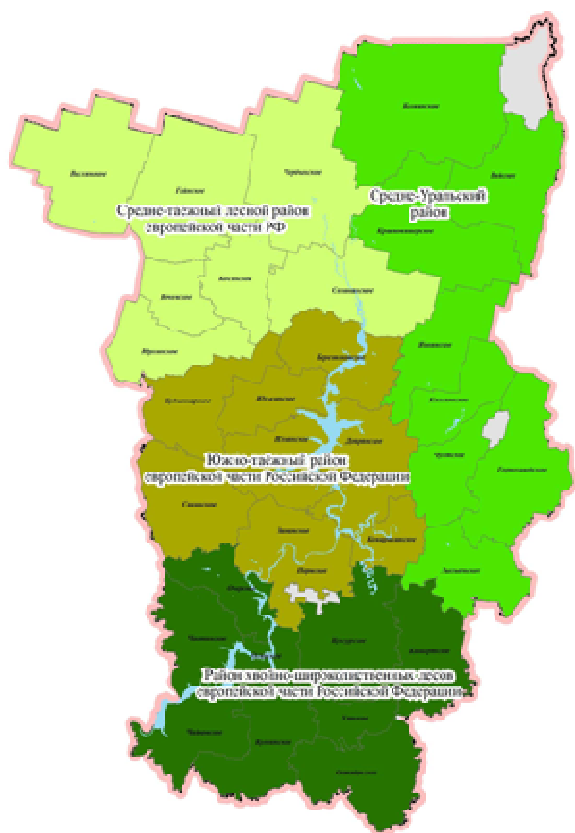


Рис. 3. Основные лесные зоны Пермского края (по данным [13])

Таблица 2

Вид	λ	g_1	g_2	m_1	m_2	r_1
Пихта	0,4	0,15	0,015	0,268	2,0	$0,9 \cdot 10^{-4}$
Осина	0,4	0,35	0,04	0,45	2,0	$3 \cdot 10^{-4}$

Широколиственные елово-пихтовые леса. Структура лесов этого района наиболее сложна, так как модель должна включать минимум пять взаимодействующих древостоев. Среди хвойных пород важным включением является пихта, а среди широколиственных пород – осина. Пихта (см. табл. 2) очень напоминает сосну, но с менее ярко выраженными свойствами – это дерево ниже (до 30 метров), имеет меньший ареал распространения семян.

Район Кунгурской лесостепи. Так как здесь лесопокрывание составляет всего 10–20 %, то район для данной модели интереса не представляет.

Средне- и южнотаежные предгорные пихтово-еловые леса. Этот район по своим свойствам можно отнести к южнотаежным пихтово-еловым лесам.

Северо- и среднетаежные кедрово-еловые горные леса. Это сообщество по своей структуре весьма напоминает сообщество среднетаежных елово-сосновых лесов, но с важной ролью, которую здесь играет кедр, фактически заменяющий сосну в этом регионе. По своим характеристикам кедр напоминает сосну, так как настоящее название этого растения – сосна сибирская кедровая. Важное отличие заключается в том, что кедр является медленнорастущим деревом, т.к. у него один из самых коротких периодов вегетации среди хвойных [7].

Базовый алгоритм расчета динамики лесного массива получил государственную регистрацию программ для ЭВМ [6].

В данный момент алгоритм реализован на языке программирования Java.

Реализованный на базе ПГГПУ проект направлен на создание пакета программ конечного пользователя, позволяющего моделировать процессы роста лесного массива на некотором ограниченном участке земли. В основе пакета программ лежит разработанная авторами модель лесного массива, представленного в виде сложной системы, в которой каждая популяция растений вступает в конкуренцию с другими популяциями на уровне отдельных деревьев. Одним из главных факторов пространственного структурообразования системы была выбрана борьба за световую энергию. Другими важными факторами, учтенными в модели, являются восприимчивость к свету, скорость роста, диапазон распространения и приживаемость семян, уровень смертности деревьев и другие параметры. Значения параметров, заложенных в модель, были получены на базе реальной лесоустроительной информации Пермского края. Пользователь программы сможет выбирать модель лесного массива, характерную для своего района Пермского края; задавать начальное распределение древостоя по его плотности и качественному составу; вносить в ход имитационного моделирования различные сценарные изменения. С одной стороны, работа имеет фундаментальное значение, так как вопрос о механизмах формирования макроскопических динамических структур в экологических сообществах в настоящее время является одним из важнейших в математической экологии. С другой стороны, разработанная модель и работающий на ее основе пакет прикладных программ могут быть использованы для более эффективного планирования в лесном хозяйстве области.

Библиографический список

1. Антухов А.М., Брацун Д.А. Моделирование групповой динамики толпы, паникующей в ограниченном пространстве // Вестник Пермского ун-та. Механика. – 2009. – Вып. 3(29). – С. 18–23.
2. Белковская Т.П., Безгоднов А.Г., Овеснов С.А. Сосудистые растения Вишерского заповедника. – Пермь.: изд-во ПГУ. – 2004. – 104 с.
3. Брацун Д.А. Эффект возбуждения подкритических колебаний в стохастических системах с запаздыванием. Ч. I. Регуляция экспрессии генов // Компьютерные исследования и моделирование. – 2011. – Т. 3. – № 4. – С. 431–438.
4. Брацун Д.А., Захаров А.П. Моделирование пространственно-временной динамики циркадианных

- ритмов *Neurospora crassa* // Компьютерные исследования и моделирование. – 2011. – Т. 3. – № 2. – С. 191–213.
5. Брацун Д.А., Колесников А.К., Люшнин А.В., Шкараба Е.М. Моделирование пространственно-временной динамики лесного массива // Вестн. Пермского ун-та. Сер.: Математика. Механика. Информатика. – 2009. – Вып. 3(29). – С. 24–31.
 6. Брацун Д.А., Люшнин А.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012612434 «Урал-Лес». Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 6 марта 2012 г.
 7. Лесной фонд России. Справочник. – М.: изд-во ВНИИЦлесресурс, 1995. – 280 с.
 8. Мюррей Дж. Математическая биология. Т. 1. Введение. – Ижевск: изд-во ИКИ–РХД, 2009. – 774 с.
 9. Официальный сайт Министерства природных ресурсов Пермского края. URL: <http://priroda.permkrai.ru/>.
 10. Чабак Е. Для кого спел лес? Обзор ЛПК Пермского края // ЛесПромИнформ, 2009. – № 8. – С. 73–76.
 11. Botkin D.B., Janak J.F., Wallis J.R. Some ecological consequences of computer model of forest growth // J. Ecology. – 1972. – Vol. 60. – P.101–116.
 12. Bratsun D., Volfson D., Hasty J., Tsimring L. Delay-induced stochastic oscillations in gene regulation // PNAS. – 2005. – Vol. 102. – No 41. – P. 14593–14598.
 13. Bratsun D.A., Lyushnin A.V., Dubova I.Yu., Krylova M.V. Computational modeling of collective behavior of panicked crowd escaping multi-floor branched building // Book of abstracts of European Conference on Complex Systems. – Brussels, Belgium, 2012. – P. 121.
 14. Greig-Smith P. Pattern in vegetation // J. Ecol. – 1979. – Vol. 67. – P. 755–779.
 15. Kershaw K.A. Pattern in Vegetation and Its Causality // Ecology. – 1963. – Vol. 44. – P. 377–388.
 16. Lefever R., Lejeune O. On the Origin of Tiger Bush // Bull. Math. Biol. – 1997. – Vol. 59. – P.263–294.
 17. Levin S.A. The problem of pattern and scale in ecology // Ecol. – 1992. – Vol. 73. – P. 1943–1967.
 18. Pacala S.W., Canham C.D., Silander J.A. Forest models defined by field measurements: 1 the design of a northeastern forest simulator // Can. J. For. Res. – 1993. – Vol. 23. – P. 1980–1988.
 19. Ponce V.M., Cunha C.N. Vegetated earth mounds in tropical savannas of Central Brazil: A synthesis // J. Biogeogr. – 1993. – Vol. 20. – P. 219–225.
 20. Valentin C., D'Herbes J.M., Poesen J. Soil and water components of banded vegetation patterns // Catena 37. – 1999. – P. 1–24.

MATHEMATICAL MODELING OF DYNAMICS OF FORESTRY DEVELOPMENT IN PERM REGION

D.A. Bratsun, A.K. Kolesnikov, A.V. Lyushnin

The processes of birth, growth and pattern formation of forest typical of Perm region are modelled. The model is built as a complex system, where each population is represented by individual trees competing for solar light. For each tree we calculated the integral year light energy penetrating through crowns of neighboring trees. Other factors taken into account are growth rate, seed dispersal and mortality. The parameter values used in the model were calibrated from the factual information received from Perm forests. On the one hand, this work has a fundamental aspect because the formation of dynamical macroscopic patterns in ecological systems attracts great interest of researchers. On the other hand, the proposed model can have many applications for more effective forest management.

Keywords: complex system, spatially distribution systems, automatic cells.

Сведения об авторах

Брацун Дмитрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой теоретической физики и компьютерного моделирования, Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет (ПГГПУ), 614990, г. Пермь, ул. Сибирская, 24; e-mail: dmitribratsun@ Rambler.ru

Колесников Андрей Константинович, кандидат физико-математических наук, ректор, ПГГПУ; e-mail: kolesnikov@pspu.ru

Люшнин Андрей Витальевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики и компьютерного моделирования, ПГГПУ; e-mail: andry@pspu.ac.ru

Материал поступил в редакцию 17.06.2013 г.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКОЛОГО-
ЭКОНОМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЕГИОНА:
ЗАДАЧИ ИДЕНТИФИКАЦИИ,
ПРОГНОЗИРОВАНИЯ, ДОСТИЖИМОСТИ
И УПРАВЛЕНИЯ***



А.Л. Чадов,
Пермский государственный
национальный исследовательский
университет

В популярной форме описываются основные результаты, полученные в ходе выполнения проекта № 10-01-96054 «Математическое и компьютерное моделирование эколого-экономического состояния региона: задачи идентификации, прогнозирования, достижимости и управления».

В основе разработанного комплекса лежат концепция и фундаментальные результаты современной теории функционально-дифференциальных систем и ее приложения к конкретным классам динамических моделей. Эта теория позволяет охватывать динамические модели, включающие уравнения различной природы с непрерывным и дискретным текущим временем: дифференциальные, интегральные, разностные и их гибриды.

***Ключевые слова:** модели экономической динамики, функционально-дифференциальные уравнения, непрерывно-дискретные системы, задачи управления.*

ВВЕДЕНИЕ

Целью проекта № 10-01-96054 являлась разработка математического, модельного и программного обеспечения для построения комплекса математических моделей эколого-экономического состояния региона, учитывающего специфику, многообразие и взаимосвязь процессов, протекающих в регионе. Созда-

ваемый комплекс ориентирован на исследование устойчивости динамических моделей, прогнозирование эколого-экономического состояния региона и решение задач целевого управления с нахождением управляющих параметров и соответствующих траекторий развития.

Проект выполнялся в 2010–2012 гг. на

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-01-96054) и компании «Прогноз».

базе ПГНИУ. Исполнители проекта: В.П. Максимов (руководитель), Д.Л. Андрианов, Е.И. Бравый, Н.В. Денисова, М.Ю. Кулаков, С.Ю. Култышев, И.А. Мартышевский, Д.А. Поносов, А.А. Поносов, П.М. Симонов, Д.В. Ситников, А.Л. Чадов, Д.Н. Шульц.

Основные результаты опираются на фундаментальные положения теории так называемого абстрактного функционально-дифференциального уравнения (АФДУ) [1, 34].

Эта теория, разработанная с участием авторов проекта, охватывает широкие классы моделей, возникающих при исследовании реальных экономических и эколого-экономических процессов с учетом эффектов последствия (запаздывания) и импульсных возмущений (шоков), приводящих к скачкообразному изменению основных показателей функционирования изучаемой системы. Описание таких моделей дается в форме систем функционально-дифференциальных уравнений, содержащих интегральные, дифференциальные и интегро-дифференциальные слагаемые с распределенными и дискретными запаз-

дываниями, и, одновременно, слагаемые с непрерывным и дискретным временем.

В рамках проекта проводились исследования по следующим основным направлениям:

1. Исследование гибридных динамических моделей с непрерывным и дискретным временем.

2. Разработка нового эффективного метода получения необходимых и достаточных условий разрешимости краевых задач для семейств функционально-дифференциальных уравнений и систем.

3. Разработка эколого-экономических моделей регионального уровня.

4. Разработка методов идентификации непрерывно-дискретных (гибридных) функционально-дифференциальных моделей.

5. Разработка методик и алгоритмов исследования гибридных динамических моделей на устойчивость.

6. Создание комплексов программ, реализующих результаты исследований.

7. Проведение исследований конкретных динамических моделей регионального уровня.

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ С НЕПРЕРЫВНЫМ И ДИСКРЕТНЫМ ВРЕМЕНЕМ

Эколого-экономические модели часто содержат одновременно как уравнения, описывающие динамику показателей в непрерывном времени на конечном промежутке, так и уравнения с дискретным временем, характерным для эконометрических моделей. Теория АФДУ позволяет рассматривать такие модели с общих позиций и применять для их исследования результаты, полученные ранее отдельно для систем с непрерывным временем [1, 34] и для разностных систем [3]. Такие системы естественно называть гибридными, однако этот термин по отношению к системам уравнений и моделям используется достаточно широко и нередко в различных смыслах. Поэтому представляется более уместным использование термина «функционально-дифференциальные непрерывно-дискрет-

ные системы (ФД НДС)».

Приведем пример непрерывно-дискретной системы управления:

$$\begin{aligned} \dot{y} &= T_{11}y + T_{12}z + F_1u + f, \\ z &= T_{21}y + T_{22}z + F_2u + g, \end{aligned} \quad (1)$$

$$x(0) = \begin{pmatrix} y(0) \\ z(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \in R^{n+v}, \quad (2)$$

$$\ell \begin{pmatrix} y \\ z \end{pmatrix} = \int_0^T \Phi(s) \dot{y}(s) ds + \Psi_0 y(0) + \quad (3)$$

$$+ \sum_{k=1}^m \Psi_k \Delta y(\tau_k) + \sum_{j=0}^{\mu} \Gamma_j z(t_j) = \gamma \in R^N.$$

Первая часть системы (1) описывает динамику показателей в непрерывном времени. Вторая часть системы представляет собой подсистему с дискретным временем, часто возникающую в результате

эконометрического моделирования. Каждая подсистема системы (1) дополняется связывающими операторами T_{12} и T_{21} , описывающими взаимное влияние показателей в непрерывном и дискретном времени. Операторы F_1 и F_2 отвечают за реализацию управляющих воздействий, направленных на непрерывную и дискретную подсистемы соответственно.

Условия (2) фиксируют начальное состояние системы. Краевые условия (3) задаются с помощью линейного ограниченного вектора-функционала l . Отметим, что краевые условия (3) охватывают всевозможные линейные ограничения-равенства на непрерывные и дискретные компоненты системы (1). В частности, ими охватываются ограничения на состояние системы в конечном числе точек (многоточечные), интегральные, дисконтированные и т.п. [1]

Для системы (1)–(3) исследован вопрос о представлении решений, получены условия разрешимости краевых задач и задач управления, разработаны алгоритмы построения программного управления. Под условиями разрешимости здесь понимаются условия, выполнение которых гарантирует возможность достижения целевых показателей.

Отметим, что условия разрешимости рассматриваемых задач сформулированы в так называемом конструктивном виде, допускающем для их проверки применение специальной техники: доказательного вычислительного эксперимента (ДВЭ) [1, 18, 28].

Широко известен подход к проведению доказательных вычислений, основанный на выполнении интервальных вычислений в конечномерных и функциональных пространствах и применении специальной техники округления в ходе вычислений.

Использованный при выполнении проекта подход позволяет рассматривать существенно более широкий класс задач, имеющих такие особенности, как нелокальность операторов, наличие разрыв-

ных решений, наличие оператора внутренней суперпозиции, краевые условия общего вида. Кроме того, при таком подходе не используются интервальные вычисления, для которых характерен быстрый рост длины результирующего интервала. Вместо этого используется арифметика рациональных чисел со специальной техникой направленного округления.

Основная идея конструктивного подхода заключается в том, что для исходной задачи строится приближенная задача с точно известными параметрами, которые позволяют провести доказательную вычислительную проверку условий разрешимости. Если приближенная задача разрешима, итоговый результат зависит от близости к ней исходной задачи. Теоремы, лежащие в основе ДВЭ, допускают эффективную компьютерную проверку условий разрешимости исходной задачи. Если эти условия не выполняются, придется строить новое, более точное приближение исходной задачи и снова проверять эти условия.

Реализация конструктивных методов в виде компьютерной программы (разумеется, такая программа ориентирована на строго определенный класс задач) позволяет изучать конкретную задачу, многократно повторяя ДВЭ. Теоретическое обоснование и детали практической реализации ДВЭ для изучения функционально-дифференциальных систем представлены в [28]. Ясно, что ДВЭ подразумевает построение и достаточно точную аппроксимацию основных параметров системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) с гарантированными оценками погрешностей. Эффективная доказательная (компьютерно-ориентированная) техника таких построений для определенных классов функционально-дифференциальных уравнений предложена в [1].

Регулярно при исследовании построенной модели возникают ситуации, когда они, несмотря на соответствие моделируемому объекту, оказываются противоречивыми, а задачи управления, поставленные для них, – неразрешимыми. В

рамках проекта разработаны и реализованы алгоритмы коррекции противоречивых задач управления для динамических моделей экономического и эколого-экономического развития. Такая коррекция, использующая идею ослабления «наиболее критичных» ограничений, состоит из пяти основных этапов:

1. Обнаружение противоречивости динамической модели в исходной форме.
2. Приведение исходной формы модели к канонической форме.
3. Анализ и расстановка приоритетов

в списке целей и ограничений.

4. Пользовательский выбор типа динамической коррекции. В зависимости от специфики задачи возможна ресурсная коррекция, допускающая изменение только количественных параметров системы, и структурная коррекция, допускающая изменения отдельных уравнений системы, то есть характера взаимосвязи экономических параметров.

5. Обработка результатов коррекции.

Блок-схема алгоритма динамической коррекции представлена на рис. 1.



Рис. 1. Алгоритм динамической коррекции

2. РАЗРАБОТКА НОВОГО ЭФФЕКТИВНОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НЕОБХОДИМЫХ И ДОСТАТОЧНЫХ УСЛОВИЙ РАЗРЕШИМОСТИ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ СЕМЕЙСТВ ФДУ

В случае, когда управляющие воздействия в системе (1) заданы (например сценарно), возникает вопрос о разрешимости задачи (1), (3), которая называется краевой задачей.

Для отдельных классов краевых задач

разработан новый метод нахождения необходимых и достаточных условий разрешимости краевых задач для линейных функционально-дифференциальных уравнений. Найдены оптимальные условия разрешимости многих важных краевых за-

дач. Улучшены известные из литературы результаты, в частности результаты группы чешских и грузинских математиков.

Предложенный метод заключается в выборе в заданном классе краевых задач такой краевой задачи с простой структурой, что ее разрешимость гарантирует разрешимость всех остальных краевых задач рассматриваемого класса. Так как условия однозначной разрешимости этого «самого плохого» объекта в данном классе обычно могут быть найдены точно, можно получить необходимые и достаточные условия однозначной разрешимости для всего выбранного класса.

Если же для «самой плохой» краевой задачи невозможно получить условия од-

нозначной разрешимости в явном (формульном) виде, то можно прибегнуть к численному или конструктивному компьютерному исследованию этого уравнения и все-таки получить необходимые и достаточные признаки разрешимости для всего класса. Метод эффективен, прежде всего, для функционально-дифференциальных уравнений с, вообще говоря, невольтерровыми операторами, представляемыми в виде разности двух монотонных операторов (эта ситуация типична для математических моделей, возникающих при описании реальных экономических и физических процессов).

Основные результаты исследований представлены в монографии [7].

3. РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РЕГИОНАЛЬНОГО УРОВНЯ И МЕТОДОВ ИХ ИДЕНТИФИКАЦИИ

В рамках этого направления разработана общая структура эколого-экономических моделей регионального уровня со спецификацией, позволяющей учитывать разнообразие региональных систем и возможность настройки на специфику конкретного региона. Кроме того, предложены методы, методики и алгоритмы иден-

тификации эколого-экономических моделей регионального уровня по прямым и косвенным измерениям входных и выходных характеристик, а также разработаны методы и алгоритмы исследования эколого-экономических моделей регионального уровня на устойчивость, описываемые в следующих разделах.

4. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕПРЕРЫВНО-ДИСКРЕТНЫХ (ГИБРИДНЫХ) ФУНКЦИОНАЛЬНО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ

Задача идентификации систем, описывающих динамику процессов изменения экологических и экономических показателей на уровне региона, ставится как задача оценки параметров математической модели после задания ее структуры (структурной формы модели) и проведения ее спецификации с выделением входных и выходных переменных, а также переменных, которые в дальнейшем (после идентификации модели) предполагается использовать как управляющие воздействия. Структурная форма модели фиксируется и при дальнейшем рассмотрении используется в качестве гипотезы, которая

может быть изменена только после оценки результатов использования построенной модели для решения задач прогнозирования и управления. Оценка параметров (коэффициентов) модели проводится по результатам наблюдений за входными и выходными характеристиками моделируемой системы.

Вводится понятие эпсилон-идентификации модели, которое гарантирует попадание ее характеристик в пространстве наблюдений в эпсилон-окрестность наблюдаемых значений. Основные результаты об условиях разрешимости задачи эпсилон-идентификации изложены в [12–14].

5. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК И АЛГОРИТМОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ

В ходе выполнения исследований получены принципиальные результаты по устойчивости непрерывно-дискретных (гибридных) систем. Рассматриваемый класс гибридных систем содержит подсистему функционально-дифференциальных уравнений с обыкновенными производными, нагруженную компонентами, относящимися к подсистеме разностных уравнений.

Все уравнения гибридной системы записаны в операторной форме с участием операторов, обладающих свойством вольтерровости (эволюционности) и ограниченности относительно заданного семейства полунорм. Сформулирована и доказана теорема об условиях устойчивости в терминах компонент, связанных с упомянутыми подсистемами. При этом существенно используются изученные ранее исполнителями проекта элементы представления общего решения: фундаментальная матрица и матрица Коши (для систем с

непрерывным временем и для систем с дискретным временем). Проверка предлагаемых условий сводится к исследованию обратимости оператора, составляемого конструктивно из упомянутых компонент представления.

Получены достаточные условия устойчивости непрерывно-дискретных функционально-дифференциальных систем (НД ФДС), состоящих из n автономных уравнений. Они включают k ($0 < k < n$) дифференциальных уравнений первого порядка с одинаковым постоянным запаздыванием и $n - k$ разностных уравнений первого порядка. Получены теоремы о связи устойчивости решений НД ФДС с оценками нормы обобщенного оператора Коши. Доказан аналог теоремы Боля–Перрона для гибридных систем. Подробное изложение результатов приводится в статьях [15, 30, 31].

6. СОЗДАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПРОГРАММ, РЕАЛИЗУЮЩИХ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты проведенных в рамках гранта исследований легли в основу следующих разработанных комплексов программ.

6.1. Комплекс программ подготовки данных для решения задачи прогнозирования эколого-экономического состояния

Комплекс программ для подготовки данных реализован средствами аналитического комплекса «Прогноз» [2] и предназначен для сбора исходных данных и их представления в виде, удобном для моделирования и использования в других программных продуктах. При построении моделей ключевых показателей эколого-экономического развития Пермского края использовались данные статистических сборников и периодических изданий, публикуемых Росстатом: сборник «Регио-

ны России. Социально-экономические показатели» (2010 г. и более ранние издания); доклад «Социально-экономическое положение России» (январь–август 2011 г. и более ранние издания).

Информация в этих источниках отражается с месячной, квартальной и годовой периодичностью. Запаздывание предоставляемой информации составляет до года для годовой информации и до месяца для ежемесячных данных. Основной объем годовых показателей представлен с 1995 года; месячная информация – с 1999 года. Объем информации, заносимой в базу данных, составляет около 100 тыс. записей раз в месяц; около 350 тыс. записей дополнительно раз в год.

С 2005 года структура показателей доклада претерпела изменения в связи с переходом на виды экономической дея-

тельности (ОКВЭД). На текущий момент загружена вся информация в структуре ОКОНХ и данные в структуре ОКВЭД.

6.2. Комплекс программ «Анализ устойчивости эколого-экономического развития региона»

При проверке адекватности модели как существующей, так и проектируемой системы реально может быть использовано лишь ограниченное подмножество всех возможных значений входных параметров (рабочей нагрузки и внешней среды). В связи с этим для обоснования достоверности получаемых результатов моделирования большое значение имеет проверка устойчивости модели. Как известно, в теории моделирования это понятие трактуется следующим образом. Устойчивость модели – это ее способность сохранять адекватность при исследовании эффективности системы на всем возможном диапазоне рабочей нагрузки, а также при внесении изменений в конфигурацию системы.

В общем случае можно утверждать, что чем ближе структура модели структу-

ре системы и чем выше степень детализации, тем устойчивее модель. Устойчивость результатов моделирования может быть также оценена методами математической статистики.

Как известно, одним из таких методов является тест Чоу, который применяется для проверки регрессионной однородности двух выборок данных. К изменяемым параметрам теста относятся: объясняющие ряды (факторы, которые воздействуют на поведение объясняемой переменной), тип теста (выбирается в зависимости от соотношения количества элементов в группах), уровень значимости, способ разбиения на группы наблюдений и некоторые другие.

Типичные результаты проведения теста Чоу представляются в таблице (рис. 2).

Очевидно, что устойчивость является положительным свойством модели. Однако если изменение входных воздействий или параметров модели (в некотором заданном диапазоне) не отражается на значениях выходных параметров, то польза от такой модели невелика. В связи с этим возникает задача оценивания чувстви-

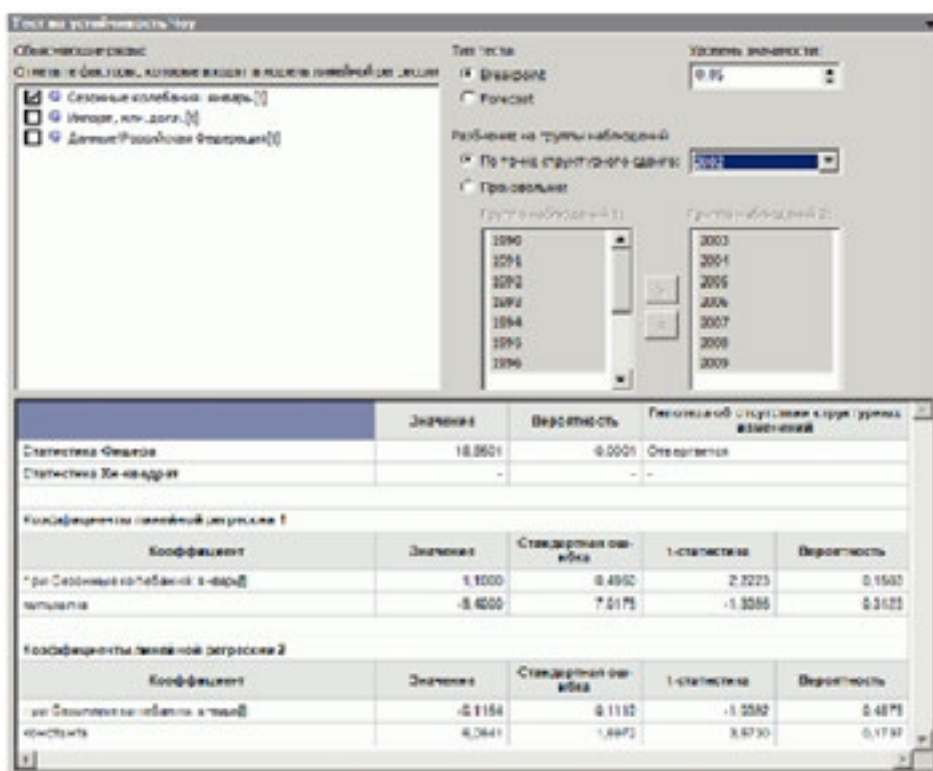


Рис. 2. Тест Чоу на устойчивость

тельности модели к изменению параметров рабочей нагрузки и внутренних параметров самой системы.

Анализ чувствительности предназначен для оценки конечного влияния изменений экзогенных переменных на ключевые индикаторы, учитывающие прямые, косвенные и обратные связи между переменными модели. Пример проведения такой оценки представлен на рис. 3.

Слева отображается график экзогенной переменной по трем сценариям. Первый сценарий базовый. Два других сценария – это изменение (увеличение и уменьшение) значений выбранной экзогенной переменной относительно базового на некоторый процент. Справа приведены графики результирующих показателей модели. На графиках представлено изменение значения результирующего показателя вследствие изменения выбранной экзогенной величины по соответствующим сценариям.

6.3. Комплекс программ «Решение задач целевого управления для эколого-экономических моделей региона»

Описанные в пп. 6.1. и 6.2. программные комплексы позволили перейти к ос-

новной задаче проекта в целом: исследованию задач достижимости и целевого управления для конкретных моделей регионального уровня для различных вариантов включения в модель показателей и характеристик социального, экологического и экономического состояния региона на базе моделей, создаваемых с помощью Контейнера моделирования Аналитического комплекса «ПРОГНОЗ».

Основным результатом этой работы стал разработанный комплекс программ, позволяющий:

- идентифицировать модели, содержащие показатели социального, экологического и экономического состояния региона;
- исследовать задачи на достижимость и существование целевых управлений;
- исследовать на устойчивость конкретные региональные модели;
- визуализировать решения задач целевого управления с построением программных управлений и траекторий для различных вариантов включения в модель показателей и характеристик социального, экологического и экономического состояния региона.

С использованием этого комплекса

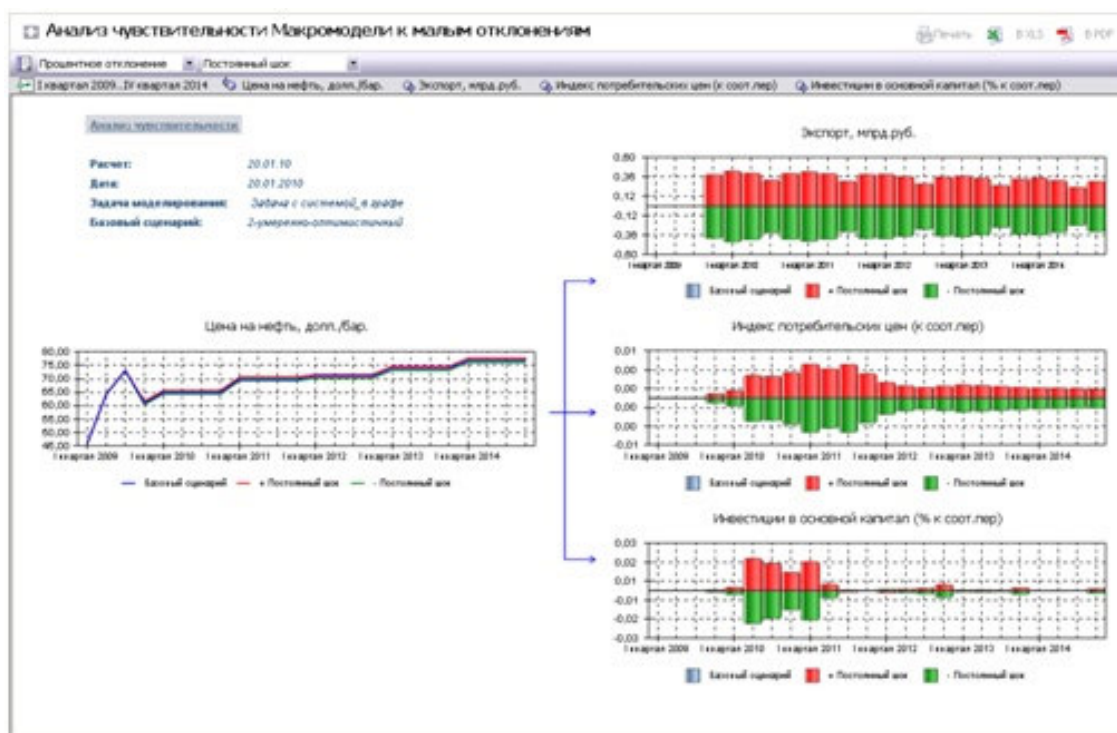


Рис. 3. Анализ чувствительности к отклонениям экзогенной переменной

проведено исследование конкретных динамических моделей регионального уровня, решены типовые задачи целевого управления с построением программных управляющих воздействий и соответ-

ствующих траекторий.

В следующем разделе приводится в качестве иллюстрации один пример такого исследования.

7. ИЛЛЮСТРИРУЮЩИЙ ПРИМЕР

В основе примера лежит эколого-экономическая модель [27] вида

$$\begin{aligned} \dot{K}(t) &= \\ &= -\alpha K(t) + e^{0t} F(K, L, R) - C(t) - A(t), \\ K(0) &= K_0, \\ \dot{L}(t) &= \gamma_L L(t) - \gamma_P P(t) + \gamma_C C(t), \\ L(0) &= L_0, \\ \dot{R}^1(t) &= \\ &= \gamma_R R^1(t) + \gamma_K K(t) - Q(t) - \gamma_L L(t), \quad (4) \\ R^1(0) &= R_0^1, \\ \dot{R}^2(t) &= d(K(t), L(t)) + \\ &+ \gamma_K K(t) - Q(t) - \gamma_L L(t), \\ R^2(0) &= R_0^2, \\ \dot{P} &= f(c, K, L, R)(1 - \eta c) - g(P), \\ P(0) &= P_0, \end{aligned}$$

где C – конечное потребление, P – загрязнение, R – добыча, Q – остаток ресурса ($R(t) = (R^1(t), R^2(t))$, где $R^1(t)$ – возобновляемые ресурсы, $R^2(t)$ – невозобновляемые), K – капитал, L – труд (рабочая сила), I – инвестиции, A – расходы на снижение загрязнения.

Тогда тройка (C, Q, A) определяет эколого-экономическую политику центра. Формализация базовой модели может быть представлена в следующем виде.

Критерий выбора эколого-экономической политики:

$$W(C, Q, A) \rightarrow \max,$$

где $W(C, Q, A)$ – функция благосостояния региона. Уравнения динамики показателей описываются системой (4).

Данная модель была дополнена (конкретизирована) следующими блоками показателей.

Блок, характеризующий внешние связи региона, представлен такими показателями, как экспорт ($x_1(t)$) и импорт ($x_2(t)$) Пермского края. В основу построения модели экспорта были заложены следующие предпосылки:

- учет цены продуктов, имеющих большой вес в товарном составе экспорта (нефтепродукты и удобрения). Данные факторы оказывают стимулирующее воздействие на предложение этих продуктов и, как следствие, приводят к увеличению экспорта;

- учет развития регионального производства как фактора, способного отразить создание конкурентоспособной продукции, таким образом, оказывающего положительное влияние на экспорт;

- учет политики ЦБ РФ в плане установления курса рубля по отношению к доллару США. При предположении, что все расчеты с внешними заказчиками производятся в долларах, ослабление рубля стимулирует экспорт.

При моделировании импорта Пермского края был осуществлен перебор видов деятельности региона, которые на текущий момент слаборазвиты и по ним край вынужден закупать импортные товары. Таким образом, стимулирование развития этих отраслей повышает конкурентоспособность местных товаров и оказывает отрицательное воздействие на импорт. Импорт, пересчитанный в рублях, моделировался в номинальных темпах прироста, и поэтому на него оказывало положительное воздействие увеличение уровня цен в регионе (ИПЦ).

Блок, характеризующий развитие промышленного сектора Пермского края, представлен развитием составляющих промышленности согласно ОКВЭД

(группы C+D+E). Другими словами, индекс промышленного производства ($x_3(t)$) Пермского края напрямую моделируется от развития «добывающей» ($x_4(t)$), «обрабатывающей» ($x_6(t)$) и «производства электроэнергии, газа и воды» ($x_5(t)$) отраслей. В свою очередь, при моделировании указанных видов деятельности были учтены следующие взаимосвязи:

– стимулирующее влияние оказывают инвестиции в конкретный вид деятельности, рост числа экономически активного населения, повышение спроса на продукцию, производимую в результате данным видом деятельности (улучшение уровня жизни населения, рост внешнего спроса и т.д.);

– отрицательное воздействие оказывают показатели, отражающие снижение возможности у населения приобретать продукцию данной отрасли (рост различных тарифов).

Блок, характеризующий уровень цен в регионе, в модели рассмотрен как изменение уровня потребительских цен (ИПЦ, $x_7(t)$) и цен производителей (ИЦП, $x_8(t)$). При моделировании ИПЦ Пермского края было учтено, что выбранный регион является подсистемой более крупной системы, а именно Российской Федерации, таким образом, инфляция в регионе положительно зависит от инфляции в стране, от уровня инфляции в предыдущий момент времени, а также от тарифной политики, выбранной в регионе.

ИЦП отображает повышение уровня цен ресурсов (в частности из-за повышения затрат на транспортировку), поэтому модель данного показателя включает следующие факторы, оказывающие положительное влияние: изменение мировой цены на нефть, тарифов на транспортировку, а также уровень цен производителей в предыдущий момент времени.

Блок, характеризующий инвестиционный климат в крае, представлен единственным показателем – инвестициями в основной капитал ($x_9(t)$). Данный показатель является агрегированным, поскольку он учитывает инвестиции как за счет при-

влеченных, так и за счет собственных средств предприятий. Таким образом, положительное влияние будут оказывать следующие факторы: уровень развития производства в регионе (способствует увеличению инвестиций за свой счет), инвестиции из региональных бюджетов, а также количество выданных кредитов (способствует увеличению привлеченных инвестиций).

Блок, характеризующий развитие банковского сектора, в модели представлен показателем «реальные темпы роста объемов кредитов и прочих размещенных средств, предоставленных организациям ($x_{10}(t)$)». Безусловно, на него отрицательно влияет уровень инфляции в регионе, а положительное воздействие оказывает повышение уровня жизни населения (реальных доходов населения – как основного источника денежных средств банков), а также развитость промышленности региона.

Блок, характеризующий развитие региона с точки зрения выполненных работ по виду деятельности «строительство», представлен соответствующим показателем ($x_{11}(t)$), который положительно зависит от уровня жизни населения и обеспеченности строительными материалами (показатель «обрабатывающие производства»).

Блок, характеризующий уровень жизни населения, содержит в себе два показателя: «реальные денежные доходы населения ($x_{12}(t)$)» и «численность экономически активного населения (ЭАН, $x_{13}(t)$)». Увеличение доходов населения обеспечивается за счет развития производства в регионе и, как следствие, повышением заработных плат рабочим, а также увеличением расходов бюджетов субъектов в части выплат заработных плат в бюджетных учреждениях и различными субсидиями населению. Отрицательное воздействие оказывает повышение уровня цен (ИПЦ).

При моделировании численности ЭАН был учтен тот факт, что при развитии промышленного производства в регионе и большом числе занятых в экономике людей по стране возможна внутрен-

няя миграция населения, которая увеличит численность ЭАН конкретного региона. Отрицательное воздействие оказывает экологическая обстановка в регионе, а именно выбросы в атмосферу различных загрязняющих веществ, а также сбросы загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты.

Блок, характеризующий торговые отношения в регионе, содержит показатель «оборот розничной торговли всеми предприятиями и организациями ($x_{14}(t)$)». Безусловно, на него оказывает положительное влияние улучшение уровня жизни населения, а также факторы, отражающие объем предложения продукции (обрабатывающей промышленности).

Блок, характеризующий степень развития экологической составляющей Пермского края, представлен двумя показателями: «объемом выбросов загрязняющих веществ в атмосферу ($x_{15}(t)$)» и «сбросом загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты ($x_{16}(t)$)». Модели этих факторов основаны на том, что при увеличении темпов развития промышленности и активном росте численности ЭАН увеличивается загрязнение окружающей среды. Инвестиции в этот блок снижают уровень этих показателей. Кроме всего прочего, в моделях учтены значения выбранных показателей в предыдущий момент време-

ни. Таким образом, был сформирован ряд переменных модели.

Фазовые переменные (в % к соответствующему периоду предыдущего года) – все переменные, описанные выше.

Экзогенные переменные (в % к соответствующему периоду предыдущего года): $g_{17}(t)$ – мировая цена на нефть (прирост); $g_{18}(t)$ – мировая цена на пшеницу (прирост); $g_{19}(t)$ – уровень средних цен на калийные удобрения (прирост); $g_{20}(t)$ – фиктивная переменная, I квартал; $g_{21}(t)$ – индекс мировых цен на металлы (прирост); $g_{22}(t)$ – ИПЦ по РФ; $g_{23}(t)$ – официальный курс рубля к доллару США (прирост).

Управляющие переменные (в % к соответствующему периоду предыдущего года): $u_1(t)$ – инвестиции в основной капитал за счет средств бюджетов субъектов РФ и местных бюджетов (прирост); $u_2(t)$ – индексы тарифов на грузовые перевозки всеми видами грузового транспорта; $u_3(t)$ – рост цен (регулируемых тарифов и рыночных цен) на электроэнергию для всех категорий потребителей.

Результатом решения задачи (после ее дискретизации по времени и применения процедуры динамической коррекции по ресурсам) являются реализуемые программные управления и соответствующие траектории фазовых переменных.

Библиографический список

1. *Азбелев Н.В., Максимов В.П., Рахматуллина Л.Ф.* Элементы современной теории функционально-дифференциальных уравнений. – М.: Ин-т компьютерных исследований, 2002. – 384 с.
2. Аналитика-капитал. Т. XI: Генезис информатики и аналитики в корпоративном и административном управлении / под ред. *Д.Л. Андрианова, С.Г. Тихомирова.* – М.: ВИНТИ РАН, 2005. – 350 с.
3. *Андрианов Д.Л.* Краевые задачи и задачи управления для линейных разностных систем с последствием // Изв. вузов. Математика. – 1993. – № 5. – С. 3–16.
4. *Андрианов Д.Л., Поносов А.А., Поносов Д.А.* Целевое управление процессом развития текстильно-швейной отрасли Российской Федерации // Вестник Пермского ун-та. Экономика. – 2011. – № 4. – С. 92–101.
5. *Батищева С.Э., Каданэр Э.Д., Симонов П.М.* Экономико-математическое моделирование. Моделирование макроэкономических процессов. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2010. – 241 с.
6. *Батищева С.Э., Каданэр Э.Д., Симонов П.М.* Математические модели микроэкономики. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2012. – 199 с.
7. *Бравый Е.И.* Разрешимость краевых задач для линейных функционально-дифференциальных уравнений. – Москва-Ижевск. Регулярная и хаотическая динамика. – 2011, 372 с.
8. *Бравый Е.И.* О разрешимости периодической краевой задачи для систем функционально-дифференциальных уравнений с циклической матрицей // Изв. вузов. Математика. – 2011. – № 10. – С. 17–27.

9. *Бравый Е.И.* О разрешимости периодической краевой задачи для линейных функционально-дифференциальных уравнений // Вестник Тамбовского ун-та. Серия: Естественные и технические науки. – 2011. – Т. 16. – № 3. – С. 1029–1032.
10. *Бравый Е.И.* О разрешимости задачи Коши для функционально-дифференциальных уравнений высших порядков // Дифференциальные уравнения. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 459–470.
11. *Бравый Е.И.* О наилучших константах в условиях разрешимости периодической краевой задачи для функционально-дифференциальных уравнений высших порядков // Дифференциальные уравнения. – 2012. – Т. 48. – № 6. – С. 773–780.
12. *Култышев С.Ю., Култышева Л.М.* Приближенная идентификация при измерениях с погрешностями // Вестник ПГТУ. Прикладная математика и механика. – 2010. – № 15. – С. 53–61.
13. *Култышев С.Ю., Култышева Л.М., Ребишунг Н.С.* Приближенная идентификация гибридных эпсилон-моделей // Информационные системы и математические методы в экономике: сб. науч. тр. – Пермь, Перм. гос. ун-т., 2010. – Вып. 3. – С. 38–56.
14. *Култышев С.Ю., Култышева Л.М.* Идентификация дискретных эпсилон-моделей реальных объектов // Вестник ПГТУ. Прикладная математика и механика. – 2011. – № 9. – С. 137–147.
15. *Ларионов А.С., Симонов П.М., Шешна М.В.* Условия разрешимости начальной задачи для систем нелинейных функционально-дифференциальных уравнений // Вестник Тамбовского ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 2010. – Т. 15. – Вып. 2. – С. 498–500.
16. *Максимов В.П.* Функционально-дифференциальные непрерывно-дискретные системы // Известия института математики и информатики Удмуртского гос. ун-та. – 2012. – № 1 (39). – С. 88–89.
17. *Максимов В.П., Симонов П.М.* Теория оптимального управления. Ч. 2: Элементы теории линейных операторов и операторных уравнений. – Пермский гос. ун-т., Пермь, 2010. – 80 с.
18. *Максимов В.П., Румянцев А.Н.* Краевые задачи и задачи импульсного управления в экономической динамике. Конструктивное исследование // Изв. вузов. Математика. – 1993. – № 5. – С. 56–71.
19. *Максимов В.П., Чадов А.Л.* О конструктивном исследовании краевых задач с приближенным выполнением краевых условий // Изв. вузов. Математика. – 2010. – № 3. – С. 82–86.
20. *Максимов В.П., Чадов А.Л.* Гибридные модели в задачах экономической динамики // Вестник Пермского ун-та. Экономика. – 2011. – № 2. – С. 13–24.
21. *Максимов В.П., Чадов А.Л.* Об одном классе управлений для функционально-дифференциальной непрерывно-дискретной системы // Изв. вузов. Математика. – 2012. – № 9. – С. 72–76.
22. *Максимов В.П., Чадов А.Л.* Краевые задачи экономической динамики с приближенным выполнением краевых условий. Конструктивное исследование // Вестник Пермского ун-та. Экономика. – 2012. – № 3. – С. 13–18.
23. *Максимов В.П., Поносов Д.А., Чадов А.Л.* Некоторые задачи экономико-математического моделирования // Вестник Пермского ун-та. Экономика. – 2010. – № 2(5). – С. 45–50.
24. *Поносов Д.А.* О некоторых подходах к моделированию воздействия промышленного сектора на экологию региона // Управление экономическими системами: электронный научный журнал. – 2011. – Т. 34. – № 10. – С. 1–15.
25. *Поносов А.А.* К вопросу о моделировании воздействия промышленного сектора на экологию // Всероссийская студенческая олимпиада по направлению «Статистика» и специальности «Математические методы в экономике»: сб. науч. тр. – М. – МЭСИ, 2011. – С. 139–146.
26. *Поносов А.А., Поносов Д.А.* Задача оптимального управления для модели текстильно-швейной отрасли Российской Федерации // Вестник Тамбовского ун-та. – 2011. – Т. 16. – Вып. 4. – С. 1157–1158.
27. *Поносов А.А., Поносов Д.А.* О моделировании эколого-экономического развития региона // Вестник УМО. Экономика, статистика и информатика. – М.: МЭСИ, 2012. – Вып. 4. – С. 142–146.
28. *Румянцев А.Н.* Доказательный вычислительный эксперимент в исследовании краевых задач. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 1999. – 174 с.
29. *Симонов П.М.* Экономико-математическое моделирование. Моделирование микро- и макроэкономических процессов. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2010. – 422 с.
30. *Симонов П.М.* Гибридная функционально-дифференциальная система // Информационные системы и математические методы в экономике: сб. науч. тр. – Пермский гос. ун-т, 2010. – Вып. 3. – С. 77–80.
31. *Симонов П.М., Ларионов А.С.* Существование решений краевой задачи для квазилинейного функционально-дифференциального уравнения // Вестник Тамбовского ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 2010. – Т. 15. – Вып. 2. – С. 798–800.
32. *Симонова Н.Ф., Поносов А.А.* Диагностика кризисного состояния предприятия с использованием нейросетевых технологий // Информационные системы и математические методы в экономике: сб. науч. тр. – Пермь: Перм. гос. ун-т., 2010. – Вып. 3. – С. 81–85.
33. *Шульц Д.Н.* Об ограничениях современной модели экономического роста России // Вестник Пермского ун-та. Экономика. – 2011. – № 3. – С. 37–44.

34. *Azbelev N.V., Maksimov V.P., Rakhmatullina L.F.* Introduction to the theory of functional differential equations: methods and applications Hindawi Publishing Corporation. – New York; Cairo, 2007. – 314 p.
35. *Azbelev N.V., Maksimov V.P., Simonov P.M.* Theory of functional differential equations and applications // International Journal of Pure and Applied Mathematics. – 2011. – Vol. 69. – № 2. – P. 203–235.
36. *Bravyi E.* On the solvability of perturbations of linear boundary value problems at resonance for functional differential equations // Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications. – 2011. – Vol. 74. – № 17. – P. 6387–6396.
37. *Bravyi E.* On the solvability of the periodic problem for systems of linear functional differential equations with regular operators // Electronic Journal of Qualitative Theory of Differential Equations. – 2011. – № 59. – P. 1–17; <http://www.math.u-szeged.hu/ejqtde/>.
38. *Bravyi E.* On the solvable sets of boundary value problems for linear functional differential equations // Mathematica Bohemica. – 2011. – Vol. 136. – № 2. – P. 145–154.
39. *Bravyi E.* On the solvability of linear boundary value problems for functional differential equations with intermediate derivatives // Functional Differential Equations. – 2011. – Vol. 18. – № 1–2. – P. 101–110.
40. *Chadov A.L., Maksimov V.P.* Some problems of on-target control for a class of continuous-discrete systems // Вестник Тамбовского ун-та. Естественные и технические науки. – Т. 16. – Вып. 4. – 2011. – С. 1211–1213.
41. *Chadov A.L., Maksimov V.P.* Linear boundary value problems and control problems for a class of functional differential equations with continuous and discrete times // Functional Differential Equations. – 2011. – Vol. 18. – № 1–2. – P. 49–62.
42. *Maksimov V.P., Chadov A. L.* A class of controls for functional-differential continuous-discrete system // Russian Mathematics. – 2012. – Vol. 56. – № 9. – P. 62–65.

MATHEMATICAL AND COMPUTER MODELING OF ECOLOGICAL AND ECONOMIC STATE FOR A REGION: PROBLEMS OF IDENTIFICATION, FORECASTING, ATTAINABILITY AND CONTROL

A.L. Chadov

The main results obtained during the project № 10-01-96054 “Mathematical and computer modeling of ecological and economic state for a region: problems of identification, forecasting, attainability and control” are described in this paper in a popular form. The aim of the project was to develop mathematical and software bases for construction of mathematical models complex of ecological and economic state of the region taking into account the specifications, diversity and relationship processes occurring in the region. The created complex is focused on studying the stability of dynamic models, forecasting ecological and economic state of the region and solving control problems with finding the control variables and corresponding trajectory of development.

Keywords: economic dynamics models, functional-differential equations, continuous-discrete systems, control problems.

Сведения об авторе

Чадов Алексей Леонидович, аспирант, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: alchadov@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 02.07.2013 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛЕИМИДОВ*



Т.Д. Батуева,
Институт технической химии
УрО РАН



М.Н. Горбунова,
Институт технической химии
УрО РАН



М.Г. Щербань,
Пермский государственный
национальный исследовательский
университет

Изучены сорбционные свойства сополимеров на основе замещенных малеимидов. Выявлена возможность извлечения ионов рения (VII) из водных растворов исследуемыми сополимерами. При совместном присутствии в растворе ионов Re (VII) и Mo (VI) в кислых и щелочных средах рений может быть отделен от молибдена исследуемыми ионитами.

Ключевые слова: сорбция, металанионы, полимеры, малеимиды, рений.

Малеимиды (МИ) благодаря доступности нашли широкое применение в качестве термореактивных связующих в изделиях конструкционного, электроизоляционного, приборотехнического назначения. Материалы на основе малеимидных связующих обладают радиационной стойкостью и высокой огнестойкостью, диэлектрические свойства их стабильны до температуры 200–250 °С [11, 16].

Большой интерес также представляют сополимеры N-винилпирролидона, которые широко используются в технике, ме-

дицине, производстве косметических средств, фармации и сельском хозяйстве. Это объясняется тем, что поливинилпирролидон хорошо растворяется в воде и многих органических растворителях, способен к комплексообразованию с широким рядом неорганических, органических и биологических объектов, обладает свойствами биосовместимости и иммуноинертности [9, 12].

Известно, что соединения, содержащие гуанидиновую группу, обладают широким спектром бактерицидного дейст-

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 11-03-96001-р_урал_a).

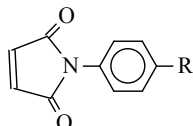
вия и используются в качестве лечебных препаратов и фунгицидов, поэтому присутствие в элементарном звене полимера гуанидиновой группы должно придавать ему высокую биоцидную активность [10, 15]. Также алкилгуанидины в последние годы привлекают внимание исследовате-

лей в качестве экстрагентов и сорбентов дицианоауратного иона из водных и щелочных растворов [18].

С этой точки зрения представляет интерес изучение сорбционных свойств сополимеров на основе N-замещенных малеимидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-замещенные малеимиды (МИ)



синтезировали по методике [13] с заменой эфира на ацетон в качестве растворителя. Для работы использовали фенилмалеимид (ФМИ) ($R = H$; $T_{пл} = 89^\circ C$); карбоксибензилмалеимид (КФМИ) ($R = COOH$; $T_{пл} = 240^\circ C$). 2,2-Диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид (АГХ) получали по методике [4]. N-Винилпирролидон (ВП) фирмы «Lancaster» сушили над КОН и перегоняли в вакууме, использовали фракцию с $T_{кип} = 65^\circ C / 1,5 \text{ мм рт.ст.}$, $n_D^{20} = 1,5117$. Инициатор ДАК и растворители, применяемые в работе, после очистки общепринятыми методами [7] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию ФМИ и КФМИ проводили в ампулах в вакууме по методикам [5, 6]. Полимеризацию прекращали осаждением полимера. Очистку сополимеров проводили 3-кратным переосаждением из растворителя в осадитель, подобранных индивидуально для каждой системы (растворитель/осадитель): для сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с КФМИ – ДМСО/вода; винилпирролидон с ФМИ – хлороформ/этанол; винилпирролидон с КФМИ – ДМАА/метанол. Сополимеры сушили в вакууме при $40\text{--}50^\circ C$ до постоянной массы. Состав сополимеров находили по результатам элементного анализа.

Для приготовления стандартного раствора рения (VII) соответствующую на-

веску $NaReO_4$ («чда») растворяли в дистиллированной воде и доводили объем до 100 мл в мерной колбе (1 мл раствора содержал 0,1 мг рения). Растворы с меньшим содержанием рения (VII) готовили последовательным разбавлением стандартного. Содержание Re (VII) в насыщенных растворах определяли титриметрически со $SnCl_2$ [1]. Концентрацию раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ устанавливали по известной методике [17]. Миллиграммовые концентрации Re (VII) определяли фотометрически, определяя остаточное содержание в роданидном комплексе рения [3]. Исходные растворы и Na_2MoO_4 готовили из препаратов марки «чда». Миллиграммовые концентрации ионов молибдена (VI) определяли фотометрически на КФК-3-01 [2].

Величину статической сорбционной емкости по металлу (E^M) определяли по разности концентраций металла в растворе до и после сорбции с погрешностью не более 5 %.

Расчет термодинамических характеристик адсорбционных равновесий: величины предельной адсорбции сополимера (Γ_∞ , мг/г) и константы адсорбционного равновесия (K) осуществляли путем линеаризации изотермы Ленгмюра [14]:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (1)$$

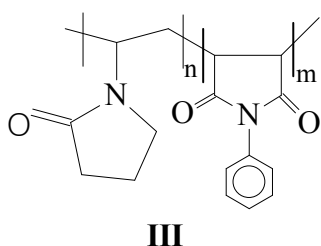
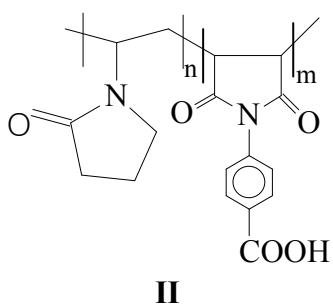
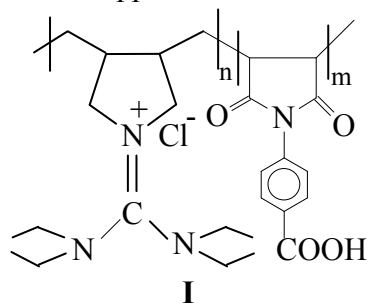
приводя ее к виду

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{K \cdot \Gamma} + \frac{C}{\Gamma_\infty}, \quad (2)$$

где Γ – величина адсорбции, моль/г; C – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом радикальной сополимеризации в присутствии радикального инициатора ДАК получены сополимеры: 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с КФМИ (I), N-винилпирролидона с КФМИ (II) и N-винилпирролидона с ФМИ (III).



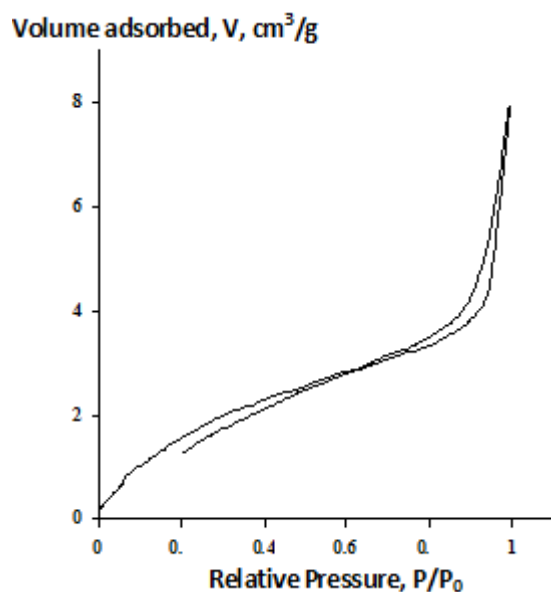
Характеристики текстуры сополимеров (I), (II) и (III) были определены сорбцией азота при температуре 77 К после дегазации материала в вакууме при температуре 413 К в течение 3 часов. Полученные изотермы адсорбции и десорбции представлены на рис. 1.

Изотерма адсорбции азота, полученная на сополимере (III), симбатна изотерме адсорбции, полученной на (I). Данные изотермы принадлежат к изотермам III типа, описывающим процессы на поверхности с относительно слабой адсорбционной способностью.

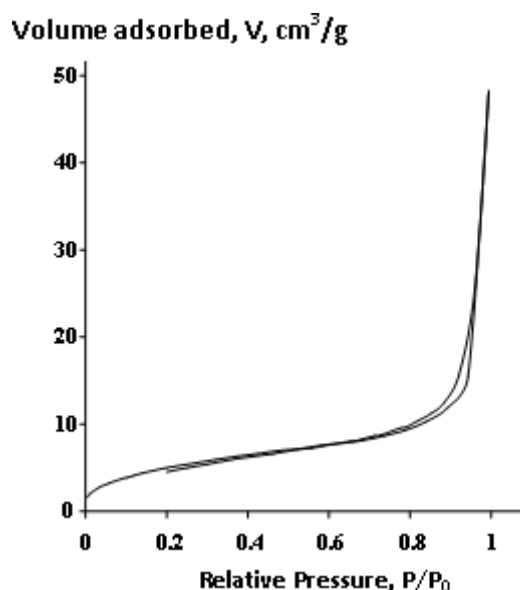
Изотерма, полученная на сополимере (II), относится ко II классу, описывающему процессы адсорбции с образованием полимолекулярных слоев [8].

Для обработки данных использовались стандартные модели расчета, результаты приведены в табл. 1.

Таким образом, сополимеры (I) и (III) являются макропористыми (для подобных сорбентов выполняется обобщенная теория Ленгмюра, а поры играют роль транспортных каналов), тогда как сополимер (II) относится к переходно-пористым телам, на стенках пор которых при небольших относительных давлениях происхо-



II



III

Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота на сополимерах II и III

Таблица 1

Структурные характеристики образцов по данным низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота

Структурные характеристики образцов по данным низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота		I	II	III
Удельная площадь поверхности, S, м ² /г	– по методу Ленгмюра	33,5	6,1	17,5
	– по методу БЭТ	36	7,0	18,1
	– по t-методу Хелси	51,6	11,5	23,2
	Совокупная адсорбционная площадь поверхности пор по методу ВЈН в диапазоне 1,7–300 нм	35	3,9	14,1
	Совокупная десорбционная площадь поверхности пор по методу ВЈН в диапазоне 1,7–300 нм	40,8	7,1	17,4
Удельный объем пор, V, см ³ /г	– адсорбционный (полный)	0,198	0,012	0,074
	– объем микропор	0,0083	0,003	0,0026
	Совокупный адсорбционный объем пор по методу ВЈН в диапазоне 1,7–300 нм	0,192	0,01	0,07
	Совокупный десорбционный объем пор по методу ВЈН в диапазоне 1,7–300 нм	0,199	0,01	0,075
Размер пор, A	– средняя адсорбционная ширина (метод БЭТ)	220	70	165
	– средняя адсорбционная ширина (метод ВЈН)	219	103	200
	– средняя десорбционная ширина (метод ВЈН)	195	70	173

дит полимолекулярная адсорбция, заканчивающаяся капиллярной конденсацией при увеличении относительных давлений.

Электронно-микроскопические исследова-

ния поверхностей сополимеров показали, что все они имеют губчатую микроструктуру, наиболее однородным из них является сополимер (II) (рис. 2).

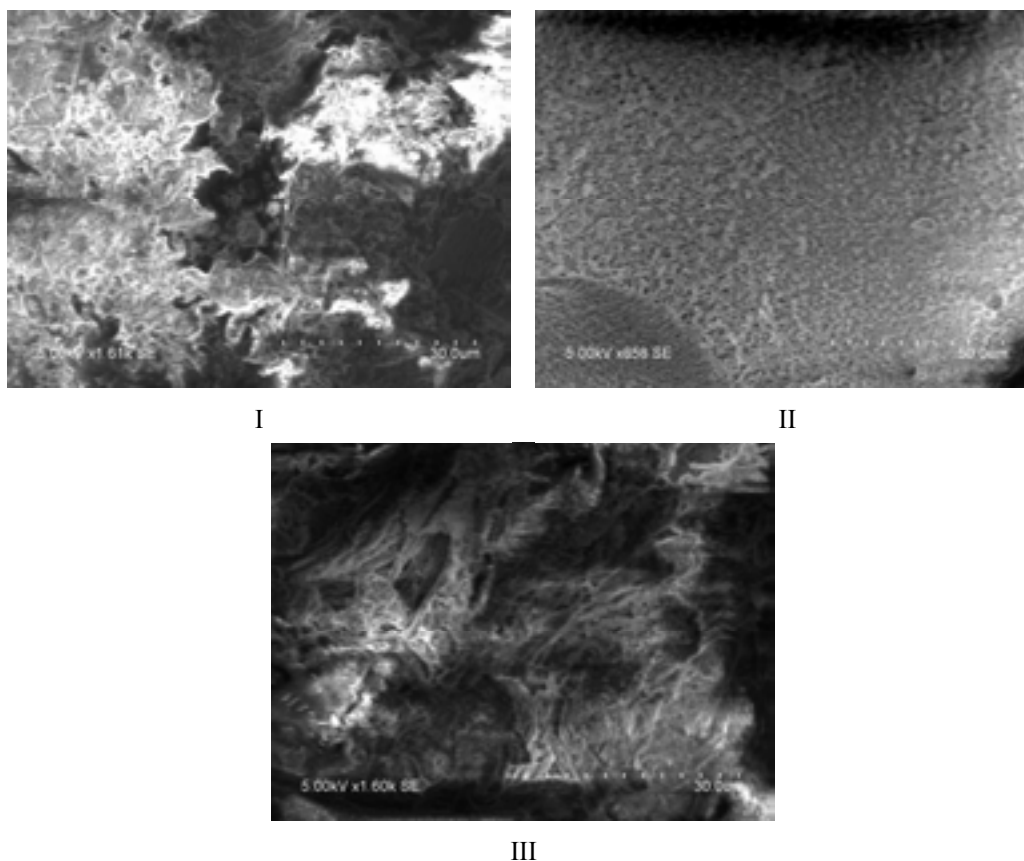


Рис. 2. Микроструктура сополимеров (I)–(III)

Исследована сорбционная способность сополимеров по отношению к ионам рения (VII).

Структура пористого тела в значительной степени может влиять на кинетику адсорбции. При адсорбции на пористых телах появляется стадия переноса вещества внутри пор, для которой характерен, главным образом, диффузионный механизм. Часто эта стадия определяет время установления адсорбционного равновесия.

Изучение кинетики сорбционного процесса показало, что максимальная степень заполнения поверхности сорбентов (I–III) достигается в течение 20 минут (табл. 2). Затем начинается десорбционный процесс, величина E^M понижается, ионы рения переходят обратно в раствор. Рост температуры активизирует десорбционный процесс.

Эффективность процесса сорбции в значительной степени зависит от pH раствора. Реакция среды сказывается как на химической форме находящегося в растворе металла, так и на сорбционной способности сорбента. В разбавленных растворах кислот и щелочей Re (VII) присутствует в виде слабо гидратированного перренат-иона ReO_4^- [1]. Характер влияния величины pH на степень сорбции рения представлен на рис. 3.

Полученные данные позволяют говорить о возможности извлечения рения (VII) сорбентами (I–III) с высокой эффективностью из растворов при концентрации хлороводородной кислоты выше 2 моль/л и концентрации аммиака более 5 моль/л. Дальнейшее изучение сорбционной способности сополимеров проводили в ОН-форме.

Таблица 2

Влияние температуры (pH нейтральная) и времени на кинетику адсорбции ионов рения (VII) на сорбентах (II) и (III)

Сополимеры	pH	Время, мин / E^M , ммоль/г	Температура, °C / E^M , ммоль/г
(II)	1,22	5 / 1,72	–
	6,47	20 / 1,76	22 / 1,76; 50 / 1,50; 80 / 1,2
	10,22	60 / 1,75	–
(III)	1,1	5 / 2,05	–
	7,5	20 / 2,10	22,10; 50 / 1,10; 80 / 1,00
	10,1	60 / 1,85	–

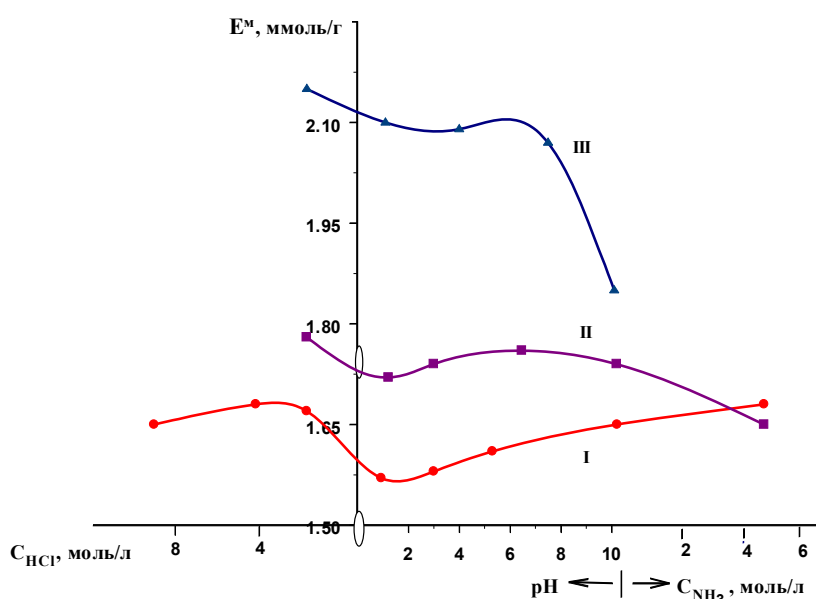


Рис. 3. Влияние pH на сорбционную емкость рения (VII) сополимерами (I–III). $C_{Re(VII)}^0 = 297,92$ мг/л, $m_{ПС} = 5,8$ мг, $V_{в.ф.} = 25$ мл, $\tau = 20$ мин

Была изучена зависимость адсорбции ионов рения на сополимере (I) от их концентрации в слабокислой среде. Как прогнозировалось нами выше, процесс адсорбции рения (VII) для данного сорбента описывался изотермой Ленгмюра, линейризуемой в координатах $C_{Re(VII)} / E^M - C_{Re(VII)}$ (рис. 4, а, б).

Рассчитаны также значения предельной сорбционной емкости (E_∞) сополимера (I), которая составила 0,71 моль Re (VII)/г сорбента, и константы адсорбционного равновесия K , равной 7,8 л/моль. Изменение стандартной энергии Гиббса процесса адсорбции, рассчитанное по уравнению $\Delta G^0 = -RT \ln K$, (3) составило -22,2 кДж/моль.

Исследована сорбционная способность сополимеров (II) и (III) по отноше-

нию к ионам молибдена (VI) (рис. 5).

Из рис. 5 следует, что молибден (VI) сорбируется на 38–43 % в диапазоне pH 2–3,5 ($E^M = 0,29 \pm 0,35$ ммоль/г) – для сополимера (III), и на 36–43 % в диапазоне pH 2–4 ($E^M = 0,28 \pm 0,33$ ммоль/г) – для сополимера (II). При этом сорбция молибдена (VI), наоборот, мала. При $C_{HCl} > 0,5$ моль/л молибден (VI) не определяется. При увеличении исходной концентрации молибдена в 10 раз сорбционная емкость сополимеров (II) и (III) по отношению к ионам молибдена (VI) возрастает (табл. 3). При этом характер кривой сорбции не меняется. Если сравнивать с сорбцией рения (VII), то видно, что у всех трех сополимеров сорбционная емкость $E^M > 1,5$ ммоль/г.

Следовательно, можно предположить, что при совместном присутствии в рас-

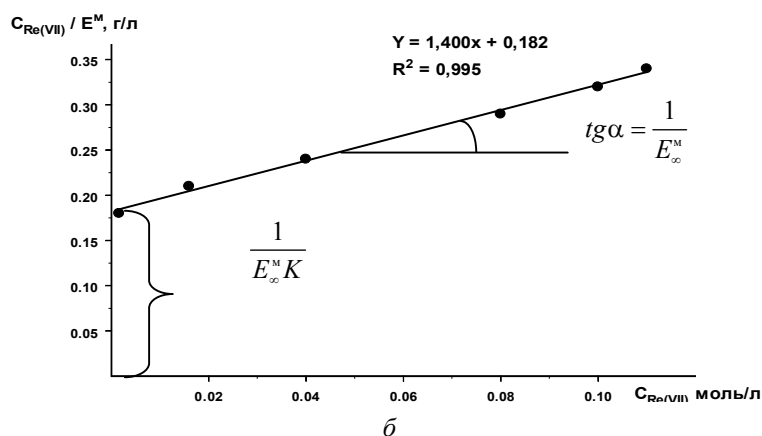
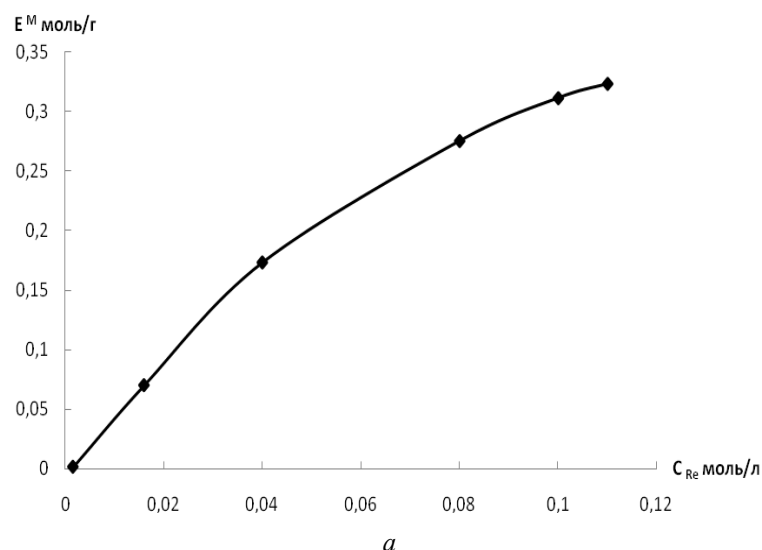


Рис. 4. Изотерма сорбции рения (VII) сорбентом (I) (а) и ее линейризация (б): $t_1 = 5,8$ мг, $pH = 5,3$, $V_{в.ф.} = 25$ мл, $\tau = 20$ мин

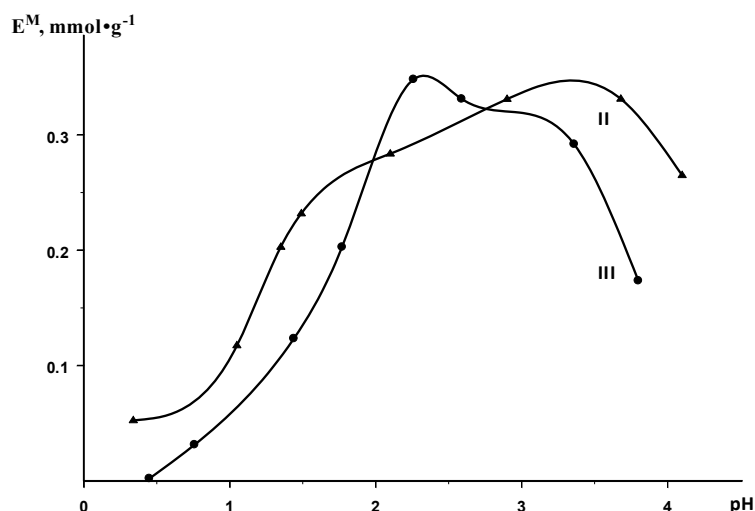


Рис. 5. Зависимость адсорбционной емкости Мо (VI) от pH для сополимеров II и III; $\tau=30$ мин

Таблица 3

Степень извлечения и сорбционная емкость сополимеров
 $m_{СП} = 6$ мг, $C_{Mo(исх.)} = 182$ мг/л, $V = 25$ мл, $\tau = 30$ мин

Сорбент	pH	R, %	E^M , ммоль/г
Сополимер (II)	2,51	12,7	0,9611
	3,75	5,5	0,4136
	6,77	—	—
	9,97	—	—
	$C_{HCl}=2,4$ M	—	—
Сополимер (III)	2,86	11,2	0,9078
	3,65	16,0	1,2610
	6,83	—	—
	10,07	—	—
	$C_{HCl}=2,4$ M	—	—

творе Re (VII) и Mo (VI) в кислых и аммиачных средах рений может быть отделен от молибдена исследуемыми сорбентами при $pH > 4,5$ или при концентрациях соляной кислоты от 0,1 моль/л и выше.

Таким образом, подобраны наиболее оптимальные условия извлечения рения (VII) с помощью сополимеров 2,2-диал-

лил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с N-(n-карбоксифенил)малеимидом, N-винилпирролидона с N-(n-карбоксифенил)малеимидом и N-винилпирролидона с N-фенилмалеимидом. Присутствие в растворе молибдена (VI) не препятствует извлечению рения (VII) данными сополимерами при $pH > 4,5$.

Библиографический список

1. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 320 с.
2. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 304 с.
3. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1966. – С. 252–253.
4. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., Муслухов Р.Р., Колесов С.В., Толстиков А.Г., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соединения. Б. – 2007. – Т. 49. – № 7. – С. 1293.
5. Горбунова М.Н. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с N-замещенными малеимидами // ВМС. – 2010. – Т. 52. – № 8. – С. 1515–1522.
6. Горбунова М.Н., Сурков В.Д., Семенова О.А., Толстиков А.Г. Синтез сополимеров N-винилпирролидона с N-замещенными малеимидами // ВМС. Б. – 2004. – Т. 46. – № 7. – С. 1235–1238.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976.
8. Капиллярная химия / под ред. К. Тамару. – М.: Мир, 1983. – 272 с.

9. *Кири Ю.Э.* Поли- N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. – М.: Наука, 1998. – 252 с.
10. *Машиковский М.Д.* Лекарственные средства. – Харьков: Торсинг, 1997. – Т. 1. – 544 с.; Т. 2. – 591 с.
11. *Михайлин Ю.А., Мийченко И.П.* // Пластические массы. – 1992. – № 5. – С. 56.
12. *Сидельковская Ф.П.* Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М.: Наука, 1970. – 150 с.
13. *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза. – М.: Мир, 1971. – Т. 4. – С. 49.
14. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 464 с.
15. Химическая энциклопедия / под ред. *И.Л. Кнунянца*. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – Т. 1. – С. 617.
16. *Чеботаревский А.Э., Ерченков В.В., Габутдинов М.С., Краснов В.А., Лосото А.П., Блинов Г.В., Новиков В.С., Смоляков А.В., Котов Ю.И., Морозов В.М.* А.с. 747864 СССР // Б.И. – 1980. – № 26. – С. 101.
17. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
18. Пат. 5198021 USA. Cl C 22B 11/00. Process for the recovery of gold; Пат. 1831508 СССР. МКИ С 22 В 3/26. Способ извлечения благородных металлов из щелочных цианидных растворов.

INVESTIGATION OF SORPTION PROPERTIES OF NEW POLYMER SORBENTS BASED ON N-SUBSTITUTED MALEIMIDES

T.D. Batueva, M.N. Gorbunova, M.G. Scherban'

Sorption properties of copolymers based on substituted maleimides have been investigated. A possibility to extract rhenium (VII) ions from aqueous solutions by means of copolymers under investigation has been revealed. In combined presence of Re (VII) and Mo (VI) ions in acidic and alkaline mediums as solutions, rhenium can be separated from molybdenum by ionites under investigation.

Keywords: sorption, metal anions, polymers, maleimides rhenium.

Сведения об авторах

Батуева Татьяна Дмитриевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: tdbatueva@mail.ru

Горбунова Марина Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: mngorb@newmail.ru

Щербань Марина Григорьевна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: ma-sher2008@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 21.06.2013 г.

БЕТУЛИН КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТИВОВИРУСНЫХ ПРЕПАРАТОВ*



А.В. Переславцева,
Институт технической химии
УрО РАН



Н.В. Галайко,
Институт технической химии
УрО РАН

Обсуждается перспективность исследований по разработке эффективных противовирусных препаратов на основе полусинтетических производных пентациклического тритерпеноида растительного происхождения бетулина. При этом основное внимание уделено оценке возможности использования тритерпеновых производных для подавления размножения оболочечных вирусов, вызывающих социально опасные инфекционные заболевания – грипп, герпес и ВИЧ.

Ключевые слова: бетулин, 2,3-секотритерпеноиды, ВИЧ, герпес, грипп, политаргетные свойства.

Воздействие агрессивных химических, биологических и физических факторов, психоэмоциональные нагрузки, низкий уровень качества жизни способствуют снижению адаптационных возможностей человеческого организма и его способности сопротивляться негативному влиянию окружающей среды, что в значительной степени усугубляется легко передающимися инфекционными заболеваниями. Вследствие глобализации и мобильности населения ситуация, связанная с распространением инфекционных заболеваний в мире, становится все более напряженной. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), ежегодно до 2 млрд. человек поражаются инфекциями различного рода. Поэтому одной из актуальных

задач современной медицины является разработка новых эффективных лекарственных средств для лечения и профилактики социально опасных вирусных инфекций. В связи с этим из года в год доклиническое и клиническое испытания непрерывно проходят тысячи соединений, проявляющих антивирусные свойства [5].

Следует отметить, что до начала 90-х годов XX века терапия вирусных инфекций сводилась в основном к применению препаратов патогенетического или симптоматического действия. При этом список эффективных антивирусных препаратов был незначителен [1]. В настоящее время наблюдается активизация поиска и создания новых антивирусных препаратов, подавляющее большинство которых

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине» (грант № 12-Р-3-1009) и грантов РФФИ № 12-03-31060_мол_а, 10-03-96044-р_урал_а.

по химическому составу, механизму действия, спектру активности и длительности клинического эффекта могут быть отнесены к одной из трех указанных ниже групп [5–7]:

1. Химиопрепараты, специфически воздействующие на вирусные частицы.
2. Интерфероны и их индукторы.
3. Иммуномодуляторы.

Научные интересы исследователей направлены в первую очередь на поиск и изучение лекарственных средств специфического действия для лечения таких массовых и опасных вирусных заболеваний, как грипп и острые респираторные вирусные инфекции (ОРВИ), герпетические поражения и, безусловно, инфекции, вызванной вирусом иммунодефицита человека (ВИЧ). Из перечня социально значимых болезней ВИЧ в последнее время отодвинул на второй план рак и сердечно-сосудистые заболевания, став проблемой номер один в мире. Современные препараты позволяют продлить социально активную жизнь ВИЧ-инфицированного, замедлить и практически остановить развитие заболевания, его переход в стадию СПИД. Однако до сих пор не существует эффективных препаратов для лечения ВИЧ-инфекции, способных полностью устранить вирус из организма человека. Длительный инкубационный период и разная скорость развития инфекционного процесса в организме, высокая частота генетических изменений в процессе самовоспроизведения вирионов ВИЧ и развивающаяся при этом устойчивость (резистентность) к используемым препаратам затрудняют разработку по созданию действенных анти-ВИЧ препаратов.

По оценкам ВОЗ, во время сезонных эпидемий гриппа в мире ежегодно умирает от 250 до 500 тыс. человек, в т.ч. от постинфекционных осложнений. В отличие от ВИЧ инкубационный период вируса гриппа незначителен и может колебаться от нескольких часов до 3 дней. Однако аэрозольный механизм передачи вируса приводит к чрезвычайно быстрому распространению инфекции в виде эпиде-

мий и пандемий. Периодичность эпидемий связана с частым изменением антигенной структуры вируса при пребывании его в естественных условиях. В качестве профилактики заболеваний гриппом в настоящее время используются вакцинация и противовирусные препараты. Однако некоторые из известных противовирусных препаратов имеют побочные эффекты (тошнота, рвота, диарея, психические расстройства). Кроме того, со временем развивается лекарственная резистентность штаммов вируса гриппа.

Другая широко распространенная и плохо контролируемая инфекция человека – это герпес. К настоящему времени выявлено более 80 представителей семейства вирусов герпеса (*Herpesviridae*), из которых 8 типов патогенны для людей. При этом наиболее известны вирусы герпеса простого I и II типов, антитела к которым выявляются более чем у 90 % населения. Именно данные типы вируса являются возбудителями часто и осторорецидивирующих тяжелых форм генитального и офтальмологического герпеса, эффективность лечения которых наружными средствами ограничивается низкой эффективностью известных препаратов в условиях слизистых оболочек. Современные противогерпетические средства подавляют репродукцию возбудителя при активной форме инфекции. Это позволяет облегчить симптомы заболевания, снизить частоту, продолжительность и выраженность рецидивов, особенно опасных при иммунодефицитных состояниях, например, ВИЧ-инфекции, опухолевых процессах. Персистирующая герпетическая инфекция может приводить к развитию хронического инфекционно-иммунного воспалительного процесса с сопутствующими структурными, морфологическими и метаболическими изменениями в организме человека и, кроме того, является источником вариантов вируса, резистентных к действующим лекарственным средствам.

На сегодняшний день актуальны разработки в области анти-ВИЧ, противогриппозной и противогерпетической хи-

миотерапии, направленные на поиск новых классов соединений и снижение побочных эффектов известных препаратов. Важное значение приобретают исследования, касающиеся создания препаратов с политаргетными свойствами, активных в отношении нескольких вирусов или воздействующих на разные стадии жизненного цикла вируса, минимально токсичных и получаемых из доступного возобновляемого сырья.

Многочисленные исследования по разработке противовирусных препаратов привели к появлению терапевтически активных агентов, полученных на базе природных биологически активных соединений (пентациклических тритерпеноидов и их полусинтетических производных, в частности). В качестве перспективного отечественного источника фармакологически активных соединений интерес представляет тритерпеновый спирт бетулин благодаря высокому (до 35 %) содержанию бетулина в бересте повсеместно распространенной березы, его низкой токсичности и разнообразной фармакологической активности (рис. 1).

Примером активного использования бетулинсодержащего сырья в фармацевтике является НЦ «Вектор» (г. Новосибирск), разрабатывающий иммуностиму-

лирующие препараты на основе экстрактивных веществ коры березы. Научным коллективом Химико-биологического объединения при РАН «ВИТА» (г. Санкт-Петербург) предложена оригинальная технология [3] получения бетулина пищевого качества с максимально полным извлечением суммарного количества тритерпеновых соединений. Эта технология легла в основу создания нового товарного продукта Бетулавит® (экстракт бересты) – эксклюзивного сырья для косметической и пищевой промышленности с ценными фармакологическими свойствами. Активно развивающаяся компания «Березовый мир» (г. Москва) выпустила на отечественный рынок широкий спектр БАДов общеукрепляющего действия на основе бетулина для профилактики заболеваний и преждевременного старения организма, средства для иммунопрофилактики, профилактики заболеваний желудочно-кишечного тракта и нарушений обменных процессов, профилактики и комплексного лечения инфекционных заболеваний (Бетулайн, Бетуланорм, Бетула-Хит, Бетула-Шарм, Суперантитокс, Бетулагепат и др.). В качестве основы существующих на фармацевтическом рынке бетулинсодержащих препаратов используется либо сумма экстрактивных ве-

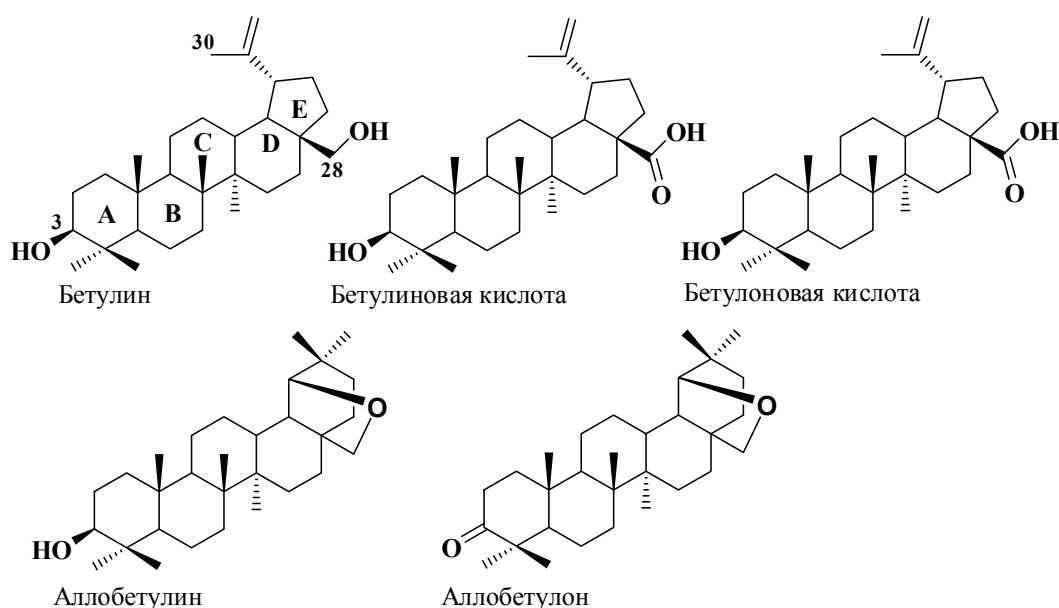


Рис. 1. Бетулин и его доступные полусинтетические производные

ществ березовой коры с содержанием бетулина 70 % и выше, либо высокоочищенный бетулин (до 95 %), технология получения которого заключается в обработке внешнего слоя коры березы различными способами [8–11, 14].

В настоящее время на фармацевтическом рынке отсутствуют лекарственные препараты, действующее начало которых представляет собой продукты дальнейшей модификации бетулина. Однако на стадии клинических испытаний находятся несколько производных бетулина противовирусного или противоопухолевого действия [19, 22].

Как показала практика, для разработки новых лекарственных средств наиболее перспективна химическая модификация доступных природных соединений с высоким уровнем биологической активности на основе подхода «структура–активность». Результативность данного подхода очевидна в случае химической функционализации бетулиновой кислоты, позволившей получить многочисленные полусинтетические производные с противовирусными свойствами [2, 15, 16].

В процессе исследований, связанных с разработкой на основе бетулиновой кислоты анти-ВИЧ препарата Бевирилат (Bevirimat (DSB, PA-457 или MPC-4326),

установлено, что эффективность потенциальных ингибиторов стадии созревания ВИЧ обусловлена введением ацильной группы в положение С-3 бетулиновой кислоты. При этом уровень анти-ВИЧ активности синтезируемого соединения напрямую зависит от природы заместителя [17, 21, 23]. Последующими экспериментами показано, что введение в молекулу бетулиновой кислоты аминоалкильных заместителей в положение С-28 способствует реализации механизма воздействия, препятствующего проникновению ВИЧ в клетку (IC9564) [18]. Так, для синтетического гибрида (A12-2), сочетающего в одной молекуле две фармакофорные группы (каждая – с собственным уникальным способом действия) – С-3-диметилсукцинильный и С-28-аминоалкильный заместители, одновременно реализуются два механизма воздействия на ВИЧ с проявлением в 20 раз более высокого ингибирующего эффекта по сравнению с производными бетулиновой кислоты, селективно замещенными только в С-3 или только в С-28 положение [20] (рис. 2).

Анализ данных по противовирусной активности тритерпеновых производных в отношении оболочечных вирусов (ВИЧ, вирусов гриппа А, герпеса простого I типа) позволил выработать стратегию созда-

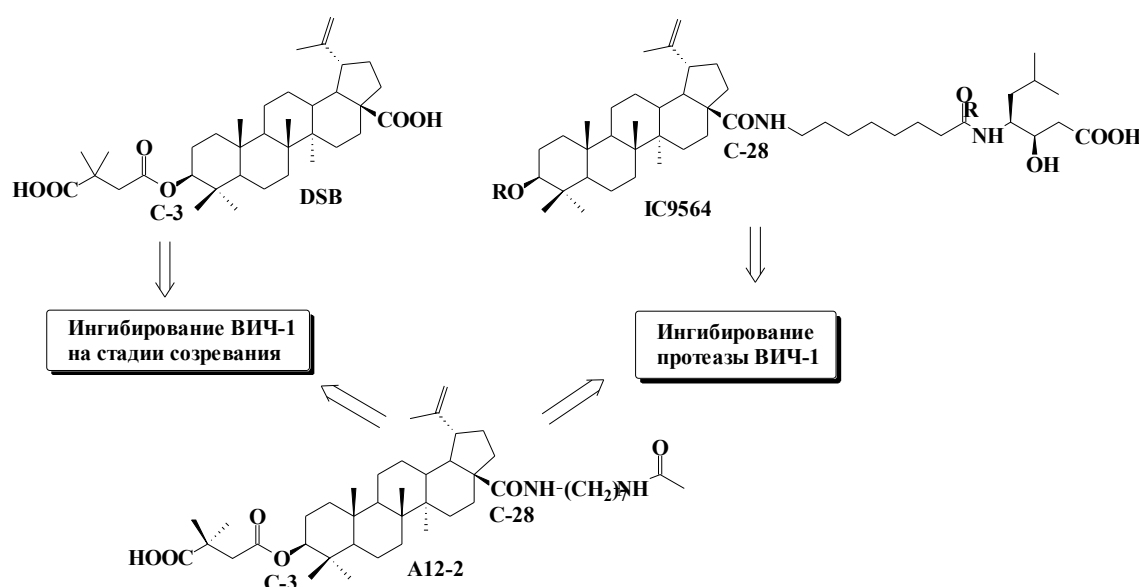


Рис. 2. Реализация механизмов анти-ВИЧ действия

ния терапевтически перспективных противовирусных агентов на основе 2,3-секотритерпеноидов (рис. 3), технология синтеза которых из экстракта бересты [4, 12, 13] предложена в Институте технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН) и позволяет использовать возобновляемое растительное сырье для получения продуктов химической модификации бетулина с прогнозируемой противовирусной активностью. Отметим, что базовые 2,3-секотритерпеноиды (или тритерпеноиды с расщепленной углерод–углеродной связью в кольце А) обладают выраженной противовирусной активностью. Кроме того, в 2,3-секотритерпеновой молекуле, аналогично бетулиновой кислоте, имеются два перспективных для дальнейшей модификации центра – атомы С-3 и С-28 (рис. 4).

О практической значимости разрабатываемых химиками ИТХ УрО РАН (рис. 5) и вирусологами из «Республиканского научно-практического центра эпидемиологии и микробиологии» МЗ Республики Беларусь (рис. 6) 2,3-секотритерпеноидов свидетельствует выявление среди продуктов синтеза большого числа соединений с высокой противовирусной активностью, в т.ч. производных с анти-ВИЧ активностью на уровне нанограммовых концентраций (EC_{50} 30–300 нг/мл). При этом со-

четание противовирусной активности ВИЧ-герпес/ВИЧ-грипп А-секотритерпеноидов обуславливает их принципиальное преимущество перед препаратами известных производных бетулина, бетулиновой и бетулоновой кислот, обладающих селективным действием в отношении определенного вируса.

Проведение исследований, связанных с поиском и созданием противовирусных препаратов позволит расширить диапазон перспективных противогерпетических и противогриппозных агентов. Обнаружение анти-ВИЧ активных тритерпеновых соединений с политаргетными свойствами открывает новые возможности расширения спектра антиретровирусных препаратов, повышения эффективности химиотерапии лекарственно-устойчивых штаммов, снижения стоимости анти-ВИЧ химиотерапии за счет политаргетности разработанных анти-ВИЧ агентов, способных подавлять сопутствующие инфекции герпеса или гриппа. С другой стороны, богатая сырьевая база России позволит при разработке отечественных противовирусных средств сократить объем импорта зарубежных препаратов и расширить ассортимент отечественных средств общеукрепляющего, иммуностимулирующего и противовирусного действия.

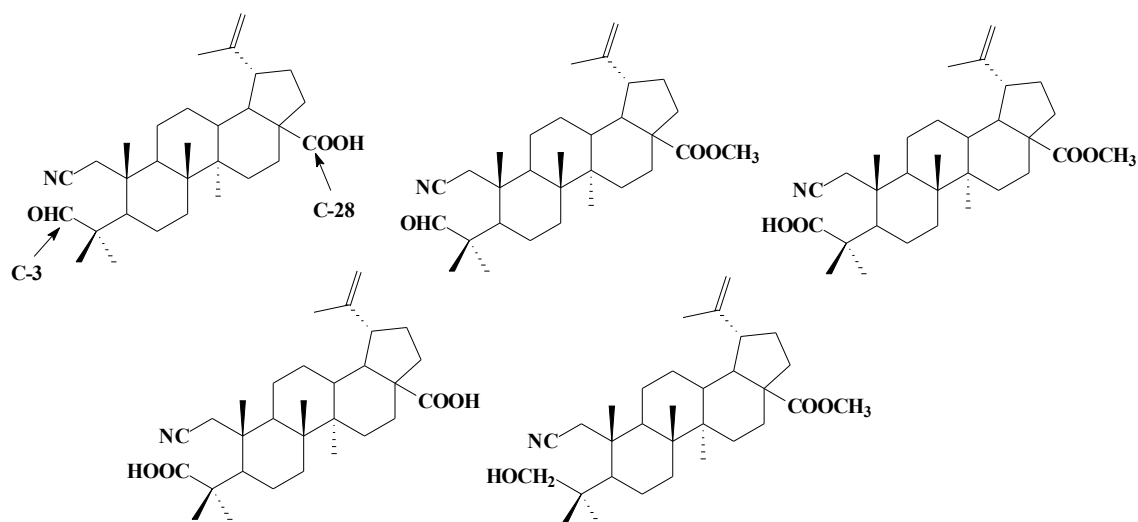


Рис. 3. Базовые 2,3-секотритерпеноиды

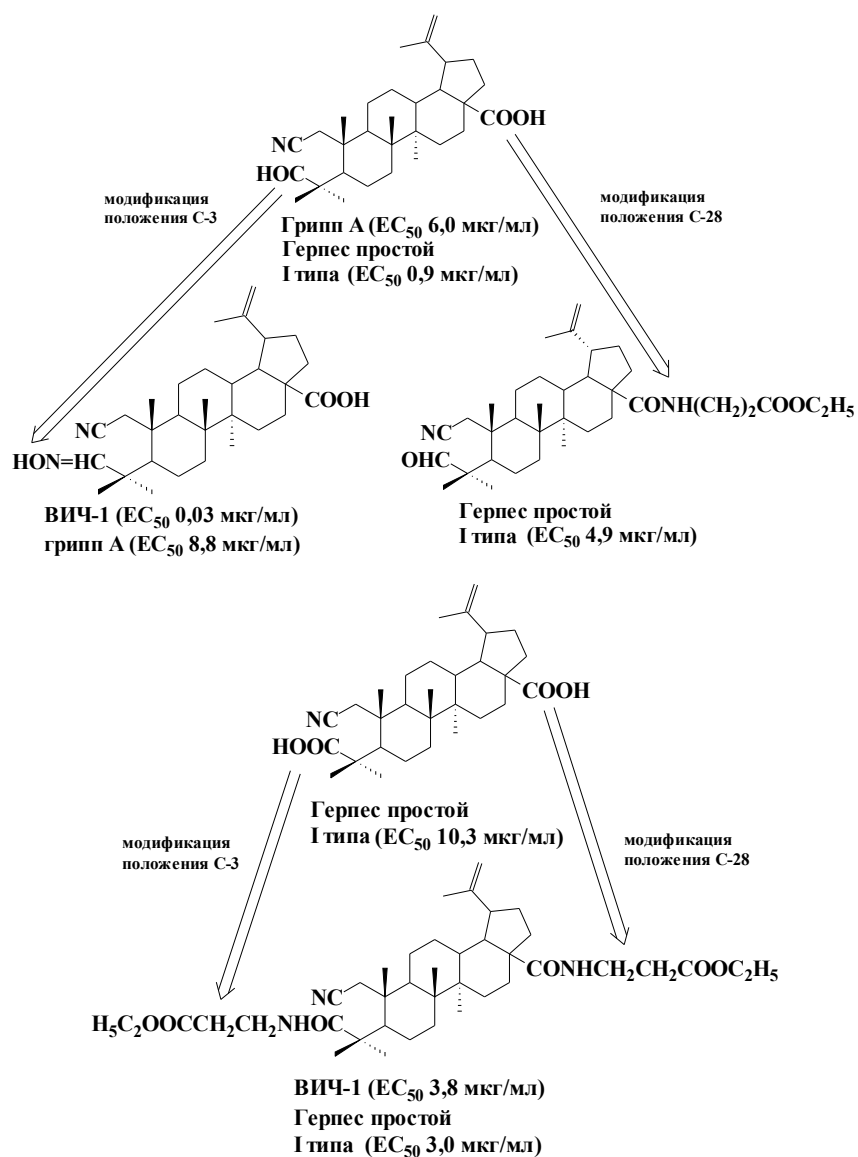


Рис. 4. Примеры химической модификации 2,3-секотерпеноидов



Рис. 5. Работы по синтезу биологически активных терпеноидов, проводимые в ИТХ УрО РАН



Рис. 6. Исследования противовирусной активности в РНПЦ эпидемиологии и микробиологии МЗ Республики Беларусь

Библиографический список

1. Анализ наиболее перспективных исследований по созданию новых лекарственных средств / В.П. Фисенко, А.П. Дрожжин, М.Т. Абидов [и др.] – НЦЭГКЛС, 2000. – 47 с.
2. Бетулин и его производные. химия и биологическая активность / Г.А. Толстиков, О.Б. Флехтер, Э.Э. Шульц, Л.А. Балтина, А.Г. Толстиков // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 1–30.
3. Борц М.С., Николаева Е.Г., Лаевский И.С. // Способ выделения бетулинола. Патент РФ № 2206572, 20.06.2003.
4. Гришко В.В., Толмачева И.А., Крайнова Г.Ф., Назаров А.В. // Способ получения А-секотритерпеновых С-3(28) моно- и диамидов и их секо-интермедиатов. Заявка на патент РФ № 2013120593.
5. Еришов Ф.И. Антивирусные препараты. – М.: Медицина, 1998. – 187 с.
6. Еришов Ф.И. Система интерферона в норме и при патологии. – М.: Медицина, 1998, – 140 с.
7. Еришов Ф.И., Малиновская В.В. Иммуномодуляторы в профилактике и терапии вирусных инфекций // ЖМЭИ. – 1996. – № 3. – С. 122–125.
8. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Шилкина Т.А., Репях С.М. // Способ получения бетулина. Патент РФ № 2074867, 10.03.1997.
9. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. // Способ получения бетулина. Патент РФ № 2340624, 11.07.2007.
10. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Еськин А.П., Винк В.А., Кузнецов Б.Н. // Способ получения бетулина. Патент РФ № 2131882, 20.06.1999.
11. Роцин В.И., Шабанова Н.Ю., Ведерников Д.Н. // Способ получения бетулина. Патент РФ № 2184120, 27.06.2002.
12. Синтез и противовирусная активность 2,3-секо-производных бетулоновой кислоты / И.А. Толмачева, В.В. Гришко, Е.И. Бореко, О.В. Савинова, Н.И. Павлова // Химия природ. соед. – 2009. – Т. 45. – С. 566–568.
13. Синтез лупановых и 19 β ,28-эпокси-18 α -олеанановых 2,3-секо-производных на основе бетулина / И.А. Толмачева, А.В. Назаров, О.А. Майорова, В.В. Гришко // Химия природ. соед. – 2008. – Т. 44. – С. 491–494.
14. Сироткин Г.В., Стернин Ю.И. // Способ получения бетулина. Патент РФ № 2172178, 20.08.2001.
15. Терпеноиды лупана – биологическая активность и фармакологические перспективы. 1. Природные производные лупана. 1 часть / Т.Г. Толстикова, КВ. Сорокина, Г.А. Толстиков [и др.] // Биоорг. химия. – 2006. – Т. 32. – С. 42–55.
16. Терпеноиды лупана – биологическая активность и фармакологические перспективы. 1. Полусинтетические производные лупана. 2 часть / Т.Г. Толстикова, КВ. Сорокина, Г.А. Толстиков [и др.] // Биоорг. химия. – 2006. – Т. 32. – С. 291–307.
17. Anti-AIDS agents–XXVII. Synthesis and anti-HIV activity of betulinic acid and dihydrobetulinic acid derivatives / F. Hashimoto, Y. Kashiwada, L.M. Cosentino, C.H. Chen, P.E. Garrett, K.H. Lee // Bioorg. Med. Chem. – 1997. – Vol. 5. – P. 2133–2143.
18. Betulinic acid derivatives: a new class of specific inhibitors of human immunodeficiency virus type 1 entry

- / F. Soler, C. Poujade, M. Evers, J.C. Carry, Y. Henin, A. Bousseau, T. Huet, R. Pauwels, E. De Clercq, J.F. Mayaux, J.B. Le Perq, N. Dereu // *J. Med. Chem.* – 1996. – Vol. 39. – P. 1069–1083.
19. Cichewicz R.H., Kouzi S.A. Chemistry, biological activity, and chemotherapeutic potential of betulinic acid for the prevention and treatment of cancer and HIV infection // *Med. Res. Rev.* – 2004. – Vol. 24. – P. 90–114.
 20. Huang L., Ho P., Lee K.H., Chen C.H. Synthesis and anti-HIV activity of bi-functional betulinic acid derivatives // *Bioorg. Med. Chem.* – 2006. – Vol. 14. – P. 2279–2289.
 21. PA457: a potent HIV inhibitor that disrupts core condensation by targeting a late step in Gag processing / F. Li, R. Goila-Gaur, K. Salzwedel, N.R. Kilgore, M. Reddick, C. Matallana, A. Castillo, D. Zoumplis, D.E. Martin, J.M. Orenstein, G.P. Allaway, E.O. Freed, C.T. Wild // *Proc. Natl Acad. Sci. USA.* – 2003. – Vol. 100. – P. 13555–13560.
 22. Pharmacokinetic properties and tolerability of bevirimat and atazanavir in healthy volunteers: an open-label, parallel-group study / D.E. Martin, H. Galbraith, J. Schettler, C. Ellis, J. Doto // *Clin. Ther.* – 2008. – Vol. 30. – P. 1794–1805.
 23. The discovery of a class of novel HIV-1 maturation inhibitors and their potential in the therapy of HIV / D. Yu, C.T. Wild, D.E. Martin, S.L. Morris-Natschke, C.H. Chen, G.P. Allaway, K.H. Lee // *Expert Opin. Inv. Drugs.* – 2005. – Vol. 14. – P. 681–693.

BETULIN AS A PROMISING SOURCE FOR OBTAINING ANTIVIRAL DRUGS

A.V. Pereslavl'tseva, N.V. Galaiko

The perspective of researching the development of effective antiviral drugs on the basis of semi-synthetic derivatives of natural origin pentacyclic triterpenoid betulin is discussed in the article. Significant attention is paid to estimating the possibility of using the triterpene derivatives to suppress the multiplication of enveloped viruses that cause socially dangerous infectious diseases – influenza, herpes, and HIV.

Keywords: betulin, 2,3-secotriterpenoids, HIV, herpes, influenza, polytarget properties.

Сведения об авторах

Переславцева Анастасия Владимировна, аспирант, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: pereslavceva89@mail.ru
Галайко Наталья Владимировна, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: lady-n@mail.ru

Материал поступил в редакцию 09.09.2013 г.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ – ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДОВ, ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ, СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ

Е.В. Шкляева, *Естественнонаучный институт ПГНИУ*

Е.А. Соснин, *Институт технической химии УрО РАН*

Е.А. Игнатенко, *Институт технической химии УрО РАН*

В.А. Романова, *Естественнонаучный институт ПГНИУ*

И.В. Осоргина, *Естественнонаучный институт ПГНИУ*

Д.Г. Селиванова, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

Г.Г. Абашев, *Институт технической химии УрО РАН*

Синтезирован большой ряд новых сопряженных V-образных мономеров, содержащих в центре электронодефицитное пиримидиновое кольцо, сопряженное с электронодонорными фрагментами: 2-тиенил, 3-тиенил, пиррол-1-ил, 2,5-ди(2-тиенил)пиррол-1-ил, карбазол-9-ил, карбазол-3(6)-ил, фенотиазин-2-ил, фенотиазин-2(7)-ил, фенил и др. Получены новые сопряженные системы, содержащие в цепи различные гидроксихинолины. Синтезированы новые π -доноры класса тетраффульваленов, имеющие в своем составе либо только донорные фрагменты, способные к электрохимической и химической полимеризации, такие как 2,5-ди(2-тиенил)пиррол-1-ил), либо и донорные, и акцепторные фрагменты одновременно, например такие, как 4,6-ди(2-тиенил)-1,3,5-триазиновый или 4,6-ди(п-толил)-1,3,5-триазиновый фрагменты. Структура некоторых из полученных в работе замещенных гетероциклических соединений доказана методом РСА.

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение синтезированных соединений. Получены пленки полимеров на электродах из ИТО и платины. Проведена химическая полимеризация некоторых из синтезированных замещенных пиримидинов. На основе оптических спектров и данных цикловольтамперометрии полученных полимеров рассчитаны НОМО- и LUMO-уровни и величина запрещенной зоны пленок полимеров. Изучены УФ-Vis-спектры и спектры люминесценции синтезированных соединений и полученных на их основе олигомеров.

Ключевые слова: органические проводники, тиюфен, карбазол, флуорен, пиррол, тетраффульвален, ион-радикальные соли, проводящие полимеры, электрохимический синтез.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 10-03-96038-р_урал_а).

Разработаны методы синтеза новых сопряженных мономеров, олигомеров и полимеров материалов для молекулярной электроники, содержащих в своем составе одновременно ароматические карбо- и гетероциклы различной природы: замещенные арены, флуорен, ферроцен, тиофен, пиррол, карбазол, тетрагидрофуран в виде их различной комбинации между собой. Исследованы их электрохимическая и химическая полимеризация, УФ-спектры и спектры люминесценции.

Органические светоизлучающие устройства, или светодиоды (OLEDs) [8, 9], и разработка методов синтеза органических соединений, используемых при их создании, являются предметом интенсивного изучения последние двадцать лет. Это связано с большими возможностями использования органических материалов в многочисленных приложениях, в том числе при изготовлении полноцветных дисплеев. Во всех этих случаях необходимы материалы, излучающие свет основных цветов (желтый, красный и синий) с высокой эффективностью, высокой чистотой излучаемого цвета и обладающие термической устойчивостью.

Среди различных материалов, излучающих синий цвет, известны олигофенилены, спириобифлуорены благодаря их высокой морфологической устойчивости и одновременно высокой люминесцентной эффективности в тонких пленках. Олигомеры, содержащие гетероциклы различной природы, играют большую роль при создании полевых транзисторов (FETs), в биологических и медицинских исследованиях, а также при изготовлении материалов нелинейной оптики (NLO). При конструировании таких устройств необходимо иметь материалы, обладающие как дырочной (p), так и электронной (n) проводимостью, или материалы, которые могут иметь одновременно оба типа проводимости (n и p). Как правило, электронная проводимость более характерна для сопряженных систем и гетероциклов, имеющих электронодефицитный характер, а дырочная – для электроноизбыточных систем.

В последние годы интенсивно исследуются новые сопряженные момеры, олигомеры и полимеры, содержащие в цепи сопряжения одновременно различные электронодонорные (тиофен, фуран, пиррол) и электронодефицитные гетероциклы (пиридин, хинолин, пиазин, пиримидин, триазин) в различных сочетаниях – D-A-D, A-A-D-D, D- π -A- π -D и т.д. Интерес к соединениям такой структуры вызван тем, что одновременное содержание электронодефицитных и электроноизбыточных фрагментов в молекуле соединения позволяет вызывать как электронную, так и дырочную проводимость в синтезированных на его основе полимерах, а также уменьшить число слоев в получаемых с использованием таких полимеров OLED.

Важными гетероциклами, обладающими электронодефицитным характером, являются пиридины [5], а также полимеры, содержащие одновременно тиофеновые и пиридиновые циклы [3, 6]. В работе [2] показано, что поли(2,5-пиридинил) и его производные с электронодефицитной природой являются важными сопряженными полимерами из-за их люминесценции, превосходных электронотранспортных свойств и высокой устойчивости к окислению [10]. Полипиридинилы используются в устройствах с голубым свечением и имеют сильную люминесценцию [1].

Для получения новых сопряженных систем нами были использованы следующие синтетические методы и подходы: конденсация Кляйзена–Шмидта, конденсация Кневенагеля, циклизация халконов с солями гуанидина, кросс-сочетание борных кислот с галогенсодержащими карбо- и гетероароматическими соединениями (реакция Сузуки), сшивание магнийорганических соединений с галогенсодержащими карбо- и гетероароматическими соединениями (реакция Ямамото), модификация структуры тетрагидрофуранов и 1,3-дитиол-2-тионов с помощью метода Лау–Свенструпа–Бекера, сшивание 1,3-дитиол-2-тионов под действием триалкилфосфитов, химическая полимериза-

ция окислением с помощью хлорного железа, химическая полимеризация под действием комплексов Ni(0), электрохимическая полимеризация. В качестве акцепторных составляющих получаемых сопряженных систем нами были исследованы фрагменты, представленные на рис. 1 (пропенон, пиримидин, триазин). Электронодонорные фрагменты, исследованные как электронодонорные составляющие синтезированных соединений (карбазол, фенотиазин, 3,4-этилендилкситиофен, ферроцен, 2,5-дитиенилпиррол, тетраиафульвален), представлены на рис. 2.

Введение между акцепторным пиримидиновым фрагментом и донорными фрагментами линкера в виде двойной связи удлиняет цепь сопряжения и сдвигает полосу поглощения в длинноволновую часть спектра. На рис. 3 приведены формулы ряда таких новых олигомеров. Кроме того, из-за мета-расположения двух метильных групп относительно друг друга в исходном 4,6-диметилпиримидиновом фрагменте в результате конденсации образуются бананообразные соединения, образующие пленки с аморфными свойствами, что очень важно для созда-

ния устойчиво работающих устройств молекулярной электроники.

В результате получен широкий спектр новых перспективных мономеров и олигомеров, содержащих и не содержащих между карбо- и гетероароматическими кольцами двойные связи (рис. 3).

Для получения таких структур нами использованы синтетические подходы, показанные на схемах 1–3. Первоначальный шаг к получению конечных структур состоял либо в синтезе халконов, либо в получении солей 2-гидрокси- или 2-меркпто-4,6-диметилпиримидина (схема 1).

На схеме 2 на примере 1,3-ди(4-бромфенил)пропенона показаны дальнейшие превращения, приводящие к целевым продуктам – пиримидинам, 2-пирролопиримидинам, 2-(2,5-дитиенил)пирролопиримидинам. Показаны методы полимеризации полученных соединений – окисление хлорным железом и сшивание под действием никеля(0). Приведен пример расширения сопряженной системы за счет введения дополнительных ароматических фрагментов (5-бромтиофен-2-ил, 4-метил-) с помощью кросс-сочетания по методу Сузуки.

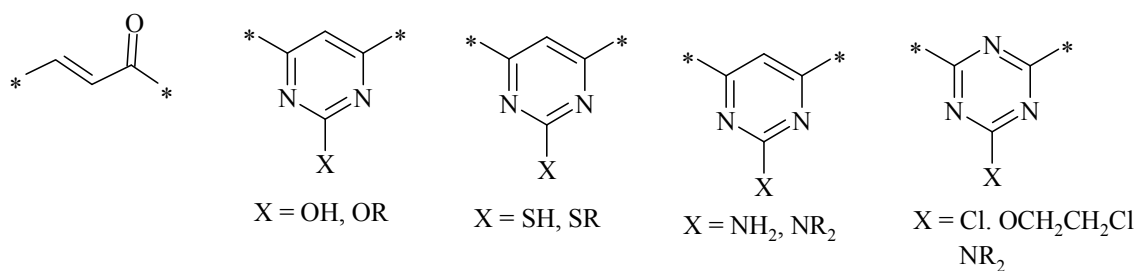


Рис. 1

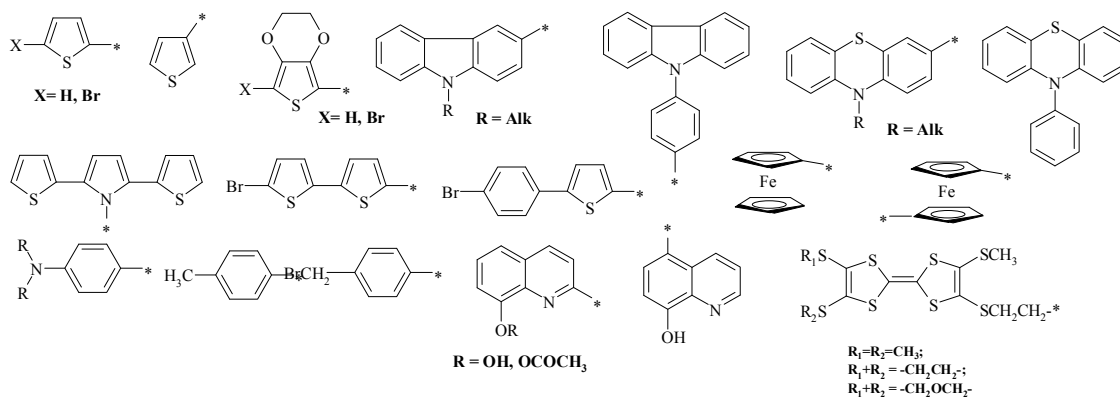


Рис. 2

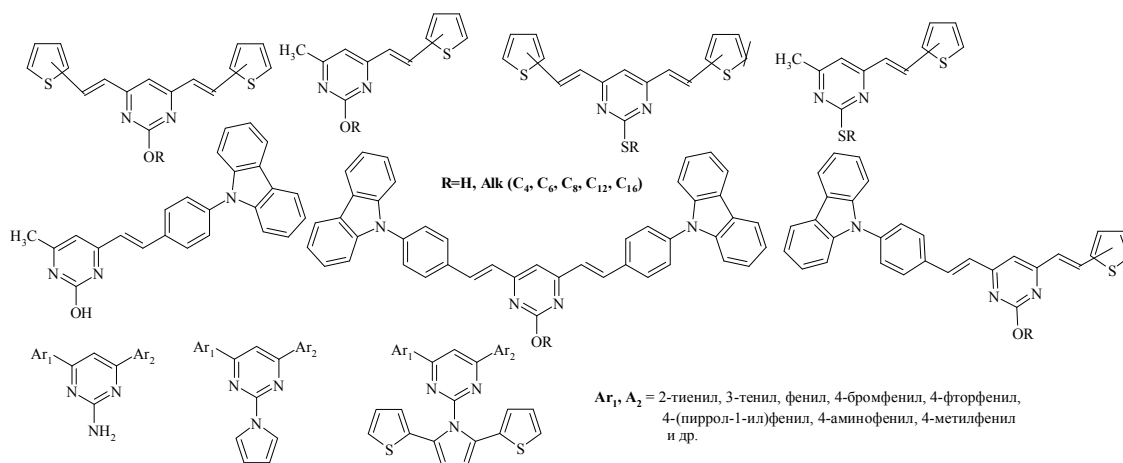


Рис. 3

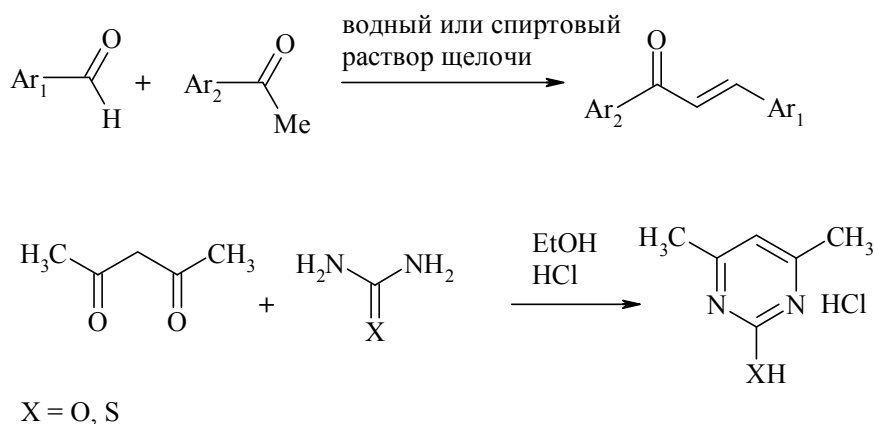


Схема 1

На схеме 3 показаны примеры дальнейших синтетических превращений гидрохлорида 2-гидрокси-4,6-диметилпиримидина, приводящие к получению бананообразных 2-алкокси-4,6-ди(2-арилвинил)пиримидинов (арил – п-толил и 3,4-этилендиоки-2-тиенил). В схеме 4 отражены некоторые химические превращения полученных 2-алкоксипиримидинов, которые позволяют еще более расширить сопряженную систему.

В результате нами получен широкий спектр новых перспективных для использования в качестве светоизлучающих материалов мономеров и олигомеров, содержащих и не содержащих между карбо- и гетероароматическими кольцами двойные связи. Структура ряда из них доказана с помощью РСА, например, 4-тиенил-6-ферроценил-2-аминопиримидина (рис. 4) и 2-(2,5-дитиофен-2-ил-1H-пиррол-1-ил)-4,6-дитиофен-2-илпиримидин (рис. 5).

2-Амино-4-(тиофен-2-ил)-6-ферроценил (рис. 4) кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа I4₁; параметры ячейки $a = 21,5709(8) \text{ \AA}$, $b = 21,5709(8) \text{ \AA}$, $c = 13,4184(7) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; объем ячейки $V = 6\,243,63 \text{ \AA}^3$.

На рис. 5 показана кристаллическая структура 2-(2,5-дитиофен-2-ил-1H-пиррол-1-ил)-4,6-дитиофен-2-илпиримидина: моноклинная сингония, пространственная группа симметрии C2/c, параметры элементарной ячейки: $a = 29,969(3) \text{ \AA}$, $b = 11,7252(15) \text{ \AA}$, $c = 12,4358(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,09^\circ$, $\beta = 100,685^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, объем элементарной ячейки $V = 4\,294,0 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, R-фактор (%) 4,31, общее число отражений 4 340.

Важную роль имеют сопряженные олигомеры и полимеры, содержащие в боковых цепях, помимо электроактивного ферроцена, электроактивные замещенные тет-

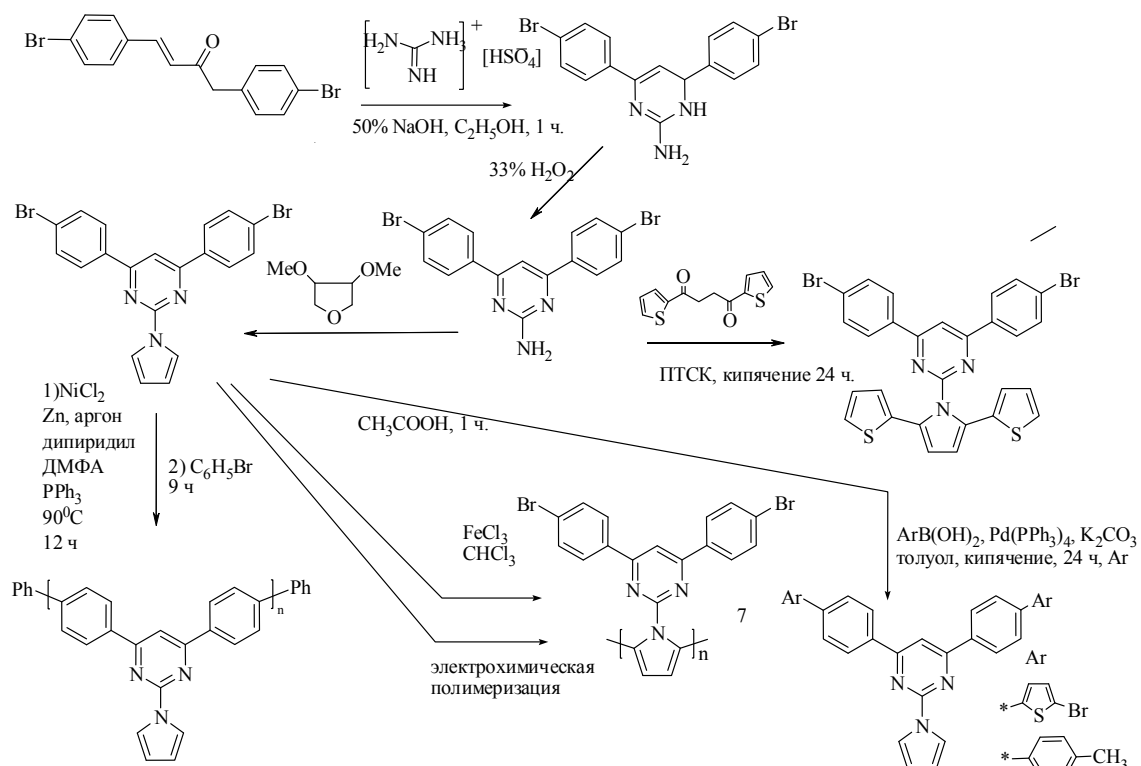


Схема 2

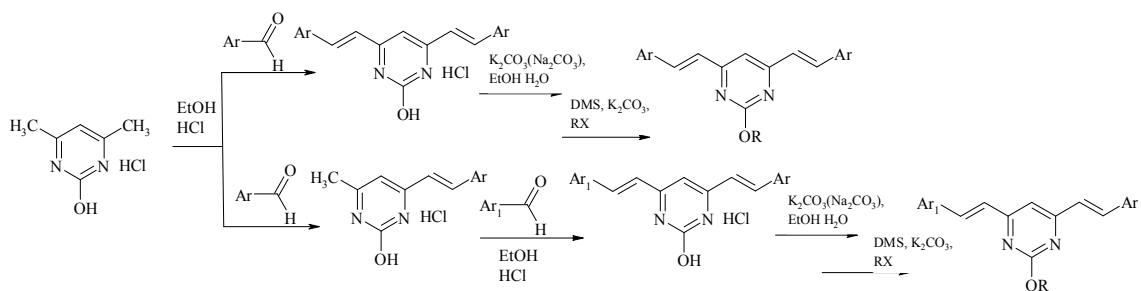


Схема 3

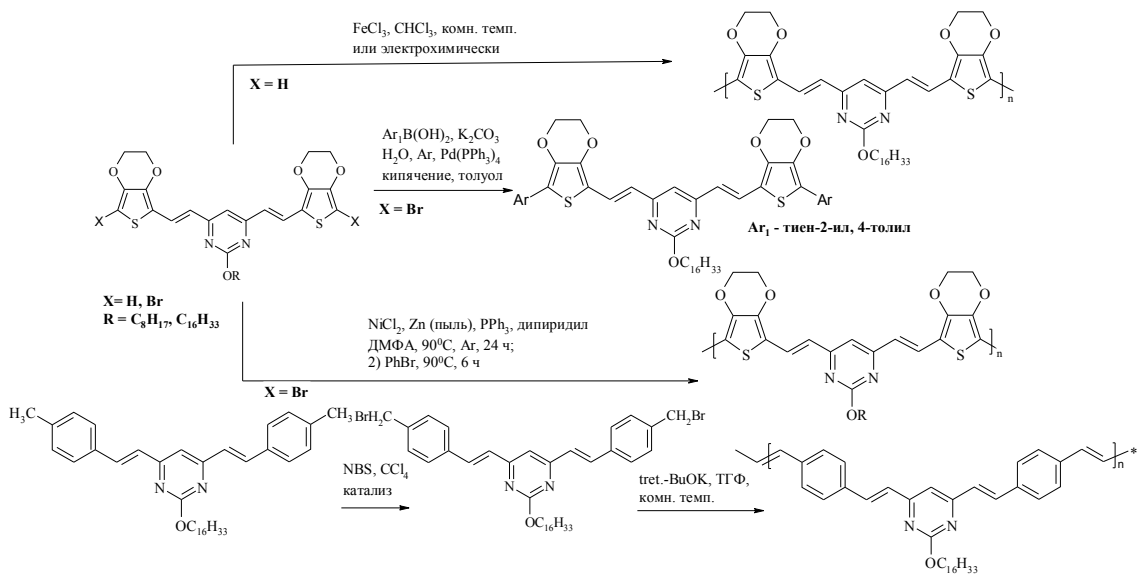


Схема 4

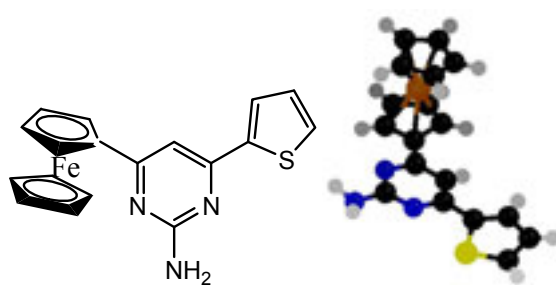


Рис. 4

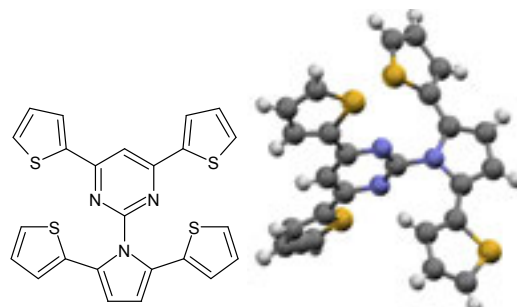


Рис. 5

ратиафульвалены, среди которых открыто большое количество органических металлов и сверхпроводников ТТФ, в структуру которых были введены полимеризуемые фрагменты – 2,5-ди(2-тиенил)пиррол, 4,6-ди(2-тиенил)-1,3,5-триазин и 4,6-ди(4-толил)-1,3,6-триазин (рис. 6).

Показано, что все полученные соединения электрохимически полимеризуются с образованием темно-синих и зеленых пленок полимеров (рис. 7). Исследовано оптическое поведение синтезированных ТТФ.

Для триазины, включающего фрагмент ТТФ, установлена кристаллическая структура (рис. 8). Точечная группа симметрии $P 2_1/n$, ромбическая сингония; параметры ячейки $a = 9,8940(11) \text{ \AA}$,

$$b = 9,7768(7) \text{ \AA}, \quad c = 12,4049(11) \text{ \AA};$$

$$\alpha = 90,00^\circ, \quad \beta = 101,912(9)^\circ, \quad \gamma = 90,00^\circ,$$

$$V = 1174,11 \text{ \AA}^3.$$

Существует несколько вариантов получения полимеров из сопряженных мономеров, содержащих, например, незамещенные в α -положении тиофеновые кольца, незамещенные в 3-м и 6-м положениях карбазольные циклы, а также незамещенные в 3-м и 7-м положениях фенотиазиновые циклы, позволяющие в результате этого проводить окислительную полимеризацию. Во-первых, это электрохимическое окисление на рабочем электроде в присутствии электролита, являющегося одновременно допантом и, во-вторых, это окислительная химическая полимеризация в присутствии

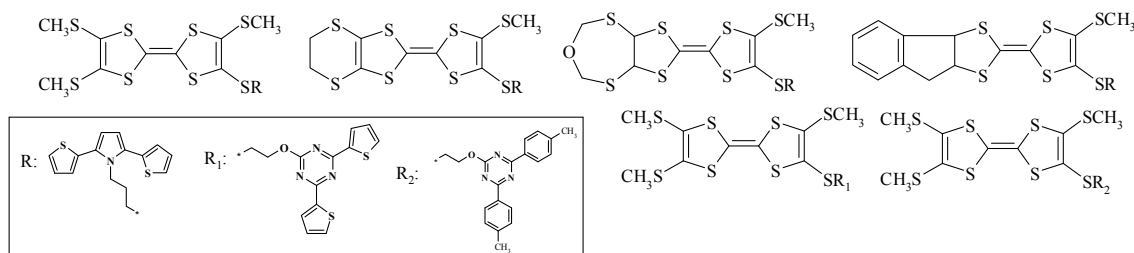


Рис. 6



Электрод ИТО с сопряженным полимером в восстановленном состоянии



Электрод ИТО с полимером в окисленном состоянии



Электрод ИТО с электрохимически нанесенной полимерной пленкой

Рис. 7

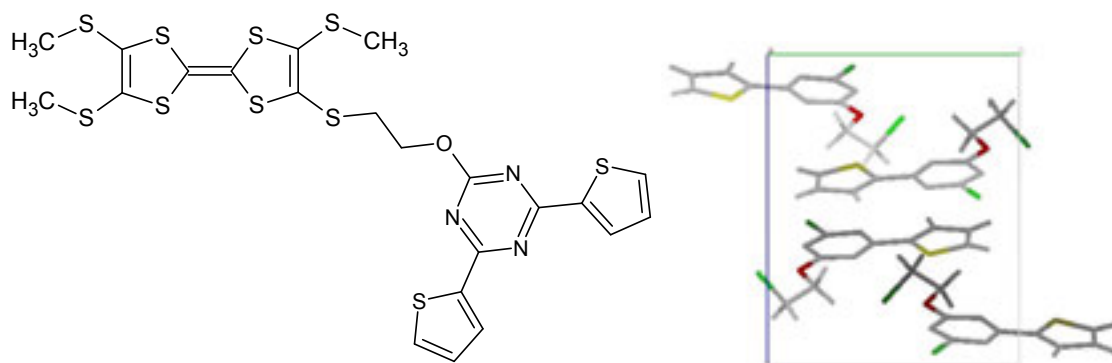


Рис. 8

окислителей, например, безводных трехвалентного хлорида или тозилата железа.

Исследованы цикловольтамперограммы полученных соединений, и на их основе получены полимеры в виде цветных пленок на поверхности рабочих электродов (стеклоуглерод, платина, ИТО). На основе цикловольтамперограмм рассчитаны энергетические щели некоторых из полученных полимеров и исследованы спектры люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры получены на ИК-Фурье-спектрометре «Bruker ISF 66» (KBr) и Specord 751R (минеральное масло, таблетки KBr, растворы в CHCl_3). Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury plus 300 с рабочей частотой 300 МГц с использованием ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Температуры плавления определены на приборе ПТП. Ход реакций, а также чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, в качестве проявителя применяли пары йода. Разделение смесей, очистку целевых продуктов проводили на колонке, заполненной силикагелем (Silica gel 60, 0,06–0,2 мм, Lancaster или 0,04–0,06 мм, Alfa Aesar) с применением различных элюентов. Элементный анализ проведен на приборе Leco CHNS-932. Масс-спектры получены на хромато-масс спектрометре фирмы «Agilent Technologies» 6890N MSD/5975B (колонка HP-5ms, 30×0,25 мм, 0,25 μm , газ-носи-

тель – гелий, ионизация электронным ударом, 70 эВ). УФ-спектры выполнены на спектрофотометре СФ 2000 (ОКБ Спектр). Данные PCA получены при 295(2) К на монокристалльном дифрактометре X-calibur 3 (Oxford Diffraction) с использованием монохроматизированного MoK_α (0,71073 Å) излучения (монохроматор – графит). Структура определена прямым методом с использованием программного пакета SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) и уточнена методом МНК с использованием пакета программ SHELXL-97 (Sheldrick, 1997). Рисунки выполнены с помощью программы Mercury 1.4.2. Морфология поверхности, а также микрорентгеноструктурный анализ полимерных пленок исследованы на сканирующем электронном микроскопе S-3400N. Электрохимические исследования проводили на потенциостате-гальваностате «IPC-compact» (изготовитель – ООО «ВольтаПром») и потенциостате П8 (ООО «Элинс») с электрохимическим датчиком «Модуль EM-04» в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием стеклоуглеродного (ИТО или Pt) электрода в качестве рабочего электрода, платинового (ЭРЛ-02) – в качестве вспомогательного электрода и хлорсеребряного электрода (ЭВЛ-1М4) – в качестве электрода сравнения при комнатной температуре. Для ИТО электрода использовались стеклянные пластинки, покрытые с одной стороны индий-олово оксидным слоем с $R_s = 8\text{--}12 \Omega$ фирмы «Aldrich». Прямоугольные пластинки вырезались нужной

величины и использовались в качестве рабочего электрода после предварительной очистки (промывание водой, ацетоном, хлористым метиленом).

(C₂H₅)₄NCIO₄ была использована как фоновый электролит. Данные обрабатывались в программе «IPC-compact 8.60F» и Microsoft Excel (2003).

Примеры синтезов

1,4-Ди(2-тиенил)бутан-1,4-дион. К суспензии AlCl₃ (80 г, 0,6 моль) в 250 мл абс. CH₂Cl₂ прикапывали раствор 48 мл (0,6 моль) тиофена и 28 мл (0,25 моль) сукцинилхлорида в 100 мл абс. CH₂Cl₂, так чтобы температура реакционной массы была 15–20 °С, затем смесь перемешивали 4 часа при этой температуре, после чего выливали в смесь 1 кг льда, 25 мл HCl (конц.) и перемешивали еще 30 мин. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали CH₂Cl₂. Органический слой и вытяжки объединяли, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, сушили над б/в MgSO₄. Концентрировали в вакууме. Полученный остаток очищали перекристаллизацией из этанола. Продукт получали в виде светло-голубых кристаллов. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 3,40 (с, 4H, 2CH₂); 7,15 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,9); 7,65 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=3,9); 7,82 (д, 2H, 2SCH-Th, J=3,9). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1712 (C=O). Выход 40 %. T_{пл} = 125÷126 °С.

1-(4-Бромфенил)-4-(2-тиенил)бутан-1,4-дион. К смеси свободного основания Манниха – 3-диметиламино-1-(2-тиенил)пропан-1-она (4,22 г, 0,023 моль) и 4-бромбензальдегида (4,26 г, 0,023 моль) в абс. ДМФА (220 мл) добавляли NaCN (0,49 г, 0,01 моль), перемешивали при комнатной температуре четверо суток (96 ч). Полученную реакционную массу выливали в воду, выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 3,34 (с, 4H, 2CH₂); 7,09 (т, 1H, CH-Th, J=4,2); 7,55 (д, 2H, Ph, J=8,7); 7,59 (д, 1H, SCCH-Th, J=4,95); 7,76 (д, 1H, SCH-Th, J=3,75); 7,82 (д, 2H, Ph, J=8,4). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1685 (C=O, Ph), 1656 (C=O, Th). Выход 28 %. T_{пл} = 126÷128 °С.

Общая методика синтеза 1-R₁-2-R₂-5-(2-тиенил)-1H-пирролов. Суспензию 1-(2-тиенил)-4-R₂-бутан-1,4-диона (0,005 моль) в 85 мл абс. ксилола (толуола), соответствующего аминопроизводного (0,006 моль) и моногидрата *n*-толуолсульфонокислоты (ПТСК) (0,11 г, 0,00058 моль) кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч, после охлаждения промывали водой, органический слой сушили над б/в Na₂SO₄, растворитель отгоняли, полученный твердый темный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CH₂Cl₂ либо CH₂Cl₂:гексан = 1:1).

2,5-Ди(2-тиенил)-1-[4,6-ди(2-тиенил)пиримидин-2-ил]-1H-пиррол. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,49 (с, 2H, 2CH-пиррол); 6,83 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,6); 6,90 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,0); 7,07–7,12 (м, 4H, 4SCCH-Th); 7,48 (д, 2H, 2SCH-Th, J=3,9); 7,60 (с, 1H, пирим.); 7,71 (д, 2H, 2SCH-Th, J=3,6). Масс-спектр, *m/z*: 427, 365, 352, 259, 242, 218, 134. УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 228,1; 338,5. Выход 22 %. T_{пл} = 175÷177 °С.

1-{4-[2,5-Ди(2-тиенил)пиррол-1-ил]фенил}-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,51 (д, 3H, 3SCCH-Th, J=3,75); 6,54 (с, 2H, 2CH-пиррол); 6,81 (т, 3H, 3CH-Th, J=3,6); 7,08 (д, 3H, 3SCH-Th, J=5,1); 7,32–7,37 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,0); 7,39 (д, 2H, Ph, J=8,4); 7,96–8,01 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,3); 8,03 (д, 2H, Ph, J=9,0). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1719 (C=O), 1578 (C=C). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 270,9; 339,9. Выход 3 %. T_{пл} = 226÷228 °С.

1-(4-Ацетилфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррол. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2,63 (с, 3H, CH₃); 6,50 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=2,4); 6,53 (с, 2H, 2CH-пиррол); 6,81 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,3); 7,08 (д, 2H, 2SCH-Th, J=5,1); 7,35 (д, 2H, Ph, J=9,0); 7,97 (д, 2H, Ph, J=8,4). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 349,10 [M⁺] (100,0), (C₂₀H₁₅NOS₂, M_{расч.} 349,46). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1727 (C=O). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 245,0; 326,9. Выход 29 %. T_{пл} = 174÷176 °С.

2,5-Ди(2-тиенил)-1-(4-йодфенил)-1H-пиррол. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,49 (с, 2H, 2CH-пиррол); 6,53 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=3,75); 6,82 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,3); 6,99 (д, 2H, Ph, J=8,7); 7,07 (д, 2H, 2SCH-Th, J=5,1); 7,70 (д, 2H, Ph, J=8,4). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 432,90 [M⁺] (100,0), (C₁₈H₁₂INS₂, M_{расч.} 433,32). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 235,0; 333,9. Выход 24 %. T_{пл} = 174÷176 °С.

1-(4-Бромфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррол. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,46 (с, 2H, 2CH-пиррол); 6,48 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=3,6); 6,78 (т, 2H, 2CH-Th, J=4,35); 7,02 (д, 2H, 2SCH-Th, J=5,1); 7,10 (д, 2H, Ph, J=8,4); 7,47 (д, 2H, Ph, J=8,4). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 384,90 [M⁺] (92,2), (C₁₈H₁₂BrNS₂, M_{расч.} 386,32). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 233,0; 333,9. Выход 17 %. T_{пл} = 191÷192 °С.

2,5-Ди(2-тиенил)-1-(4-толил)-1H-пиррол. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2,42 (с, 3H, CH₃); 6,50 (с, 2H, 2CH-пиррол); 6,52 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=3,6); 6,79 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,6); 7,02 (д, 2H, 2SCH-Th, J=5,1); 7,15–7,22 (м, 4H, Ph). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 320,95 [M⁺] (100,0), (C₁₉H₁₅NS₂, M_{расч.} 321,45). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 234,0; 333,9. Выход 82 %. T_{пл} = 165÷166 °С.

2-(4-Бромфенил)-5-(2-тиенил)-1-(4-толил)-1H-пиррол. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2,32 (с, 3H, CH₃); 6,37 (д, 1H, CH-пиррол, J=3,6); 6,44 (д, 1H, SCCH-Th, J=3,75); 6,47 (д, 1H, CH-пиррол, J=3,6); 6,76 (т, 1H, CH-Th, J=3,3); 6,89 (д, 2H, Ph, J=8,7); 6,97 (д, 2H, Ph, J=8,1); 7,01 (д, 1H, SCH-Th, J=5,1); 7,07 (д,

2H, Ph, $J=8,1$); 7,21 (д, 2H, Ph, $J=8,7$). Масс-спектр, m/z (I , %): 392,95 [M^+] (97,5), ($C_{21}H_{16}BrNS$, $M_{расч.}$ 394,33). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 241,0; 326,9. Выход 71 %. $T_{пл} = 168\div 173$ °C.

1-4-[2,5-Ди(2-тиенил)пиррол-1-ил]фенил}-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он.

Суспензию 1-(4-ацетилфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррола (0,13 г, 0,00037 моль) и 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида (0,06 г, 0,00037 моль) в метаноле (20 мл, абс.) нагревали до полного растворения компонентов реакции, охлаждали до комнатной температуры и добавляли раствор KOH (0,56 г) в метаноле (10 мл), после чего кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили на воздухе, хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 4,25 (м, 2H, OCH_2); 4,35 (м, 2H, OCH_2); 6,48 (д, 2H, $2SCCH-Th$); 6,51 (с, 1H, $SCH-Th$); 6,54 (с, 2H, $2CH-пиррол$); 6,81 (т, 2H, $2CH-Th$, $J=3,6$); 7,07 (д, 2H, $2SCH-Th$, $J=5,1$); 7,33–7,38 (д, 1H, $CO-CH=CH$, $J=15,0$); 7,37 (д, 2H, Ph, $J=8,7$); 7,85–7,90 (д, 1H, $CO-CH=CH$, $J=15,6$); 8,03 (д, 2H, Ph, $J=9,0$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1648 (C=O), 1602 (C=C), 1561 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 355,9. Выход 37 %. $T_{пл} = 197\div 199$ °C.

2,5-Ди(2-тиенил)-1-(4-метилбифенил-4'-ил)-1H-пиррол. Суспензию 2,5-ди(2-тиенил)-1-(4-йодфенил)-1H-пиррола (0,65 г, 0,0015 моль), *n*-толилборной кислоты (0,22 г, 0,00165 моль), $Pd(PPh_3)_4$ (5 мол. %) и Na_2CO_3 (2 моль/л) в толуоле (абс., 30 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч, охлаждали до комнатной температуры, органический слой промывали водой и сушили над б/в Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли, полученный твердый темный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2 :гексан = 1:1). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 2,39 (с, 3H, CH_3); 6,53 (с, 2H, $2CH-пиррол$); 6,56 (д, 2H, $2SCCH-Th$, $J=3,45$); 6,79 (т, 2H, $2CH-Th$, $J=3,6$); 7,03 (д, 2H, $2SCH-Th$, $J=5,1$); 7,20 (д, 2H, Ph, $J=8,1$); 7,32 (д, 2H, Ph, $J=8,7$); 7,44 (д, 2H, Ph, $J=8,1$); 7,62 (д, 2H, Ph, $J=8,7$). Масс-спектр, m/z (I , %): 397,05 [M^+] (100,0), ($C_{25}H_{19}NS_2$, $M_{расч.}$ 397,55). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 236,0; 333,9. Выход 25 %. $T_{пл} = 180\div 182$ °C.

9-4-[2,5-Ди(2-тиенил)пиррол-1-ил]фенил}-9H-карбазол. К раствору 1-(4-бромфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррола (0,21 г, 0,00054 моль) и карбазола (0,11 г, 0,000675 моль) в нитробензоле (20 мл) добавляли K_2CO_3 (0,37 г, 0,0027 моль) и Cu (0,04 г, 0,000675 моль). Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч, охлаждали до комнатной температуры, выливали в 250 мл CH_2Cl_2 и отфильтровывали неорганические соли, растворители отгоняли, полученный твердый темный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2 :гексан = 1:1). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 6,52 (д, 2H, $2SCCH-Th$, $J=3,6$); 6,55 (с, 2H, $2CH-пиррол$); 6,85 (т, 2H, $2CH-Th$, $J=3,6$); 7,08 (д, 2H, $2SCH-Th$, $J=5,1$); 7,53 (д, 2H, карбазол, $J=9,3$); 7,63 (д, 2H, Ph, $J=8,7$); 7,79 (д, 2H, карбазол, $J=9,0$); 7,94 (д, 2H, Ph, $J=8,1$); 8,15 (д, 2H, карбазол, $J=8,4$); 8,31 (д, 2H, карбазол, $J=8,4$). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 237,0; 291,9; 333,9. Выход 3 %. $T_{пл} = 90\div 93$ °C.

Смесь 1-(4-бромметилфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррола (14) и 2,5-ди(2-тиенил)-1-(4-толил)-1H-пиррола. Раствор 2,5-ди(2-тиенил)-1-(4-толил)-1H-пиррола (0,35 г, 0,0011 моль), *N*-бромсукцинимид (0,20 г, 0,0011 моль) и перекиси бензоила (0,002 г, 0,008 ммоль) в 20 мл CCl_4 (абс.) кипятили с обратным холодильником в течение 48 ч в токе аргона, охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали образовавшийся сукцинимид. Фильтрат промывали водой до нейтральной реакции среды водного слоя, растворитель упаривали. Остаток – смесь 1-(4-бромметилфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррола и 2,5-ди(2-тиенил)-1-(4-толил)-1H-пиррола **13**, очищали колоночной хроматографией (элюент – CH_2Cl_2). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 2,37 (с, 3H, CH_3); 2,43 (с, 2H, CH_2Br); 6,52 (д, 2H, $2SCCH-Th$, $J=3,6$); 6,54 (д, 2H, $2SCCH-Th$, $J=3,6$); 6,59 (с, 2H, $2CH-пиррол$); 6,75 (т, 2H, $2CH-Th$, $J=3,6$); 6,80 (т, 2H, $2CH-Th$, $J=3,75$); 6,83 (с, 2H, $2CH-пиррол$); 6,90 (д, 2H, $2SCH-Th$, $J=5,1$); 6,93 (д, 2H, $2SCH-Th$, $J=3,6$); 7,05 (д, 2H, Ph, $J=8,4$); 7,13 (д, 2H, Ph, $J=8,4$); 7,18 (д, 2H, Ph, $J=7,8$); 7,21 (д, 2H, Ph, $J=6,6$). Масс-спектр, m/z (I , %): 398,95 [M^+] (70,1), ($C_{19}H_{14}BrNS_2$, $M_{расч.}$ 400,35) и 320,95 [M^+] (25,3), ($C_{19}H_{13}NS_2$, $M_{расч.}$ 321,45). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 233,0; 327,9. Выход 29 %. $T_{пл} = 111\div 113$ °C.

Методика синтеза ацетилферроцена и 1,1'-диацетилферроцена. В 2-горлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 150 мл уксусного ангидрида и 5 мл конц. H_3PO_4 . Перемешивали эту смесь в течение 15 минут и затем добавляли 20 г (0,11 моль) ферроцена. Нагревали смесь до 115–120 °C и поддерживали эту температуру в течение 20 минут. После охлаждения до температуры 20 °C выливали реакционную смесь в 1 л воды и оставляли на несколько часов или на ночь. Выпавший коричневый осадок отфильтровывали и тщательно промывали водой до нейтральной реакции среды промывных вод. Осадок сушили на воздухе, полученную смесь ацетилферроцена и 1,1'-диацетилферроцена хроматографировали на колонке (элюент – ацетон:гексан = 1:1). **Ацетилферроцен (18).** 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 2,53 (с, 3H, $COCH_3$); 4,12 (с, 5H, незамещ. ферроцен); 4,34 (с, 2H, замещ. ферроцен); 4,65 (с, 2H, замещ. ферроцен). Выход 32 %. $T_{пл} = 85\div 86$ °C (соответствует литературным данным). **1,1'-Диацетилферроцен.** 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 2,34 (с, 6H, $2CH_3$); 4,50 (т, 4H, ферроцен, $J=1,95$); 4,76 (т, 4H, ферроцен, $J=1,8$). Выход 58 %. $T_{пл} = 129\div 130$ °C.

2-Ацетил-3,4-этилендиокситиофен. К раствору 3,4-этилендиокситиофена (2,4 мл, 3,13 г, 0,022 моль) в сухом CH_2Cl_2 (2 мл) добавляли 0,25 М раствор уксусного ангидрида в сухом CH_2Cl_2 (114,5 мл, 0,0286 моль) и 0,25 М раствор $SnCl_4$ в сухом CH_2Cl_2 (114,5 мл, 0,0286 моль), смесь

перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Реакционную массу красного цвета выливали в ледяную воду, содержащую уксусную кислоту (50 мл). Органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлористым метиленом (3×50 мл). Объединенные органические слои промыли водой до pH=7 промывных вод. Растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из смеси CH₂Cl₂/гексан (1:4). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2,50 (с, 3H, COCH₃), 4,23 (м, 2H, OCH₂), 4,36 (м, 2H, OCH₂), 6,67 (с, 1H, Th). Выход 10%. T_{пл} = 101÷103 °С.

2-Ацетил-5-бромтиофен. К 2-бромтиофену (10,3 мл, 16,3 г, 0,1 моль) при комнатной температуре добавляли уксусный ангидрид (9,4 мл, 10,21 г, 0,1 моль) и 70% раствор HClO₄ (1 мл). Реакционную массу оставляли на 5 ч, к полученному твердому веществу приливали холодную воду, осадок отфильтровывали и сушили на воздухе, очищали перекристаллизацией из EtOH. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2,49 (с, 3H, CH₃), 7,08 (д, 1H, Th, J=4,2), 7,40 (д, 1H, Th, J=4,2). Выход 93%. T_{пл} = 94÷95 °С.

3,4-Этилендиокситиофен-2-карбальдегид. К раствору 3,4-этилендиокситиофена (5,3 мл, 7,1 г, 0,05 моль) в сухом 1,2-ДХЭ (50 мл) при комнатной температуре добавляли сухой диметилформамид (3,8 мл, 3,66 г, 0,05 моль), затем при перемешивании и охлаждении в течение получаса прикапывали POCl₃ (4,5 мл, 7,67 г, 0,05 моль). По окончании смешения реагентов реакционную массу нагревали в течение 5 ч при t ≤ 80 °С, охлаждали ледяной водой и добавляли по каплям 10 мл воды, перемешивали еще 30 мин, выливали в ледяную воду (500 мл) и осторожно подкисляли конц. HCl (30 мл), оставляли стоять при комнатной температуре в течение ночи. Выпавший осадок отфильтровывали, к остатку снова добавляли HCl (10 мл). Выпавший осадок отфильтровывали. Если после первого подкисления соляной кислотой осадок не образовался, то реакционную массу экстрагировали хлористым метиленом, экстракт промывали водой, растворитель отгоняли. Продукт перекристаллизовывали из метилового спирта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 4,27 (м, 2H, OCH₂), 4,35 (м, 2H, OCH₂), 6,78 (с, 1H, Th), 9,90 (с, 1H, -CHO). Выход 82%. T_{пл} = 157÷158 °С.

Пиррол-2-карбальдегид. К ДМФА (13,5 мл, 12,68 г, 0,1735 моль) при температуре 10–20 °С и перемешивании прикапывали POCl₃ (16 мл, 26,6 г, 0,1735 моль) в течение 15 мин. По окончании смешения реагентов смесь перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре. После чего реакционную массу охлаждали ледяной водой и добавляли 70 мл 1,2-ДХЭ. При температуре ~ 5 °С прикапывали раствор пиррола (11 мл, 10,58 г, 0,1577 моль) в 70 мл 1,2-ДХЭ в течение 1 ч, перемешивая и охлаждая смесь, по окончании смеси перемешивали и кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение 15 мин. Затем реакционную массу охлаждали до 25–30 °С и прикапывали раствор CH₃COONa×3H₂O (118 г, 0,8674 моль) в 220 мл воды. Реакционную массу интенсивно перемешивали и кипятили с обратным холодильником в течение 15 мин. После охлаждения смеси до комнатной температуры слой 1,2-ДХЭ отделяли, водную фазу экстрагировали диэтиловым эфиром (5×100 мл). Органические слои объединяли и промывали насыщенным водным раствором Na₂CO₃ (3×150 мл), сушили над б/в K₂CO₃, растворители отгоняли, оставшуюся жидкость перегоняли под уменьшенным давлением. Пиррол-2-карбальдегид – бесцветная, как вода, жидкость, которая вскоре кристаллизуется. Продукт очищали перекристаллизацией из петролейного эфира в соотношении на 1 г неочищенного пиррол-2-карбальдегида 25 мл растворителя. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,34 (м, 1H, CH-пиррол), 7,00 (м, 1H, HNCCН-пиррол), 7,16 (м, 1H, HNCH-пиррол), 9,51 (с, 1H, CHO), 10,25 (уш.с, 1H, NH). Выход 67%. T_{кп} = 217÷219 °С. T_{пл} = 43÷46 °С.

Общая методика синтеза 1-R₁-3-R₂-проп-2-ен-1-онов. В колбу, снабженную мешалкой, помещали 150 мл 2%-го раствора NaOH, соответствующие кетон (0,03 моль) и альдегид (0,03 моль) и кипятили 2 ч. Выпавший после охлаждения реакционной массы осадок отфильтровывали и промывали на фильтре холодной водой. Полученные халконы перекристаллизовывали из этилового спирта либо хроматографировали на силикагеле (элюент – CH₂Cl₂).

1,3-Ди(2-тиенил)проп-2-ен-1-он. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 7,08 (т, 1H, CH-Th, J=4,35), 7,16 (т, 1H, CH-Th, J=3,45), 7,22 (д, 1H, CO-CH=CH, J=7,2), 7,34 (д, 1H, SCCН-Th, J=3,3), 7,40 (д, 1H, SCCН-Th, J=4,8), 7,65 (д, 1H, SCH-Th, J=4,8), 7,82 (д, 1H, SCH-Th, J=3,6), 7,95 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,3). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1636 (C=O), 1574 (C=C), 1518 (C=C). Выход 83%. T_{пл} = 98÷100 °С.

1-(5-Бромтиофен-2-ил)-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 7,06÷7,11 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,3), 7,08 (т, 1H, CH-Th, J=3,9), 7,13 (д, 1H, SCCНTh, J=4,2), 7,35 (д, 1H, тиофен с Br, J=3,3), 7,42 (д, 1H, тиофен с Br, J=4,5), 7,55 (д, 1H, SCHTh, J=3,9), 7,92÷7,97 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,0). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1642 (C=O), 1575 (C=C), 1525 (C=C). Выход 90%. T_{пл} = 115÷120 °С.

1,3-Ди(5-бромтиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,95÷7,00 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,0), 7,04 (д, 1H, тиофен, J=3,9), 7,09 (д, 1H, тиофен, J=4,2), 7,13 (д, 1H, тиофен, J=3,9), 7,53 (д, 1H, тиофен, J=4,2), 7,78÷7,83 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,3). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1633 (C=O), 1583 (C=C), 1525 (C=C). Выход 73%. T_{пл} = 135÷139 °С.

3-(4-Бромфенил)-1-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 7,16 (т, 1H, CH-Th, J=3,6), 7,37 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,6), 7,46÷7,54 (кв, 4H, Ph), 7,66 (д, 1H, SCCН-Th, J=5,1), 7,74 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,9), 7,84 (д, 1H, SCH-Th, J=3,3). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1644 (C=O), 1584 (C=C), 1514 (C=C). Выход 95%. T_{пл} = 138÷140 °С.

1-(2-Тиенил)-3-(4-фторфенил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 7,09 (кв, 2H, Ph), 7,16 (т, 1H, CH-Th, $J=3,9$), 7,33 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,9$), 7,61 (кв, 2H, Ph), 7,66 (д, 1H, SCCH-Th, $J=5,1$), 7,79 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,3$), 7,84 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1652 (C=O), 1588 (C=C). Выход 97%. $T_{\text{пл}} = 126\div 127^\circ\text{C}$.

1-(2-Тиенил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 7,17 (т, 1H, CH-Th, $J=3,9$), 7,38 \div 7,44 (м, 4H, Ph, CO-CH=CH), 7,64 (м, 2H, Ph), 7,68 (д, 1H, SCCH-Th, $J=4,95$), 7,82 \div 7,87 (м, 2H, SCH-Th, CO-CH=CH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1652 (C=O), 1592 (C=C). Выход 43%. $T_{\text{пл}} = 82\div 83^\circ\text{C}$.

1,3-Ди(4-бромфенил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 7,43 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,6$), 7,53 (м, 4H, Ph), 7,63 (д, 2H, Ph), 7,72 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,9$), 7,86 (д, 2H, Ph). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1658 (C=O), 1604 (C=C), 1584 (C=C). Выход 97%. $T_{\text{пл}} = 192\div 194^\circ\text{C}$.

1,3-Дифенилпроп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 7,37 \div 7,42 (м, 3H, CO-CH=CH, Ph), 7,49 (д, 2H, Ph, $J=9,0$), 7,55 (д, 2H, Ph, $J=8,4$), 7,63 (д, 2H, Ph, $J=9,3$), 7,77 \div 7,82 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,6$), 8,00 (д, 2H, Ph, $J=8,4$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1666 (C=O), 1608 (C=C), 1576 (C=C). Выход 47%. $T_{\text{пл}} = 55\div 57^\circ\text{C}$.

3-(2-Тиенил)-1-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,26 (м, 2H, OCH₂), 4,43 (м, 2H, OCH₂), 6,71 (с, 1H, SCH-Th), 7,06 (т, 1H, CH-Th, $J=3,9$), 7,32 (д, 1H, SCCH-Th, $J=3,9$), 7,44 (д, 1H, HC=CH-CO, $J=15,6$), 7,77 (д, 1H, SCH-Th, $J=4,8$), 7,93 (д, 1H, HC=CH-CO, $J=15,6$). Масс-спектр, m/z (I , %): 277,95 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$, $M_{\text{расч}}$, 278,34). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1634 (C=O), 1572 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 242,0; 288,9; 365,8. Выход 55%. $T_{\text{пл}} = 133\div 134^\circ\text{C}$.

1-(2-Тиенил)-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,23 \div 4,26 (м, 2H, OCH₂), 4,32 \div 4,35 (м, 2H, OCH₂), 6,48 (с, 1H, SCH-Th), 7,14 (т, 1H, CH-Th, $J=3,6$), 7,18 \div 7,23 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,0$), 7,63 (д, 1H, SCCH-Th, $J=4,95$), 7,79 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,9$), 7,82 \div 7,87 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,3$). Масс-спектр, m/z (I , %): 278,00 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$, $M_{\text{расч}}$, 278,34). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1634 (C=O), 1560 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 244,0; 276,9; 377,8. Выход 93%. $T_{\text{пл}} = 185\div 187^\circ\text{C}$.

1,3-Ди(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,21 \div 4,27 (м, 4H, 2OCH₂), 4,30 \div 4,33 (м, 2H, OCH₂), 4,39 \div 4,42 (м, 2H, OCH₂), 6,43 (с, 1H, SCH-Th), 6,68 (с, 1H, SCH-Th), 7,33 \div 7,39 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,3$), 7,85 \div 7,91 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,6$). Масс-спектр, m/z (I , %): 335,95 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}_2$, $M_{\text{расч}}$, 336,38). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1622 (C=O), 1560 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 250,0; 384,8. Выход 84%. $T_{\text{пл}} = 232\div 233^\circ\text{C}$.

1-(2-Тиенил)-3-(пиррол-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 6,32 (кв, 1H, HNCCCH-пиррол), 6,72 (м, 1H, CH-пиррол), 6,99 (м, 1H, HNCH-пиррол), 7,02 \div 7,07 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,6$), 7,14 (т, 1H, CH-Th, $J=4,35$), 7,62 (д, 1H, SCCH-Th, $J=4,8$), 7,79 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,75$), 7,76 \div 7,81 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,6$), 9,03 (уш.с, 1H, NH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3234 (NH), 1633 (C=O), 1562 (C=C), 1539 (C=C). Выход 67%. $T_{\text{пл}} = 140\div 142^\circ\text{C}$.

3-(Пиррол-2-ил)-1-(4-голил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 2,42 (с, 3H, CH₃), 6,32 (кв, 1H, HNCCCH-пиррол), 6,69 (м, 1H, CH-пиррол), 6,97 (м, 1H, HNCH-пиррол), 7,08 \div 7,14 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,3$), 7,27 (д, 2H, Ph, $J=7,5$), 7,68 \div 7,73 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,6$), 7,88 (д, 2H, Ph, $J=8,1$), 8,70 (уш.с, 1H, NH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3288 (NH), 1651 (C=O), 1583 (C=C), 1545 (C=C). Выход 68%. $T_{\text{пл}} = 178\div 179^\circ\text{C}$.

1-(4-Аминофенил)-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,14 (уш.с, 2H, NH₂), 6,68 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,06 (т, 1H, CH-Th, $J=3,6$), 7,31 \div 7,38 (м, 2H, SCCH-Th, CO-CH=CH), 7,87 \div 7,93 (м, 4H, SCH-Th, Ph, CO-CH=CH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3450 (NH₂), 1625 (C=O), 1596 (C=C), 1557 (C=C). Выход 64%. $T_{\text{пл}} = 94\div 96^\circ\text{C}$.

1-(4-Аминофенил)-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,10 (с, 2H, NH₂), 4,23 (м, 2H, OCH₂), 4,32 (м, 2H, OCH₂), 6,43 (с, 1H, Th), 6,68 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,29 \div 7,34 (д, 1H, CH=CH-CO, $J=15,3$), 7,78 \div 7,83 (д, 1H, CH=CH-CO, $J=15,0$), 7,88 (д, 2H, Ph, $J=8,7$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3447 (NH₂), 1639 (C=O), 1595 (C=C), 1570 (C=C). Выход 84%. $T_{\text{пл}} = 222\div 225^\circ\text{C}$.

1-(4-Аминофенил)-3-(пиррол-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,10 (уш.с, 2H, NH₂), 6,33 (м, 1H, HNCCCH-пиррол), 6,65 (м, 1H, CH-пиррол), 6,94 (м, 1H, HNCH-пиррол), 7,12 \div 7,17 (д, 1H, CH=CH-CO, $J=15,3$), 7,67 \div 7,72 (д, 1H, CH=CH-CO, $J=15,3$), 7,79 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,89 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 8,82 (уш.с, 1H, NH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3350 (NH₂), 3217 (NH), 1625 (C=O), 1592 (C=C), 1550 (C=C). Выход 44%. $T_{\text{пл}} = 128\div 130^\circ\text{C}$.

3-(2-Тиенил)-1-ферроценилпроп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,20 (с, 5H, ферроцен), 4,57 (с, 2H, ферроцен), 4,88 (с, 2H, ферроцен), 6,88 \div 6,93 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,0$), 7,08 (т, 1H, CH-Th, $J=3,3$), 7,33 (д, 1H, SCCH-Th, $J=3,6$), 7,38 (д, 1H, SCH-Th, $J=4,8$), 7,86 \div 7,91 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,0$). Масс-спектр, m/z (I , %): 322,02 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{FeOS}$, $M_{\text{расч}}$, 322,21). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1650 (C=O), 1583 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 241,0; 269,9; 332,9; 492,7. Выход 67%. $T_{\text{пл}} = 75\div 76^\circ\text{C}$.

1-Ферроценил-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,2 (уш.с, 5H, ферроцен), 4,25 (м, 2H, OCH_2), 4,35 (м, 2H, OCH_2), 4,54 (т, 2H, ферроцен, $J=1,8$), 4,87 (т, 2H, ферроцен, $J=1,8$), 6,45 (с, 1H, тиофен), 6,87÷6,92 (д, 1H, $\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}$, $J=15,3$), 7,78÷7,83 (д, 1H, $\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}$, $J=15,6$). Масс-спектр, m/z (I , %): 380,10 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{FeO}_3\text{S}$, $\text{M}_{\text{расч.}}$ 380,23). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1641 ($\text{C}=\text{O}$), 1567 ($\text{C}=\text{C}$). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 294,9; 343,9; 493,7. Выход 75 %. $T_{\text{пл}} = 178\div 180$ °C.

1,1'-{Ди[3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он]-1-ил}ферроцен. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,57 (с, 4H, ферроцен), 4,86 (с, 4H, ферроцен), 6,83÷6,88 (д, 2H, $2\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}$), 7,00 (т, 2H, $2\text{CH}-\text{Th}$), 7,19 (д, 2H, $2\text{SCH}-\text{Th}$), 7,36 (д, 2H, $2\text{SCH}-\text{Th}$), 7,84÷7,89 (д, 2H, $2\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1650 ($\text{C}=\text{O}$), 1580 ($\text{C}=\text{C}$). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 244,0; 338,9; 495,0. Выход 71 %. $T_{\text{пл}} > 265$ °C.

4-(Пиррол-1-ил)ацетофенон. К раствору 4-амиоацетофенона (0,68 г, 0,005 моль) в минимальном количестве уксусной кислоты прибавляли 2,5-диметокситетрагидрофуран (0,65 мл, 0,66 г, 0,005 моль), реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. По окончании реакции смесь выливали в холодную воду и экстрагировали CH_2Cl_2 (3×75 мл). Органические слои объединяли, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 и снова водой, сушили над б/в Na_2SO_4 , растворитель упаривали, образовавшийся темный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 2,61 (с, 3H, CH_3), 6,38 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 7,16 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 7,45 (д, 2H, Ph, $J=9,3$), 8,02 (д, 2H, Ph, $J=9,0$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1677 ($\text{C}=\text{O}$). Выход 50 %. $T_{\text{пл}} = 118\div 120$ °C.

1-[4-(Пиррол-1-ил)фенил]-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он. Получен по методике аналогичной получению 4-(пиррол-1-ил)ацетофенона с использованием 1-(4-амиофенил)-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-она (1,15 г, 0,005 моль). Продукт хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 6,39 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 7,09 (т, 1H, $\text{CH}-\text{Th}$, $J=3,6$), 7,17 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 7,31÷7,37 (м, 2H, $\text{SCH}-\text{Th}$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$), 7,43 (д, 1H, $\text{SCH}-\text{Th}$, $J=5,1$), 7,49 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,94÷7,99 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$, $J=15,3$), 8,08 (д, 2H, Ph, $J=8,7$). Масс-спектр, m/z (I , %): 279,00 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NOS}$, $\text{M}_{\text{расч.}}$ 279,36). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1650 ($\text{C}=\text{O}$), 1600 ($\text{C}=\text{C}$), 1570 ($\text{C}=\text{C}$). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 246,0; 350,9. Выход 62 %. $T_{\text{пл}} = 140\div 141$ °C.

Методика синтеза поли{1-[4-(пиррол-1-ил)фенил]-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-она}. К раствору 1-[4-(пиррол-1-ил)фенил]-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-она (0,001 моль) в сухом CHCl_3 (50 мл) добавили FeCl_3 (0,004 моль), полученную реакционную массу перемешивали при комнатной температуре на магнитной мешалке в течение 40 часов. Черный осадок отфильтровывали и на фильтре промывали метанолом. Фильтрат метанола упаривали, в остатке получали соответствующий полимер в виде желтого аморфного вещества. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1603 ($\text{C}=\text{O}$). Выход 52 %. $T_{\text{пл}} > 260$ °C.

1-[4-(Пиррол-1-ил)фенил]-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. Получен по методике аналогичной получению 4-(пиррол-1-ил)ацетофенона с использованием 1-(4-амиофенил)-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-она (1,44 г, 0,005 моль). Продукт хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,25 (м, 2H, OCH_2), 4,34 (м, 2H, OCH_2), 6,39 (т, 2H, пиррол, $J=1,95$), 6,50 (с, 1H, Th), 7,17 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 7,31÷7,36 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$, $J=15,3$), 7,48 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,84÷7,89 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$, $J=15,0$), 8,08 (д, 2H, Ph, $J=8,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 337,08 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$, $\text{M}_{\text{расч.}}$ 337,39). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1650 ($\text{C}=\text{O}$), 1610 ($\text{C}=\text{C}$), 1585 ($\text{C}=\text{C}$), 1560 ($\text{C}=\text{C}$). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 245,0; 370,8. Выход 78 %. $T_{\text{пл}} = 236\div 238$ °C.

1-[4-(Пиррол-1-ил)фенил]-3-(пиррол-2-ил)проп-2-ен-1-он. Получен по методике аналогичной получению 1-{4-[2,5-ди(2-тиенил)пиррол-1-ил]фенил}-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-она **8** с использованием 4-(пиррол-1-ил)ацетофенона (0,12 г, 0,00065 моль) и пиррол-2-карбальдегида (0,06 г, 0,00065 моль). Продукт хроматографировали на силикагеле (элюент – ацетон:гексан = 1:3). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 6,34 (м, 1H, $\text{HNCCCH}-\text{пиррол}$), 6,39 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 6,73 (м, 1H, $\text{CH}-\text{пиррол}$), 7,00 (м, 1H, $\text{HNCH}-\text{пиррол}$), 7,10÷7,15 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$, $J=15,3$), 7,18 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 7,48 (д, 2H, Ph, $J=9,0$), 7,71÷7,76 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$, $J=15,3$), 8,06 (д, 2H, Ph, $J=9,0$), 8,82 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z (I , %): 262,05 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, $\text{M}_{\text{расч.}}$ 262,31). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1642 ($\text{C}=\text{O}$), 1607 ($\text{C}=\text{C}$), 1587 ($\text{C}=\text{C}$), 1565 ($\text{C}=\text{C}$). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 321,9; 374,8. Выход 12 %. $T_{\text{пл}} = 207\div 208$ °C.

Общая методика синтеза 2-амино-4-R₁-6-R₂-примидинов. Смесь соответствующего 1-R₁-3-R₂-проп-2-ен-1-она (0,025 моль), сернокислого гуанидина (4,10 г, 0,019 моль) и 50 %-го раствора (21 г, аq.) КОН в этаноле (60 мл) кипятили при перемешивании в течение 1 ч, после чего в течение 1 ч прибавляли по каплям в тех же условиях 33 %-й раствор H_2O_2 (9 мл), затем горячую реакционную массу выливали в холодную ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывали и хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2 либо ацетон:гексан = 1:2).

2-Амино-4,6-ди(2-тиенил)пиримидин. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 5,08 (с, 2H, NH_2), 7,13 (т, 2H, $2\text{CH}-\text{Th}$, $J=4,05$), 7,24 (с, 1H, пирим.), 7,46 (д, 2H, $2\text{SCH}-\text{Th}$, $J=5,1$), 7,74 (д, 2H, $2\text{SCH}-\text{Th}$, $J=3,6$). Масс-спектр, m/z (I , %): 259,05 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$, $\text{M}_{\text{расч.}}$ 259,34). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 261,9; 285,9;

352,9. Выход 31 %. $T_{пл} = 173 \div 174$ °C.

2-Амино-4-(5-бромтиофен-2-ил)-6-(2-тиенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,06 (уш.с, 2H, NH_2), 7,09 (д, 1H, тиофен с Br, $J=3,9$), 7,13 (т, 1H, CH-Th, $J=3,6$), 7,16 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=5,1$), 7,26 (с, 1H, пирим.), 7,47 (д, 1H, тиофен с Br, $J=3,9$), 7,74 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,75$). Масс-спектр, m/z (I , %): 336,95 [M^+] (95,6), ($C_{12}H_8BrN_3S_2$, $M_{расч.}$ 338,14). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 243,0; 266,9; 291,9; 353,9. Выход 39 %. $T_{пл} = 179 \div 180$ °C.

2-Амино-4,6-ди(5-бромтиофен-2-ил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,03 (уш.с, 2H, NH_2), 7,05 (с, 1H, пирим.), 7,08 (д, 2H, тиофен, $J=3,9$), 7,44 (д, 2H, тиофен, $J=4,2$). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 241,0; 260,9; 296,9; 361,8. Выход 64 %. $T_{пл} = 157 \div 160$ °C.

2-Амино-4-(4-бромфенил)-6-(2-тиенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,10 (с, 2H, NH_2), 7,13 (т, 1H, CH-Th, $J=3,9$), 7,31 (с, 1H, пирим.), 7,47 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=5,1$), 7,61 (д, 2H, Ph, $J=8,4$), 7,76 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,75$), 7,90 (д, 2H, Ph, $J=8,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 331,00 [M^+] (96,9), ($C_{14}H_{10}BrN_3S$, $M_{расч.}$ 332,11). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 266,9; 348,9. Выход 31 %. $T_{пл} = 200 \div 201$ °C.

2-Амино-6-(2-тиенил)-4-(4-фторфенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,16 (с, 2H, NH_2), 7,13 (т, 1H, CH-Th, $J=3,9$), 7,18 (д, 2H, Ph, $J=8,4$), 7,30 (с, 1H, пирим.), 7,47 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=4,95$), 7,76 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 8,03 (кв, 2H, Ph, $J=5,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 271,10 [M^+] (100,0), ($C_{14}H_{10}FN_3S$, $M_{расч.}$ 271,31). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 258,0; 339,9. Выход 36 %. $T_{пл} = 136 \div 137$ °C.

2-Амино-6-(2-тиенил)-4-фенилпиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,23 (с, 2H, NH_2), 7,13 (т, 1H, CH-Th, $J=3,75$), 7,34 (с, 1H, пирим.), 7,47 (м, 4H, $SCCH$ -Th, Ph), 7,76 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 8,02 (м, 2H, Ph). Масс-спектр, m/z (I , %): 253,05 [M^+] (100,0), ($C_{14}H_{11}N_3S$, $M_{расч.}$ 253,32). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 258,0; 343,9. Выход 41 %. $T_{пл} = 124 \div 125$ °C.

2-Амино-4,6-ди(4-бромфенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,14 (с, 2H, NH_2), 7,38 (с, 1H, пирим.), 7,61 (д, 4H, Ph, $J=8,4$), 7,92 (д, 4H, Ph, $J=8,7$). Масс-спектр, m/z (I , %): 403,00 [M^+] (50,4), ($C_{16}H_{11}Br_2N_3$, $M_{расч.}$ 404,88). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 234,0; 258,0; 338,9. Выход 49 %. $T_{пл} = 235 \div 237$ °C.

2-Амино-4,6-дифенилпиримидин: 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,27 (с, 2H, NH_2), 7,45 (с, 1H, пирим.), 7,48 (м, 6H, Ph), 8,04 (м, 4H, Ph). Масс-спектр, m/z (I , %): 247,15 [M^+] (100,0), ($C_{16}H_{13}N_3S$, $M_{расч.}$ 247,30). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 233,0; 251,9; 331,9. Выход 28 %. $T_{пл} = 137 \div 138$ °C.

2-Амино-4-(2-тиенил)-6-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 4,27 (м, 2H, OCH_2), 4,41 (м, 2H, OCH_2), 4,97 (уш.с, 2H, NH_2), 6,51 (с, 1H, SCH-Th), 7,12 (т, 1H, CH-Th, $J=3,75$), 7,45 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=5,1$), 7,58 (с, 1H, пирим.), 7,74 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$). Масс-спектр, m/z (I , %): 317,00 [M^+] (100,0), ($C_{14}H_{11}N_3O_2S_2$, $M_{расч.}$ 317,38). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 291,0; 354,9. Выход 26 %. $T_{пл} = 225 \div 227$ °C.

2-Амино-4,6-ди(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 4,27 (м, 4H, $2OCH_2$), 4,39 (м, 4H, $2OCH_2$), 4,90 (с, 2H, NH_2), 6,50 (с, 2H, $2SCH$ -Th), 7,85 (с, 1H, пирим.). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 234,0; 291,9; 359,9; 376,8. Выход 6 %. $T_{пл} = 253 \div 257$ °C.

2-Амино-6-(пиррол-2-ил)-4-(2-тиенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,03 (с, 2H, NH_2), 6,32 (кв, 1H, $HNCCH$ -пиррол), 6,88 (м, 1H, CH-пиррол), 6,94 (м, 1H, $HNCH$ -пиррол), 7,12 (т, 1H, CH-Th, $J=3,75$), 7,15 (с, 1H, пирим.), 7,45 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=5,1$), 7,72 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 9,66 (уш.с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z (I , %): 242,10 [M^+] (100,0), ($C_{12}H_{10}N_4S$, $M_{расч.}$ 242,30). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 235,0; 289,9; 354,9. Выход 8 %. $T_{пл} = 159 \div 161$ °C.

2-Амино-6-(пиррол-2-ил)-4-(4-толил)пиримидин: 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 2,40 (с, 3H, CH_3), 5,11 (с, 2H, NH_2), 6,31 (кв, 1H, $HNCCH$ -пиррол), 6,88 (м, 1H, CH-пиррол), 6,90 (м, 1H, $HNCH$ -пиррол), 7,25 (с, 1H, пирим.), 7,27 (д, 2H, Ph, $J=8,4$), 7,91 (д, 2H, Ph, $J=8,1$), 9,74 (уш.с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z (I , %): 250,10 [M^+] (100,0), ($C_{15}H_{14}N_4$, $M_{расч.}$ 250,30). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 234,0; 267,9; 333,9; 353,9. Выход 8 %. $T_{пл} = 167 \div 169$ °C.

2-Амино-4-(4-аминофенил)-6-(2-тиенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,05 (уш.с, 4H, $2NH_2$), 6,75 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,13 (т, 1H, CH-Th, $J=4,5$), 7,28 (с, 1H, пирим.), 7,45 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=5,1$), 7,74 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 7,90 (д, 2H, Ph, $J=8,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 268,05 [M^+] (100,0), ($C_{14}H_{12}N_4S$, $M_{расч.}$ 268,34). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 235,0; 291,9; 343,9; 354,9. Выход 34 %. $T_{пл} = 221 \div 223$ °C.

2-Амино-4-(4-аминофенил)-6-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 4,28 (м, 2H, OCH_2), 4,41 (м, 2H, OCH_2), 5,01 (с, 4H, $2NH_2$), 6,05 (с, 1H, Th), 6,50 (с, 1H, пирим.), 6,61 (д, 2H, Ph, $J=9,0$), 6,73 (д, 2H, Ph, $J=8,7$). Масс-спектр, m/z (I , %): 326,08 [M^+] (100,0), ($C_{16}H_{14}N_4O_2S$, $M_{расч.}$ 326,37). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 246,0; 283,9; 349,9. Выход 13 %. $T_{пл} = 227 \div 230$ °C.

2-Амино-4-[4-(пиррол-1-ил)фенил]-6-(2-тиенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,14 (уш.с, 2H, NH_2), 6,38 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 7,14 (т, 1H, CH-Th, $J=3,9$), 7,16 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 7,36 (с, 1H, пирим.), 7,48 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=5,1$), 7,50 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,78 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 8,11 (д, 2H, Ph, $J=9,0$). Масс-спектр, m/z (I , %): 318,10 [M^+] (100,0), ($C_{18}H_{14}N_4S$, $M_{расч.}$ 318,40). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 246,0; 301,9; 357,9; 417,8. Выход 17 %. $T_{пл} = 181 \div 182$ °C.

2-Амино-4-(2-тиенил)-6-ферроценилпиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 4,09 (с, 5H,

ферроцен), 4,45 (т, 2H, ферроцен, $J=1,95$), 4,94 (т, 2H, ферроцен, $J=1,95$), 5,06 (уш.с, 2H, NH₂), 7,02 (с, 1H, пирим.), 7,14 (т, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 7,46 (д, 1H, SCCH-Th, $J=5,1$), 7,73 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,75$). Масс-спектр, m/z (I , %): 361,10 [M^+] (100,0), (C₁₈H₁₅FeN₃S, $M_{расч.}$ 361,24). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 247,0; 334,9; 459,8. Выход 55 %. $T_{пл} = 199\div 200$ °C.

Общая методика синтеза 4-R₁-6-R₂-2-(пиррол-1-ил)пиримидинов. Соответствующий 2-амино-4-R₁-6-R₂-пиримидин (0,005 моль) растворяли в минимальном количестве уксусной кислоты. К полученному раствору прибавляли 2,5-диметокситетрагидрофуран (0,65 мл, 0,66 г, 0,005 моль). Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. По окончании реакции смесь выливали в холодную воду и экстрагировали CH₂Cl₂ (3×75мл), органические слои объединяли, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃ и снова водой, сушили над б/в Na₂SO₄, растворитель упаривали, образовавшийся темный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент - CH₂Cl₂:гексан = 1:1).

4,6-Ди(2-тиенил)-2-(пиррол-1-ил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,34 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 7,17 (т, 2H, 2SCH-Th, $J=3,6$), 7,54 (м, 3H, пирим., 2SCCH-Th), 7,85 (д, 2H, 2SCH-Th, $J=4,05$), 7,89 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 309,00 [M^+] (100,0), (C₁₆H₁₁N₃S₂, $M_{расч.}$ 309,40). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 229,0; 255,9; 344,9; 360,8. Выход 44 %. $T_{пл} = 143\div 145$ °C.

6-(4-Бромфенил)-2-(пиррол-1-ил)-4-(2-тиенил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,36 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 7,20 (т, 1H, SCH-Th, $J=3,75$), 7,56 (д, 1H, SCCH-Th, $J=4,8$), 7,67 (м, 3H, пирим., Ph), 7,88 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 7,93 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 8,06 (д, 2H, Ph, $J=8,7$). Масс-спектр, m/z (I , %): 381,00 [M^+] (96,5), (C₁₈H₁₂BrN₃S, $M_{расч.}$ 382,17). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 227,9; 273,9; 339,9. Выход 54 %. $T_{пл} = 164\div 165$ °C.

2-(Пиррол-1-ил)-4-(2-тиенил)-6-(4-фторфенил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,36 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 7,16÷7,23 (м, 3H, Ph, SCH-Th), 7,54 (д, 1H, SCCH-Th, $J=4,8$), 7,64 (с, 1H, пирим.), 7,86 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 7,93 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 8,17 (кв, 2H, Ph). Масс-спектр, m/z (I , %): 321,05 [M^+] (100,0) (C₁₈H₁₂FN₃S, $M_{расч.}$ 321,37). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 231,0; 267,9; 334,9. Выход 42 %. $T_{пл} = 117\div 118$ °C.

2-(Пиррол-1-ил)-4-(2-тиенил)-6-фенилпиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,36 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 7,18 (т, 1H, SCH-Th, $J=3,75$), 7,52÷7,56 (м, 4H, SCCH-Th, Ph), 7,71 (с, 1H, пирим.), 7,88 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,75$), 7,96 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 8,17 (кв, 2H, Ph). Масс-спектр, m/z (I , %): 303,05 [M^+] (100,0), (C₁₈H₁₃N₃S, $M_{расч.}$ 303,38). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 229,0; 268,9; 336,9. Выход 46 %. $T_{пл} = 126\div 127$ °C.

4,6-Ди(4-бромфенил)-2-(пиррол-1-ил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,37 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 7,67 (д, 4H, 2Ph, $J=8,4$), 7,78 (с, 1H, пирим.), 7,95 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 8,06 (д, 4H, 2Ph, $J=8,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 455,00 [M^+] (100,0), (C₂₀H₁₃Br₂N₃, $M_{расч.}$ 455,15). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 231,0; 273,9; 328,9. Выход 28 %. $T_{пл} = 231\div 232$ °C.

4,6-Дифенил-2-(пиррол-1-ил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,37 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 7,54 (м, 6H, Ph), 7,88 (с, 1H, пирим.), 8,01 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 8,21 (м, 4H, Ph). Масс-спектр, m/z (I , %): 297,05 [M^+] (100,0), (C₂₀H₁₅N₃, $M_{расч.}$ 297,36). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 231,0; 266,9; 321,9. Выход 52 %. $T_{пл} = 138\div 139$ °C.

2-(Пиррол-1-ил)-4-(2-тиенил)-6-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 4,30 (м, 2H, OCH₂), 4,45 (м, 2H, OCH₂), 6,34 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 6,59 (с, 1H, SCH-Th), 7,17 (т, 1H, SCH-Th, $J=5,4$), 7,52 (д, 1H, SCCH-Th, $J=5,1$), 7,84 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 7,88 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 367,05 [M^+] (100,0), (C₁₈H₁₃N₃O₂S₂, $M_{расч.}$ 367,44). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 231,0; 259,9; 293,9; 353,9; 368,8. Выход 39 %. $T_{пл} = 167\div 169$ °C.

4,6-Ди(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)-2-(пиррол-1-ил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 4,21 (м, 4H, 2OCH₂), 4,40 (м, 4H, 2OCH₂), 6,57 (с, 2H, 2SCH-Th), 7,21 (с, 1H, пирим.), 7,49 (т, 2H, пиррол, $J=3,3$), 7,69 (т, 2H, пиррол, $J=3,3$). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 229,0÷400,0 широкое плечо. Выход 46 %. Желтое масло.

2-(Пиррол-1-ил)-6-(пиррол-2-ил)-4-(2-тиенил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,35 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 6,38 (кв, 1H, HNCCCH-пиррол), 6,97 (м, 1H, CH-пиррол), 7,03 (м, 1H, HNCH-пиррол), 7,16 (м, 1H, SCH-Th), 7,43 (с, 1H, пирим.), 7,52 (д, 1H, SCCH-Th, $J=5,25$), 7,82 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,75$), 7,87 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 9,63 (уш.с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z (I , %): 292,10 [M^+] (100,0), (C₁₆H₁₂N₄S, $M_{расч.}$ 292,36). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 240,0; 264,9; 296,9; 356,9. Выход 4 %. $T_{пл} = 179\div 181$ °C.

2-(Пиррол-1-ил)-6-(пиррол-2-ил)-4-(4-толил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 2,44 (с, 3H, CH₃), 6,35 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 6,38 (кв, 1H, HNCCCH-пиррол), 6,99 (м, 1H, CH-пиррол), 7,04 (м, 1H, HNCH-пиррол), 7,33 (д, 2H, Ph, $J=8,4$), 7,58 (с, 1H, пирим.), 7,93 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 8,08 (д, 2H, Ph, $J=8,1$), 9,65 (уш.с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z (I , %): 300,15 [M^+] (100,0), (C₁₉H₁₆N₄, $M_{расч.}$ 300,36). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 240,0; 276,9; 348,9. Выход 23 %. $T_{пл} = 172\div 174$ °C.

2-(Пиррол-1-ил)-4-[4-(пиррол-1-ил)фенил]-6-(2-тиенил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,37 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 6,40 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 7,18÷7,21 (м, 2H, SCCH-Th, CH-Th), 7,53 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,56 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 7,69 (с, 1H, пирим.), 7,89 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 7,95 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 8,25 (д, 2H, Ph, $J=8,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 368,05 [M^+] (100,0), (C₂₂H₁₆N₄S, $M_{расч.}$

368,46). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 256,0; 302,9; 336,9; 357,9. Выход 19 %. T_{пл} = 155÷157 °С.

2-(Пиррол-1-ил)-4-[4-(пиррол-1-ил)фенил]-6-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 4,30 (м, 2H, OCH₂), 4,46 (м, 2H, OCH₂), 6,35 (т, 2H, пиррол, J=2,4), 6,40 (т, 2H, пиррол, J=2,25), 6,60 (с, 1H, Th), 7,18 (т, 2H, пиррол, J=2,1), 7,53 (д, 2H, Ph, J=8,7), 7,93 (т, 2H, пиррол, J=2,4), 8,01 (с, 1H, пирим.), 8,25 (д, 2H, Ph, J=8,7). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 259,9; 302,9; 353,9; 368,2. Выход 18 %. T_{пл} = 46÷48 °С.

2-(Пиррол-1-ил)-4-(2-тиенил)-6-ферроценилпиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 4,09 (с, 2H, ферроцен), 4,20 (с, 3H, ферроцен), 4,57 (с, 2H, ферроцен), 4,88 (с, 2H, ферроцен), 6,35 (т, 2H, пиррол), 7,08 (т, 1H, SCH-Th, J=3,9), 7,30 (с, 1H, пирим.), 7,33 (д, 1H, SCCH-Th, J=3,6), 7,38 (д, 1H, SCH-Th, J=4,8), 7,86 (т, 2H, пиррол). Выход 22 %. T_{пл} = 95÷99 °С.

Гидрохлорид 2-гидрокси-4,6-диметилпиримидина. К раствору ацетилацетона (10,01 г, 0,1 моль) в этаноле (150 мл) добавляли карбамид (6,01 г, 0,1 моль) и соляную кислоту (конц., 10 мл). Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч при постоянном перемешивании, охлаждали, выпавший осадок продукта отфильтровывали и сушили на воздухе. Дополнительно очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Выход 88 %. T_{пл} > 265 °С (соответствует литературным данным).

Общая методика синтеза 2-гидрокси-4-R₁-6-R₂-пиримидинов. К раствору 2-гидрокси-4,6-диметилпиримидин гидрохлорида (2,01 г, 0,0125 моль) в этаноле (80 мл) добавляли 0,025 моль соответствующего альдегида (соотношение 1:2, для участия обеих метильных групп) или 0,0125 моль альдегида (соотношение 1:1, для участия одной метильной группы) и приливали конц. HCl (2,5 мл). Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч. Полученную соль красного цвета нейтрализовывали насыщенным водным раствором Na₂CO₃. Выпавший продукт отфильтровывали в виде желтого кристаллического вещества и сушили на воздухе.

2-Гидрокси-4,6-ди[2-(2-тиенил)винил]пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,44 (с, 1H, пирим.), 6,63÷6,68 (д, 2H, 2Th-CH=CH, J=15,3), 7,06 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,6), 7,34 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=3,75), 7,37 (д, 2H, 2SCH-Th, J=5,1), 8,03÷8,08 (д, 2H, 2Th-CH=CH, J=15,0), 13,44 (вш.с, 1H, OH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1465 (C=C), 1375 (C=C). Найдено, %: C 60,63; H 3,82; N 8,40; S 18,03. C₁₆H₁₂N₂O₂S₂. Вычислено, %: C 61,52; H 3,87; N 8,97; S 20,52. УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 231,0; 290,0; 365,8. Выход 63 %. T_{пл} > 260 °С.

2-Гидрокси-4,6-ди(4-бромстирил)пиримидин. ¹H ЯМР (DMSO, δ, м.д., J, Гц): 6,99 (с, 1H, пирим.), 7,10÷7,15 (д, 2H, 2Ph-CH=CH, J=16,2), 7,66 (д, 4H, Ph, J=8,7), 7,71 (д, 4H, Ph, J=8,7), 7,83÷7,88 (д, 2H, 2Ph-CH=CH, J=16,2), 10,00 (с, 1H, OH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1470 (C=C), 1410 (C=C). Найдено, %: C 50,30; H 3,04; N 5,98. C₂₀H₁₄Br₂N₂O. Вычислено, %: C 52,43; H 3,08; N 6,11. УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 239,0; 344,9. Выход 69 %. T_{пл} > 260 °С.

2-Гидрокси-4-метил-6-[2-(2-тиенил)винил]пиримидин. ¹H ЯМР (DMSO, δ, м.д., J, Гц): 2,50 (с, 3H, CH₃), 6,49 (с, 1H, пирим.), 6,65÷6,70 (д, 1H, Th-CH=CH, J=15,6), 7,14 (т, 1H, CH-Th, J=3,6), 7,44 (д, 1H, SCCH-Th, J=3,0), 7,68 (д, 1H, SCH-Th, J=5,4), 7,93÷7,98 (д, 1H, Th-CH=CH, J=15,9), 11,67 (вш.с, 1H, OH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1620 (C=C), 1600 (C=C). Найдено, %: C 57,76; H 4,46; N 10,36; S 14,53. C₁₁H₁₀N₂O₂S. Вычислено, %: C 60,53; H 4,62; N 12,83; S 14,69. УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 232,0; 283,9. Выход 60 %. T_{пл} > 260 °С.

6-(4-Бромстирил)-2-гидрокси-4-метилпиримидин. ¹H ЯМР (DMSO, δ, м.д., J, Гц): 2,55 (с, 3H, CH₃), 6,97 (с, 1H, пирим.), 7,09÷7,14 (д, 1H, Ph-CH=CH, J=15,6), 7,62 (д, 2H, Ph, J=8,7), 7,75 (д, 2H, Ph, J=8,7), 7,86÷7,91 (д, 1H, Ph-CH=CH, J=15,6), 10,04 (с, 1H, OH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1617 (C=C), 1550 (C=C). Найдено, %: C 48,05; H 3,76; N 7,09. C₁₃H₁₁BrN₂O. Вычислено, %: C 53,65; H 3,81; N 9,63. УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 240,0; 260,9. Выход 67 %. T_{пл} > 260 °С.

Общая методика синтеза 2-н-алкилокси-4,6-ди(2-арилвинил)пиримидинов. К раствору соответствующего 2-гидрокси-4,6-ди(2-арилвинил)пиримидина (0,004 моль) в ДМФА (25 мл) добавляли 0,004 моль соответствующего *n*-алкилгалогенида (*n*-C₄H₉Br, *n*-C₈H₁₇I или *n*-C₁₂H₂₅Br) и 5,52 г (0,04 моль) K₂CO₃, реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч, выливали в холодную воду и экстрагировали CH₂Cl₂ (3×75 мл). Органические слои объединяли, промывали водой и сушили над б/в Na₂SO₄. Растворитель упаривали, полученный темный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CH₂Cl₂ либо CH₂Cl₂:гексан = 1:1).

2-н-Бутокси-4,6-ди[2-(2-тиенил)винил]пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 1,00 (т, 3H, CH₃, J=7,5), 1,56 (м, 2H, CH₂CH₃), 1,84 (пент, 2H, OCH₂CH₂), 4,45 (т, 2H, OCH₂, J=6,75), 6,76÷6,81 (д, 2H, 2CH=CH-Th, J=15,6), 6,78 (с, 1H, пирим.), 7,05 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,6), 7,23 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=3,6), 7,31 (д, 2H, 2SCH-Th, J=5,1), 8,01÷8,06 (д, 2H, 2CH=CH-Th, J=15,6). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 368,05 [M⁺] (57,3), (C₂₀H₂₀N₂O₂S, M_{расч.} 368,51). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1618 (C=C), 1571 (C=C), 1527 (C=C). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 240,0; 286,9; 307,9; 380,8. Выход 18 %. T_{пл} = 98÷99 °С.

4,6-Ди[2-(2-тиенил)винил]-2-н-октилоксипиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 0,84 (т, 3H, CH₃, J=7,05), 1,25÷1,44 (м, 12H, 6CH₂), 4,44 (т, 2H, OCH₂, J=6,6), 6,76÷6,81 (д, 2H, 2Th-CH=CH, J=15,6),

6,78 (с, 1H, пирим.), 7,04 (т, 2H, 2CH-Th, $J=3,6$), 7,21 (д, 2H, 2SCCH-Th, $J=3,6$), 7,31 (д, 2H, 2SCH-Th, $J=5,1$), 8,01÷8,06 (д, 2H, 2Th-CH=CH, $J=15,9$). Масс-спектр, m/z (I , %): 424,10 [M^+] (39,0), ($C_{24}H_{28}N_2OS_2$, $M_{расч}$. 424,62). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1621 (C=C), 1571 (C=C), 1532 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 246,0; 277,9; 353,9. Выход 49 %. Красное масло.

4,6-Ди[2-(2-тиенил)винил]-2-н-додецилоксипиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,87 (т, 3H, CH_3 , $J=6,3$), 1,25÷1,56 (м, 20H, 10 CH_2), 4,44 (т, 2H, OCH_2 , $J=6,75$), 6,76÷6,81 (д, 2H, 2CH=CH-Th, $J=15,6$), 6,78 (с, 1H, пирим.), 7,04 (т, 2H, 2CH-Th, $J=3,9$), 7,22 (д, 2H, 2SCCH-Th, $J=3,3$), 7,31 (д, 2H, 2SCH-Th, $J=4,8$), 8,01÷8,06 (д, 2H, 2CH=CH-Th, $J=15,3$). Масс-спектр, m/z (I , %): 480,25 [M^+] (43,5), ($C_{28}H_{36}N_2OS_2$, $M_{расч}$. 480,73). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1616 (C=C), 1570 (C=C), 1527 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 240,0; 282,9; 307,9; 380,8. Выход 15 %. $T_{пл} = 80\div 81$ °C.

2-н-Бутоксид-4,6-ди(4-бромстирил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 1,00 (т, 3H, CH_3 , $J=7,5$), 1,54 (м, 2H, CH_2CH_3), 1,86 (пент, 2H, OCH_2CH_2), 4,47 (т, 2H, OCH_2 , $J=6,6$), 6,89 (с, 1H, пирим.), 6,96÷7,01 (д, 2H, 2CH=CH-Ph, $J=16,2$), 7,44 (д, 4H, Ph, $J=8,7$), 7,51 (д, 4H, Ph, $J=8,7$), 7,82÷7,87 (д, 2H, 2CH=CH-Ph, $J=15,9$). Масс-спектр, m/z (I , %): 512,05 [M^+] (27,8), ($C_{24}H_{22}Br_2N_2O$, $M_{расч}$. 514,26). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1631 (C=C), 1570 (C=C), 1527 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 244,0; 291,9; 362,8. Выход 59 %. $T_{пл} = 111\div 113$ °C.

4,6-Ди(4-бромстирил)-2-н-октилоксипиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,87 (уш.с, 3H, CH_3), 1,28÷1,86 (м, 10H, 5 CH_2), 3,52 (м, 2H, OCH_2CH_2), 4,46 (т, 2H, OCH_2 , $J=6,3$), 6,89 (с, 1H, пирим.), 6,96÷7,02 (д, 2H, 2Ph-CH=CH, $J=16,2$), 7,44 (д, 4H, Ph, $J=7,8$), 7,51 (д, 4H, Ph, $J=8,1$), 7,82÷7,87 (д, 2H, 2Ph-CH=CH, $J=15,9$). Масс-спектр, m/z (I , %): 570,15 [M^+] (29,9), ($C_{28}H_{30}Br_2N_2O$, $M_{расч}$. 570,16). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1632 (C=C), 1574 (C=C), 1527 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 234,0; 291,9; 354,9. Выход 49 %. $T_{пл} = 93\div 94$ °C.

4,6-Ди(4-бромстирил)-2-н-додецилоксипиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,87 (т, 3H, CH_3 , $J=6,75$), 1,25÷1,56 (м, 20H, 10 CH_2), 4,46 (т, 2H, OCH_2 , $J=6,75$), 6,88 (с, 1H, пирим.), 6,96÷7,01 (д, 2H, 2Ph-CH=CH, $J=16,2$), 7,44 (д, 4H, Ph, $J=8,4$), 7,51 (д, 4H, Ph, $J=8,4$), 7,82÷7,87 (д, 2H, 2Ph-CH=CH, $J=15,6$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1631 (C=C), 1570 (C=C), 1527 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 291,9; 353,9. Выход 46 %. $T_{пл} = 58\div 59$ °C.

Общая методика алкилирования карбазолов и фенотиазинов. К раствору карбазола или фенотиазина (0,02 моль) в ДМСО (50 мл) добавляли 8 г NaOH (0,20 моль) и приливали алкилбромид (0,04 моль). Смесь перемешивали в течение 12 часов. Реакционную массу выливали в воду. Органическую фазу экстрагировали CH_2Cl_2 . Растворитель отгоняли. Экстракт хроматографировали, элюент – ацетон:гексан (1:1).

9-этил-9H-карбазол. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 1,30 (т, 3H, CH_3 , $J=6,9$), 4,33÷4,41 (к, 2H, CH_2 , $J=6,9$), 7,12 (т, 2H, карбазол-C2,C7, $J=7,2$), 7,37 (т, 2H, карбазол-C3,C6, $J=7,2$), 7,45 и 7,47 (дд, 2H, карбазол-C1,C8, $J=7,2$), 8,04 и 8,07 (д, 2H, карбазол-C4,C5, $J=7,2$); $T_{пл} = 68\div 70$ °C. Выход: 85 %.

9-бутил-9H-карбазол. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,85 (т, 3H, CH_3 , $J=7,5$), 1,32 (м, 2H, CH_2 , $J=7,5$), 1,76 (м, 2H, CH_2 , $J=7,8$), 4,20 (т, 2H, CH_2 , $J=6,9$), 7,14 (т, 2H, Ar, $J=7,2$), 7,37 (м, 4H, Ar, $J=7,5$), 8,03 (д, 2H, Ar, $J=8,1$). $T_{пл} = 55\div 56$ °C. Выход: 84 %.

9-гексил-9H-карбазол. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,78 (т, 3H, CH_3 , $J=6,9$), 1,23 (м, 6H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2C$), 1,77 (м, 2H, NCH_2CH_2), 4,18 (т, 2H, NCH_2 , $J=6,9$), 7,14 (т, 2H, карбазол, $J=7,8$), 7,31 (д, 2H, карбазол, $J=8,1$), 7,37 (т, 2H, $J=6,9$), 8,01 (д, 2H, карбазол, $J=8,1$). $T_{пл} = 47\div 48$ °C. Выход: 73 %.

10-этил-10H-фенотиазин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 1,30 (т, 3H, CH_3 , $J=6,9$), 4,35 (к, 2H, CH_2 , $J=6,9$), 6,80 м (4H, Ar), 7,08 м (4H, Ar). Вязкое вещество. Выход: 80 %.

10-бутил-10H-фенотиазин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,89 (т, 3H, CH_3 , $J=7,5$), 1,42 (м, 2H, CH_2), 1,74 (м, 2H, CH_2 , $J=6,9$), 3,79 (т, 2H, NCH_2 , $J=7,5$), 6,82 (м, 4H, Ar), 7,09 (м, 4H, Ar). Вязкое вещество. Выход: 82 %.

10-гексил-10H-фенотиазин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,82 (т, 3H, CH_3 , $J=7,2$), 1,23 (м, 6H, CH_2), 1,72 (м, 2H, CH_2), 3,72 (т, 2H, NCH_2 , $J=6,9$), 6,78 (м, 4H, Ar), 7,06 м (4H, Ar). Вязкое вещество. Выход: 80 %.

1-[4-(4-фенил)аминофенил]-2,5-ди(2-тиенил)пиррол. К смеси 0,5 г 1,4-ди(2-тиенил)бутандиона-1,4 (2 ммоль) и 1,47 г *n*-семидина (8 ммоль) приливали раствор 20 мл смеси толуола и уксусной кислоты (1:1). Реакционную массу кипятили 72 ч в атмосфере аргона, охлаждали, растворители упаривали, остаток очищали на хроматографической колонке (SiO_2 , элюент - хлористый метилен). Выход 70 %, белое кристаллическое вещество, $T_{пл} = 193\div 195$ °C. Спектры 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,89 (уш.с, 1H, NH), 6,53 (с, 2H, пиррол), 6,65 (дд, 2H, тиофен, $J_1=3,6$, $J_2=1,2$), 6,84 (т, 2H, тиофен, $J_1=3,6$), 6,96÷7,02 (м, 2H, тиофен), 7,04÷7,08 (м, 4H, C_6H_4), 7,13÷7,18 (м, 4H, C_6H_4), 7,31 (т, 1H, C_6H_4 , $J=8,1$). Масс-спектр (m/z , %): 400 (12,6) [M^++2H], 399 (28,5) [M^++H], 398,1 (100) [M^+] $C_{24}H_{18}N_2S_2$ M 398,54, 197 (15).

1-(4-аминофенил)-2,5-ди(2-тиенил)пиррол. 2,7 г 1-(4-нитрофенил)-2,5-ди(2-тиенил)пиррола II (7,6 ммоль) и 1,84 г сульфата натрия (5 ммоль) в 75 мл этанола нагревали на кипящей водяной бане в течение 24 ч. Остаток, полученный после испарения этанола, очищали на хроматографической колонке (SiO_2 , элюент – хлористый метилен). Выход 30 %, белое кристаллическое вещество. $T_{пл} = 160\div 161$ °C.

¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 3,87 (уш.с, 2H, NH₂), 6,51 (с, 2H, пиррол), 6,62 (д, 2H, тиофен, J=3,6), 6,70 (д, 2H, фенил, J=8,4), 7,02 (д, 2H, тиофен, J=5,1), 7,07 (д, 2H, фенил, J=8,4). Масс-спектр (m/z, %): 324 (11), 323 (22) [M⁺+H], 322 (100), [M⁺] C₁₈H₁₄N₂S₂ M 322,44, 212 (22,5), 65 (13).

2-(2-тиенил)-4,6-дихлоро-1,3,5-триазин и 2,6-Ди(2-тиенил)-4-хлоро-1,3,5-триазин. К металлическому магнию (2,9 г, 0,12 моль) в THF (150 мл) прикапывали в течение 30 мин 2-бромтиофен (16,4 г, 0,1 моль), затем нагревали (20 мин) и охлаждали до комнатной температуры. Готовили раствор 2,4,6-трихлоро-1,3,5-триазина (9,22 г, 0,05 моль) в THF (150 мл), охлаждали до 0–10 °С и к нему добавляли по каплям, при перемешивании, магниорганическую смесь. Затем реакционную массу нагревали 10 часов (цвет раствора становился кирпично-красным), отгоняли THF, подкисляли 12 % HCl (100 мл) и экстрагировали CH₂Cl₂. Прибавили осушитель (Na₂SO₄) и оставляли на ночь (раствор становился зеленым), отгоняли избыток CH₂Cl₂, сушили на воздухе (выпадал осадок зеленого цвета). Смесь веществ хроматографировали на силикагеле (элюент – гексан:ДХМ=2:1), выделили продукты. Выход: 59 % (продукт двойного замещения), 21 % (продукт монозамещения), T_{пл} = 159–160 °С (дизамещенный), T_{пл} = 145–146 °С (монозамещенный). Светятся бирюзовым цветом в ультрафиолетовом свете. Спектры ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 7,22 (т, 2H, 2CH-тиофен, J=4,2); 7,60 (д, 2H, 2CH-тиофен, J=4,8); 8,262 (д, 2H, 2CH-тиофен, J=4,2). Масс-спектр (дипродукт), m/z (100 %): M⁺=278,9 (9,480).

2,6-Ди(2-тиенил)-4-(2-хлорэтокси)-1,3,5-триазин. Суспензию 2,6-Ди(2-тиенил)-4-хлоро-1,3,5-триазина (8 г, 0,029 моль), хлорэтанола (2,76 г, 0,034 моль) и карбоната калия (8 г, 0,057 моль) кипятили с обратным холодильником в 150 мл ацетона в течение 20 ч. Затем карбонат калия отфильтровывали, испаряли растворитель и полученную маслообразную массу разделяли на колонке (элюент – гексан:ДХМ=1:1). Выход: 10 %. Бело-желтые кристаллы. Светится бирюзовым цветом в ультрафиолетовом свете. Спектры ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 4,76 (п, 2H, OCH₂), 4,38 (п, 2H, CH₂Cl), 7,21 (м, 2H, тиофен), 7,65 (м, 2H, тиофен), 8,23 (м, 2H, тиофен). Масс-спектр, m/z (100 %): M⁺=322,90 (16,942).

2-(2-тиенил)-4-хлор-6-(2-хлорэтокси)-1,3,5-триазин. Суспензию 2-(2-тиенил)-4,6-дихлоро-1,3,5-триазина, (XX) (1,99 г, 8 ммоль), хлорэтанола (0,65 г, 8 ммоль) и карбоната калия (2,24 г, 16 ммоль) кипятили с обратным холодильником в 50 мл ацетона в течение 8 ч. Затем карбонат калия отфильтровывали, испаряли растворитель и полученную маслообразную массу разделяли на колонке (элюент – гексан:ДХМ=1:1). Выход: 85 %. Бело-желтые кристаллы, T_{пл} = 96–97 °С. Светится бирюзовым цветом в ультрафиолетовом свете. Спектры ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 3,87 (т, 2H, OCH₂, J=6,3), 4,74 (кв, 2H, CH₂Cl), 7,19 (м, 2H, тиофен), 7,68 (м, 2H, тиофен), 8,20 (м, 2H, тиофен). Масс-спектр, m/z (100 %): M⁺=274,9 (5,509).

4,4',5'-триметилтио-5'-{2-[4,6-ди(2-тиенил)-1,3,5-триазино]-2-оксиптил-2-тио}-тетрагидрофульвален. К предварительно деаэрированному в течение 15 мин аргоном раствору 0,26 г (0,00082 моль) тетрагидрофульвалена **3** в сухом диметилформамиде (10 мл) прикапывали раствор 0,14 г (0,00082 моль) CsOH·H₂O в минимальном количестве метанола (~2 мл). Полученную реакционную массу перемешивали 30 минут при температуре 35–40 °С. Происходило образование промежуточного тиолата затем засыпали 0,26 г (0,00082 моль) 2,5-дителилтриазина и перемешивали при небольшом нагревании (35–40 °С) до исчезновения малиново-красной окраски промежуточной соли (2–3 ч). Реакционную массу частично испаряли при комнатной температуре. В результате в осадок, выпали кристаллы красного цвета. Их отфильтровывали и 3 раза промывали гексаном. T_{пл} = 135–136 °С Выход: 43 %. Спектры ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2,38 (с, 3H, SCH₃), 2,42 (с, 6H, SCH₃), 3,25 (тр, 2H, SCH₂, J=7,5), 4,73 (тр, 2H, OCH₂, J=6,9), 7,18 (м, 2H, тиофен), 7,61 (м, 2H, тиофен), 8,20 (м, 2H, тиофен).

Библиографический список

1. Light-emitting devices based on pyridine-containing polymers / Y.Z. Wang, D.D. Gebler, D.K. Fu, T.M. Swager, A.G. Macdiarmid, A.J. Epstein // Synth. Met. – 1997. – Vol. 85. – P. 1179–1182.
2. Mikroyannidis J.A., Kazantzis A.V. Enhancement of Color Purity in Blue Light Emitting Poly(fluorene)s and Poly(p-phenylene)s with 2,6-Distyrylpyridine Kinked Segments along the Backbone // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2005. – Vol. 43. – P. 4486–4495.
3. Muruyama T., Kubota K., Yamamoto T. Strong dichroism of π-conjugated poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl) and poly(pyridine-5,2-diylthiophene-2,5-diyl) in stretched poly(vinyl alcohol) film // Chem. Lett. – 1992. – P. 1827–1830.
4. Polythiophene Derivative with Phenothiazine-Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Application in Field-Effect Transistors / Y. Zou, W. Wu, G. Sang, Y. Yang, Y. Liu, Y. Li // Macromolecules. – 2007. – Vol. 40. – P. 7231–7237.
5. Preparation and properties of poly(methylpyridine-2,5-diyls) / T. Maruyama, Zh. Zhou, K. Kubota, T. Yamamoto // Chem. Lett. – 1992. – P. 643–646.
6. Random π-conjugated copolymers constituted of electron-donating thiophene units and electron-accepting pyridine units / T. Yamamoto, M. Shimura, K. Osakada, K. Kubota // Chem. Lett. – 1992. – P. 1003–1004.

7. Saturated and Efficient Red Light-Emitting Fluorene-Based Alternating Polymers Containing Phenothiazine Derivatives / *N.S. Cho, J.-H. Park, S.-K. Lee, J. Lee, H.-K. Shim* // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39. – P. 177–183.
8. *Tang C.W., VanSlyke S.A.* Organic electroluminescent diodes // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – Vol. 51. – P. 913–916.
9. *Tang C.W., VanSlyke S.A., Chen C.H.* Electroluminescence of doped organic films // *J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 65. – P. 3610–3612.
10. π -Conjugated Poly(pyridine-2,5-diyl), Poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl), and Their Alkyl Derivatives. Preparation, Linear Structure, Function as a Ligand to Form Their Transition Metal Complexes, Catalytic Reactions, n-Type Electrically Conducting Properties, Optical Properties, and Alignment on Substrates / *T. Yamamoto, T. Maruyama, Z. Zhuo, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum, T. Ikeda, S. Sasaki, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Kubota* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116. – P. 4832–4845.

**CREATION OF NEW MATERIALS FOR MOLECULAR ELECTRONICS –
ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES, FIELD TRANSISTORS, SOLAR CELLS
AND ELECTROCHROMIC DEVICES**

E.V. Shklyayeva, E.A. Sosnin, E.A. Ignatenko, V.A. Romanova,
I.V. Osorgina, D.G. Selivanova, G.G. Abashev

A large-scale set of new V-shaped conjugated monomers with an electron-deficient pyrimidine ring as a central core, conjugated with electron-donating fragments: 2-thienyl, 3-thienyl, pyrrol-1-yl, 2,5-di(2-thienyl)pyrrol-1-yl, carbazol-9-yl, carbazol-3(6)-yl, phenothiazin-2-yl, phenyl, etc., was prepared. Some new conjugated systems embedding different hydroquinolines into the conjugation chain were elaborated and synthesized. New π -donors of tetrathiafulvalene class incorporating either only electron-donating chemically and electrochemically polymerizable fragments such as 2,5-di(2-thienyl)pyrrol-1-yl, or electron-donating and electron-deficient fragments simultaneously, for example such as 4,6-di(2-thienyl)-1,3,5-triazine or 4,6-di(p-tolyl)-1,3,5-triazine, were prepared as well.

The structures of some newly synthesized heterocycles were confirmed by X-Ray analysis. Electrochemical behaviour of all the prepared compounds was studied using cyclic voltammetry method. There were films of polymers on the surface of ITO (Pt) electrode obtained. Some of the synthesized substituted pyrimidines were chemically polymerized. Using data of optical spectra and data of cyclic voltammetry measurements we calculated HOMO and LUMO levels and the band gaps of the prepared polymer films. UV-vis absorption and fluorescence spectroscopy of all compounds was measured and studied.

Keywords: organic conductors, thiophene, carbazole, fluorene, pyrrole, tetrathiafulvalene, ion-radical salts, conducting polymers, electrochemical synthesis.

Сведения об авторах

Шкляева Елена Викторовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета (ЕНИ ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: gabashev@psu.ru

Соснин Евгений Анатольевич, аспирант, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: gabashev@psu.ru

Игнатенко Евгений Анатольевич, аспирант, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: gabashev@psu.ru

Романова Валентина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ЕНИ ПГНИУ; e-mail: romanova@newmail.ru

Осоргина Ирина Викторовна, научный сотрудник, ЕНИ ПГНИУ; e-mail: osorgina@psu.ru

Селиванова Дарья Геннадьевна, студентка, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: gabashev@psu.ru

Абашев Георгий Георгиевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: gabashev@psu.ru

Материал поступил в редакцию 24.06.2013 г.

ОСОБЕННОСТИ РЕКОМБИНАЦИЙ И МУТАЦИЙ ВОЗБУДИТЕЛЕЙ НОЗОКОМИАЛЬНЫХ ИНФЕКЦИЙ В МНОГОПРОФИЛЬНЫХ СТАЦИОНАРАХ*



А.П. Соломенный,
Институт экологии и генетики
микроорганизмов УрО РАН



Н.А. Зубарева,
Пермская государственная
медицинская академия
им. ак. Е.А. Вагнера

Обоснована необходимость углубленных исследований интегров – генетических элементов множественной лекарственной устойчивости возбудителей госпитальной инфекции (на примере многопрофильных стационаров г. Перми и Санкт-Петербурга). Показано, что у бактерии *Acinetobacter baumannii* преобладают клинические изоляты, несущие в геноме интегроны 1-го класса, доля которых составила 77 % от 72 проспективно выделенных культур. Пермский карбапенем-устойчивый штамм 60 эпидемического типа II выбран в качестве объекта для полногеномного секвенирования.

Разработаны методические подходы в виде дуплексной полимеразной цепной реакции (ПЦР) для генотипической «сортировки» интегрон-позитивных штаммов, а также ПЦР для одновременного определения интегров и гена металло-бета-лактамазы NDM, характеризующей бактерии с практически абсолютной лекарственной устойчивостью.

Ключевые слова: *госпитальные инфекции, стационары детской сети, стационары взрослой сети, возбудители, множественная лекарственная устойчивость, мобильные генетические элементы, интегроны, металло-бета-лактамаза NDM.*

Изучение адаптивного потенциала, выяснение роли отдельных процессов приспособляемости микроорганизмов является одной из важнейших фундаментальных проблем современной биологии. Возникает необходимость исследования молекулярной природы лекарственной устойчи-

вости возбудителей жизнеугрожающих госпитальных инфекций. При этом список валидных методов исследования нуждается в существенном расширении.

Госпитальные инфекции (ГИ) – важнейшая проблема здравоохранения во всем мире. В России и других странах

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ-Урал № 10-04-96023 на 2010–2012 гг.).

частота возникновения случаев ГИ является одним из индикаторов качества оказания медицинской помощи. Когорта пациентов, подверженных ГИ, оценочно достигает 2,0–2,5 млн человек в год (1,5 % населения страны). Отмечены изменения в этиологической структуре ГИ, связанные с увеличением в многопрофильных стационарах удельного веса осложнений, вызванных поли- и суперрезистентными микроорганизмами. Результаты клинических исследований доказали, что в этих случаях назначение неадекватной антимикробной терапии приводит к достоверному повышению смертности пациентов в 1,5–3 раза, особенно в очагах эпидемических вспышек.

В отличие от эпидемической ситуации прошлых лет, против современных возбудителей инфекции из всего арсенала средств антимикробной химиотерапии лишь одна или две (в лучшем случае) формулы остаются активными. Молекулярно-генетический анализ показал наличие концентрации генов лекарственной устойчивости в определенных хромосомных и плазмидных локусах, где с высокой частотой происходят генетические рекомбинации. Интегрированные гены лекарственной устойчивости были выявлены среди большого списка бактериальных штаммов.

Энтеробактерии и неферментирующие грамотрицательные бактерии (НГОБ) являются одними из наиболее распространенных возбудителей ГИ в различных регионах мира [11]. Среди НГОБ наибольшее клиническое значение имеют синегнойная палочка и представители рода *Acinetobacter*, прежде всего, *Acinetobacter baumannii*. В течение последних десятилетий повсеместно наблюдается неуклонный рост устойчивости этих микроорганизмов к антибактериальным препаратам [7–9]. Применение антибиотиков при отсутствии качественного микробиологического мониторинга и адекватного инфекционного контроля представляется одним из факторов риска формирования лекарственной устойчивости, что наиболее отчетливо прослеживается для бета-лакта-

ных антибиотиков, которые широко используются при лечении инфекционно-воспалительных заболеваний в различных областях медицины, в том числе в хирургии и интенсивной терапии [4, 12]. Одной из негативных тенденций в плане этиологической структуры ГИ является появление поли- и панрезистентных микроорганизмов с отчетливой тенденцией как к увеличению частоты, так и расширению географических регионов, где выявляют данные возбудители [3].

Частота встречаемости *A. baumannii* среди других грамотрицательных возбудителей в различных регионах существенно отличается. В Российской Федерации данный возбудитель занимает третье место после *Pseudomonas aeruginosa* и *Klebsiella pneumoniae*, а в ряде городов является ведущим грамотрицательным возбудителем [6]. Выявленные случаи инфекций, вызванных ОХА-23-продуцирующими и ОХА-23-продуцирующими штаммами *Acinetobacter* spp., в различных регионах России следует рассматривать как фактор прогнозирования резистентности к карбапенемам [5]. Растущая устойчивость обуславливает сложности с назначением адекватной эмпирической антибактериальной терапии у наиболее тяжелого контингента больных и влияет на уровень летальности. Учитывая различия в фенотипах резистентности в различных стационарах, выбор препарата при подозрении на ГИ должен осуществляться исключительно на основании локальных данных [2].

Экспериментальные исследования. В 2010–2012 гг. впервые в сравнительном аспекте исследовали разнообразие интегрон-специфичных фрагментов условных патогенов *Acinetobacter baumannii* и *Klebsiella oxytoca* в многопрофильных стационарах по оказанию высокотехнологичных видов медицинской помощи. Показано, что в структуре госпитальных возбудителей вида *A. baumannii* в крупных многопрофильных медицинских стационарах г. Перми преобладают лекарственно-устойчивые (в т.ч. карбапенем-ре-

зистентные) изоляты, несущие в геноме интегроны 1-го класса, в основном при отсутствии гена *sull*. Доля таких изолятов в совокупности составила 77 % (исследованы 72 проспективно выделенные культуры).

Проведено проспективное исследование и среди локальной популяции условного патогена *K. oxytoca*, известного как инфекционный агент в стационарах детской сети. Всего обследовано 36 позитивных пациентов (из них 20 – дети от 0 до 8 лет). Выявлена селекция возбудителя в направлении множественной лекарственной устойчивости в госпитальной среде, что подтверждается выделением чувствительных изолятов лишь от амбулаторных больных. Среди госпитальных штаммов клебсиелл впервые в регионе исследования выявлены продуценты бета-лактамаз расширенного спектра действия (БЛРС). Выяснилось, однако, что ни один из изолятов в отделении новорожденных не содержит интегрон-подобных генетических структур.

Напротив, у пациента отделения сердечно-сосудистой хирургии в апреле 2011 года выделен полирезистентный БЛРС-продуцент *K. oxytoca* с интегроном 1-го класса состава *int11-dfr17-aadA5-qacEdelta1-sull*. Тандемный набор генных каскад *dfr17-aadA5* на 99 % гомологичен (по нуклеотидной последовательности) с интегронами стафилококков *Staphylococcus hominis* и *S. epidermidis*. *In vitro* в отношении интегрон-позитивного штамма были активны только карбапенемы имипенем и меропенем, а также офлоксацин. Следует заметить, что ген или гены, кодирующие БЛРС, в исследуемом случае не рекомбинированы в интегрон и, соответственно, не могут быть мобилизованы им для горизонтального переноса.

Выяснено, что определенные каскады в интегронах (в т.ч. кодирующая устойчивость к триметоприму *dfr*) чаще обнаруживаются в первом положении переменного сегмента (в направлении от 5' к 3') и находятся под контролем слабого промотора, что в рамках общепринятой

концепции отражает их недавнюю эволюционную историю. Однако более сильные типы промотора априори необходимы для экспрессии тандемного набора (из двух и более) генных каскад. Нами выявлено, что в ряде интегронов, в том числе состава *AacA7-BlaVim2-DfrB5-AacA5* (где каскад *Vim-2* кодирует металло-бета-лактамазу/карбапенемазу типа Verona), происходят мутации *de novo* с образованием двух видов гибридного промотора, что выражается в росте МПК карбапенемов до 64 мкг/мл.

Представлено доказательство мутирования генной каскады *ges* (кодирует оксациллиназу широкого спектра с активностью в отношении карбапенемов) в составе комплексного интегрона 1-го класса в направлении повышения активности от варианта GES-12 (в России) к варианту GES-14 (в Европе). Фенотипически это находит выражение в виде роста МПК имипенема от 8 мкг/мл до 32 мкг/мл (рис. 1). Распространение подобного интегрона горизонтальным генетическим переносом может привести к резкому росту лекарственной устойчивости в пределах госпитальной популяции. В итоге весьма вероятно (в случае неконтролируемого назначения и отсутствия системного мониторинга за устойчивыми штаммами) потеря клинической эффективности карбапенемов в самое ближайшее время.

К счастью для клиницистов, на сегодняшний момент ген металло-бета-лактамазы NDM не рекомбинирован в геномный интегрон (состав переменного сегмента которого *dfrA12-gcuF-aadA2*). Однако подобный интегрон ранее был найден на плазмиде штамма *K. pneumoniae* pJE137 и первичная структура плазмиды на 90 % идентична таковой у плазмиды p271A, содержащей ген *NDM-1* у *Escherichia coli* [10]. Известно, что против бактерий-носителей гена *NDM* практически отсутствует резерв антибиотиков и для определенной когорты (дети раннего возраста, тяжелые послеоперационные больные) летальный исход инфицированных пациентов чрезвычайно вероятен.

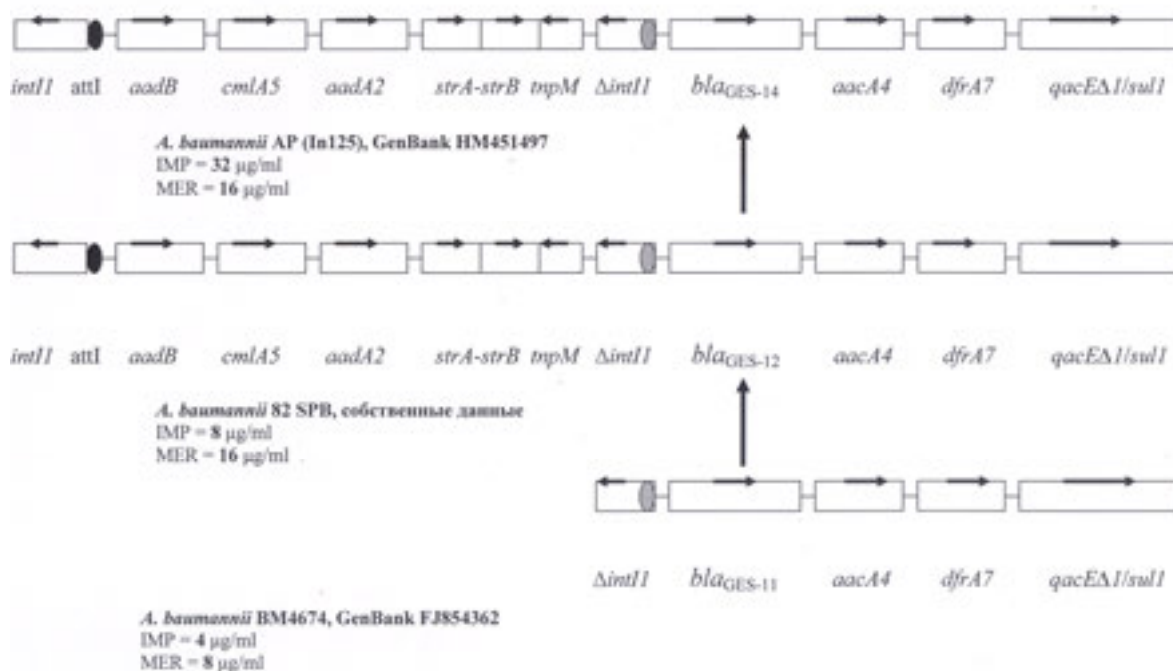


Рис. 1. Интегрон-ассоциированный ген *bla*_{GES} и МПК карбапенемов в отношении штаммов-хозяев

Разработанные в ходе выполнения проекта методические подходы в виде дуплексной ПЦР для определения наличия и типа интегрона 1-го класса (рис. 2) и ПЦР для одновременной детекции наличия интегрона и карбапенемазы типа NDM (рис. 3) позволяют выполнить анализ в течение одного рабочего дня (и соответственно вовремя распознать генотип жизнеугрожающего патогена), причем используя неградиентный термоциклер. Поскольку главная цель молекулярно-генетического анализа госпитальных штаммов – определить мероприятия, позволяющие снизить показатель заболеваемости и смертности в случае госпитальной инфекции, полученные результаты могут быть использованы в рамках технологии снижения потерь от социально значимых заболеваний (Критическая технология Российской Федерации).

Впервые в России при выполнении проекта доказано инфицирование пациента пермского стационара лекарственно-устойчивым штаммом *A. baumannii* глобальной эпидемической линии II (результат совместной работы с сотрудниками СЗГМУ им. И.И. Мечникова, Санкт-Пе-

тербург) [1]. Ближайший генетический «родственник» пермского штамма 60 – штамм ACICU, выделенный в 2005 году в госпитале «San Giovanni – Addolorata» (Рим, Италия). Карбапенем-устойчивый штамм выбран в качестве объекта для первого в отечественной практике полногеномного секвенирования бактерии рода *Acinetobacter* – возбудителя инфекции на территории нашей страны.

Предварительно выяснено, что элементы, определяющие лекарственную устойчивость штамма *A. baumannii* 60, филогенетически близки как возбудителям, выделенным в азиатско-тихоокеанском регионе, так и европейским штаммам. Похоже, наш регион действительно оккупается своеобразным «эпидемическим мостом», связующим Европу и Азию. Кроме того, у пермского госпитального штамма представлены гены, аннотированные только для непатогенных алканотрофных видов (например, *A. oleivorans*). Нам представляется, что проблема эволюции алканотрофных микроорганизмов к патогенному генотипу на сегодняшний момент требует гораздо более серьезного внимания.

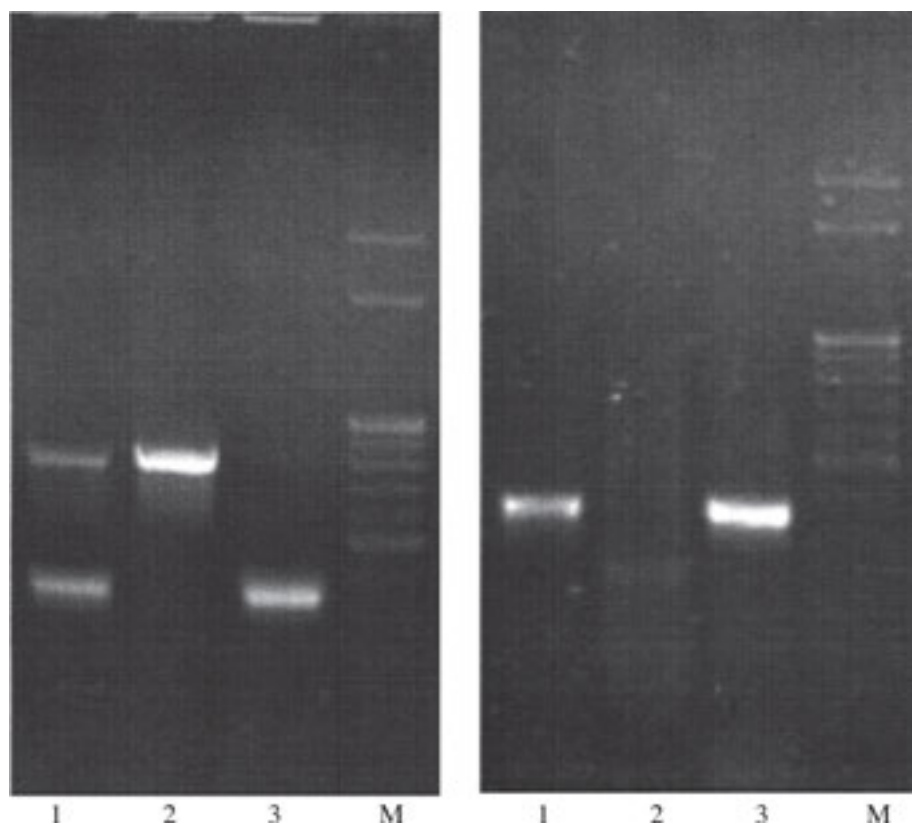


Рис. 2. ПЦР-амплификация интегронов 1-го класса в геноме *A. baumannii*: слева – интегрон *sul*-типа, справа – *sul*-негативный интегрон. Позиции: 1 – результат дуплексной ПЦР; 2 – ген *sul1* в отдельной ПЦР; 3 – ген *intI1* в отдельной ПЦР. М – маркер молекулярной массы 100–3000 пар нуклеотидов

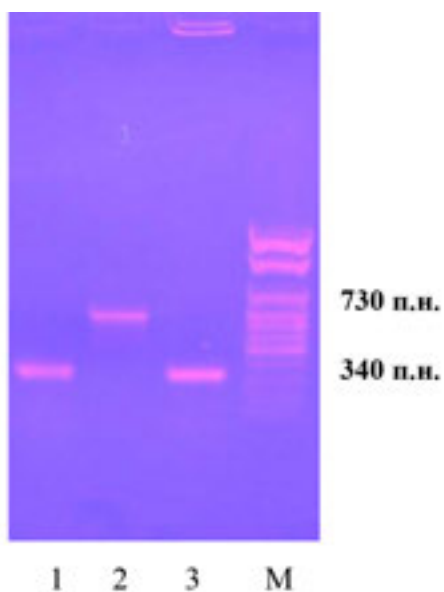


Рис. 3. Результат амплификации последовательности гена *NDM-1* (2) и гена интегразы *intI1* (3) на матрице геномной ДНК штамма *Klebsiella sp. VMA728*. М – маркер молекулярной массы (100 п.н.), 1 – позитивный контроль на ген *intI1*

В итоге, среди 3 498 кодирующих последовательностей, выявленных в геноме пермского штамма *A. baumannii*, в числе факторов вирулентности можно аннотировать 79 открытых рамок считывания (ORF). Из них девять ORF кодируют пептиды с антибактериальной активностью, а четырнадцать – конечные продукты, детерминирующие инвазивные свойства бактерии-хозяина. Резистентность к соединениям с антимикробной активностью (ионы тяжелых металлов, антибиотики и т.п.) определяется 56 кодирующими последовательностями, в том числе интегроном 1-го класса.

Таким образом, основным итогом работы следует считать установленный факт, что интегроны в виде устойчивых элементов генома могут отличать именно лекарственно-устойчивые эпидемические штаммы.

Выводы. Усовершенствование молекулярных методов исследований возбуди-

телей инфекции Международное общество по изучению инфекционных болезней (ISID) считает одной из важнейших задач современной медицинской науки. Так, в официальном документе ISID отмечено, что «...в то время как возникают мутации в направлении патогенности, методология выявления, профилактики, контроля и лечения также продолжает развиваться. Новые подходы к использованию интеллектуального анализа данных, новые быстрые лабораторные методы диагностики, оценки рисков и ответа на вспышки инфекций должны выглядеть инновационными...» (авторизованный перевод с англ.). Объединение практических усилий клиницистов и медицинских бактериологов с исследованиями академических микробиологов и молекулярных генетиков – подход, который за рубежом считается совершенно естественным.

Работы по молекулярно-генетическому исследованию бактерий родов *Acinetobacter* и *Klebsiella* в связи с ростом случаев выделения в стационарах супер- и панрезистентных штаммов позволяют сформулировать вывод о пригодности признака интегрон-носительства для описания современного возбудителя госпитальной инфекции.

Удается и частично обосновать положение о «двойном характере мобильно-

сти» генов устойчивости к современным антимикробным препаратам, а именно первоначальной ассоциации с небольшими мобильными элементами генома и последующим распространением среди возбудителей посредством больших «островов резистентности» или плазмид. В практическом плане молекулярно-генетические методы, разработанные в ходе выполнения проекта, способны обеспечить клинично-диагностические лаборатории стационаров набором экспресс-методов выявления возбудителей жизнеугрожающих инфекций.

На сайте Института экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН размещена разработанная нами Web-страница, посвященная проблеме интегронов (адрес: <http://www.iegм.ru/lab/aqua/napr/integron.html>). Данный материал в рейтинге релевантного поиска по ключевому слову «интегрон» на портале mail.ru занимает места в первой десятке (по состоянию на 10.06.2013).

Благодарим сотрудников ИЭГМ УрО РАН К.Н. Смарцалова и В.В. Галямину, а также врачей-бактериологов М.И. Еремееву и О.Е. Ямлиханову за участие в экспериментальной работе. Особая благодарность к.м.н. А.Е. Гончарову (СЗГМУ им. Мечникова, Санкт-Петербург) за ценную информацию по молекулярной эпидемиологии ацинетобактера.

Библиографический список

1. Генотипический анализ карбапенем-устойчивого штамма *Acinetobacter baumannii* / А.Е. Гончаров, М.И. Еремеева, Н.А. Зубарева, А.П. Соломенный // Пермский медицинский журнал. – 2011. – № 6. – С. 95–99.
2. Горбич Ю.Л., Карпов И.А. Значение адекватной эмпирической антибактериальной терапии при нозокомиальных инфекциях, вызванных *Acinetobacter baumannii* // Клини. микробиол. антимикроб. химиотер. – 2012. – Т. 14. – № 1. – С. 67–73.
3. Иванов Д.В., Крапивина И.В., Галева Е.В. Нозокомиальные инфекции: эпидемиология, патогенез, этиология, антибактериальная терапия и профилактика // Антибиотики и химиотерапия. – 2005. – Т. 50. – № 12. – С. 19–28.
4. Козлов Р.С. Селекция резистентности микроорганизмов при использовании антимикробных препаратов: концепция «параллельного ущерба» // Клини. микробиол. антимикроб. химиотер. – 2010. – Т. 14. – № 1. – С. 284–294.
5. Мартинович А.А. Динамика антибиотикорезистентности и эпидемиология инфекций, вызванных *Acinetobacter* spp., в России // Клини. микробиол. антимикроб. химиотер. – 2010. – Т. 12. – № 2. – С. 96–105.
6. Фаращук А.Н. Оптимизация антибиотикотерапии нозокомиальных инфекций, вызванных *Acinetobacter baumannii*, в отделениях реанимации и интенсивной терапии России: автореф. дис. канд. мед. наук. – Смоленск, 2008. – 22 с.

7. *Andrasevic A.T., Dowzicky M.J.* In vitro activity of tigecycline and comparators against Gram-negative pathogens isolated from blood in Europe (2004–2009) // *Int. J. Antimicrob. Agents.* – 2012. – Vol. 39. – № 2. – P. 115–23.
8. *Asencio M.A., Carranza R., Huertas M.* Resistencia a antimicrobianos de los microorganismos mas frecuetemente aislados en el Hospital General La Mancha Centro entre junio de 2009 y mayo de 2010 // *Rev. Esp. Quimioter.* – 2012. – № 25(3). – P. 183–188.
9. *Edelstein M.V., Stratchunski L.S., ROSNET study group.* Trends in the prevalence and susceptibility of ESBL-producing Enterobacteriaceae to various antimicrobial agents in Russian ICUs // *Clin. Microbiol. Antimicrob. Chemother.* – 2005. – № 7(4). – P. 342–346.
10. *Partridge S.R., Paulsen I.T., Iredell J.R.* pJIE137 carrying *bla*_{CTX-M-62} is closely related to p271A carrying *bla*_{NDM-1} // *Antimicrob. Agents. Chemother.* – 2012. – Vol. 56. –P. 2166–2168.
11. *Pendleton J.N., Gorman S.P., Gilmore B.F.* Clinical relevance of the ESKAPE pathogens // *Expert Rev. Anti Infect Ther.* – 2013. – № 11(3). – P. 297–308.
12. Recent trends in resistance to cell envelope-active antibacterial agents among key bacterial pathogens / *R.N. Master, J. Deane, C. Opiela, D.F. Sahn* // *Ann. NY Acad. Sci.* – 2013. – № 1277. – P. 1–7.

SPECIAL FEATURES OF RECOMBINATIONS AND MUTATIONS OF THE NOSOCOMIAL PATHOGENS IN GENERAL HOSPITALS

A.P. Solomennyi, N.A. Zubareva

For the purpose of improving the molecular methods of revealing and monitoring the bacterial pathogens of nosocomial infections the paper substantiates the necessity of in-depth studies of integrons – genetic elements of multi-drug resistance (by the example of large teaching hospitals of Perm and St.-Petersburg). It is demonstrated that in Perm the integron-positive isolates carrying class 1 integrons are prevailing in the structure of *Acinetobacter baumannii*. In total, during the reporting period (2010–2012) the proportion of these isolates comprised 77 % (72 prospective isolates were analyzed). Perm carbapenem-resistant strain 60 (global epidemic type II) was chosen as the object for the first (in national practice) sequencing of complete genome of the pathogenic *Acinetobacter*.

A method of genotypic «sorting» of hospital strains using duplex PCR is suggested for practical application on the basis of clinical laboratories of hospitals providing high-technology medical care. In addition, optimal PCR mode has been selected to determine the gene of unique metallo-beta-lactamase NDM (New Delhi) and concurrently the integron-specific sequences in the super-resistant strains.

Keywords: nosocomial infection, children hospitals, teaching hospitals, pathogens, multi-drug resistance, mobile genetic elements, integrons, metallo-beta-lactamase NDM.

Сведения об авторах

Соломенный Александр Петрович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории водной микробиологии, Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН (ИЭГМ УрО РАН), 614081, г. Пермь, ул. Голева, 13; e-mail: solomen@iegm.ru

Зубарева Надежда Анатольевна, доктор медицинских наук, профессор кафедры общей хирургии, Пермская государственная медицинская академия им. ак. Е.А. Вагнера, 614000, г. Пермь, ул. Петропавловская, 26; e-mail: nzubareva07@mail.ru

Материал поступил в редакцию 27.06.2013 г.

ОСОБЕННОСТИ СТАНОВЛЕНИЯ ИММУННОЙ СИСТЕМЫ У ДЕТЕЙ С ВРОЖДЕННЫМ ПОРОКОМ СЕРДЦА*

В.А. Четвертных, *Пермская государственная медицинская академия им. ак. Е.А. Вагнера*
 Н.П. Логинова, *Пермская государственная медицинская академия им. ак. Е.А. Вагнера*
 Д.Ю. Шилов, *Пермская государственная медицинская академия им. ак. Е.А. Вагнера*
 А.П. Годовалов, *Пермская государственная медицинская академия им. ак. Е.А. Вагнера*
 О.В. Лебединская, *Пермская государственная медицинская академия им. ак. Е.А. Вагнера*
 Е.В. Сайдакова, *Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН*

Проведен комплексный динамический анализ основных компонентов иммунной системы у детей с врожденными пороками сердца (ВПС) разной степени сложности с использованием современных иммунологических, иммунохимических, гистологических, гистохимических, цитохимических и электронно-микроскопических методов исследований. Установлено, что у детей с ВПС к моменту рождения имеется значительная функциональная незрелость первичного органа иммунитета – тимуса, особенно при сложных пороках сердца. Данный факт отражается на пролиферации и дифференцировке тимоцитов как *in vivo*, так и *in vitro*. Вследствие этого уже с рождения в крови больных детей снижен уровень наивных Т-лимфоцитов. После перенесенной тимэктомии в течение 3 лет растет апоптоз циркулирующих лимфоцитов (CD4⁺, CD8⁺), снижаются и фагоцитарные свойства клеток врожденного иммунитета. Полученные результаты отражают несостоятельность системы иммунитета у детей с врожденными пороками сердца.

Ключевые слова: *врожденный порок сердца, дети, тимус, иммунитет.*

Врожденные пороки сердца (ВПС) являются одной из самых распространенных аномалий у детей. Частота ВПС составляет до 30 % от всех пороков развития [1, 2, 6, 10]. По результатам официальных статистических данных, ежегодно в России регистрируется более 20 тыс. случаев врожденных пороков сердца разной степени сложности у детей, из них 75 % нуждаются в оперативной коррекции порока. Дети с ВПС подвержены раз-

личным заболеваниям вследствие имеющегося у них иммунного дисбаланса [3, 7, 11, 14]. Как правило, в послеоперационном периоде основная задача врача кардиолога и педиатра направлена на адаптацию сердечно-сосудистой системы ребенка. Оценка же иммунной системы этой категории больных в динамике не проводится.

Известно, что судьбу иммунной системы в детском возрасте определяет состоя-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-04-96023-р_урал_a).

ние первичного органа иммунитета – тимуса. Нарушение его структуры и функции при различных заболеваниях инфекционной и неинфекционной природы может являться причиной развития акцидентальной инволюции органа, определяя дефектное состояние иммунной системы в целом [4, 5, 8]. Нами были изучены особенности раннего постнатального состояния тканей тимуса у детей с врожденными пороками сердца. В послеоперационном периоде в динамике 3 лет определен иммунный статус данной категории детей.

Цель работы – изучить особенности морфофункционального состояния иммунной системы у детей с врожденными пороками сердца в до- и послеоперационном периодах их жизни.

Материалы и методы. Для осуществления поставленной задачи впервые был проведен комплексный динамический анализ основных компонентов иммунной системы с использованием современных иммунологических, иммунохимических, гистологических, гистохимических, цитохимических и ультрамикроскопических методов исследований.

Исследовано 70 образцов тимуса от детей в возрасте до 1 года. Тимэктомия проводилась в соответствии с существующей хирургической практикой Федерального краевого центра сердечно-сосудистой хирургии г. Перми. В зависимости от степени тяжести сердечного порока дети разделены на 2 группы: с сильными (синими) пороками (n=33) – тетрада Фалло, транспозиция магистральных сосудов, аномалия Эбштейна, и слабыми (белыми) пороками (n=38) – дефектами межжелудочковой и межпредсердной перегородок.

На до- и послеоперационном этапе у детей (n=75) обследована кровь. Сформировано 5 групп по 15 человек в каждой: 1-я – группа сравнения (здоровые дети); 2-я – кровь у детей с ВПС до тимэктомии (перед операцией); 3-я – кровь у детей через 1 год после тимэктомии; 4-я – кровь у детей через 2 года после тимэктомии; 5-я – кровь у детей через 3 года после тимэктомии.

Оценка морфофункционального состояния тимуса проводилась с помощью гистологических методов. Образцы материала фиксировали в 10 %-ном нейтральном формалине на фосфатном буфере (рН 7,2). Срезы окрашивали гематоксилином-эозином; на выявление соединительнотканых элементов – по ван Гизону; на тучные клетки – по Шубичу; ретикулярные волокна – по Футу.

Иммуногистохимическими методами состояние лимфоидных и нелимфоидных компонентов тимуса оценивали, используя моноклональные антитела: CD3, CD4, CD8, CD68, CD31-PECAM-1, CD34, Ki-67, Vcl-2, коллаген IV, виментин, PanCytokeratin (Pan-CK AbsAE1/AE3), цитокератин 5/14, цитокератин 8/18 (производство «Дасо», США). Визуализацию результатов проводили с использованием системы детекции «Ultra Vision ONE Detection System HRP Polymer». Инкубировали с хромогеном DAV Plus Substrate System. Срезы докрашивали гематоксилином Майера и заключали в БиоМаунт-среду. Для оценки качества реакции использовали стекла с позитивным контролем для каждого из антигенов (фирма «Labvision», США).

Для получения полутонких срезов кусочки тимуса размером 1–2 мм³ фиксировали в 10 % растворе глутарового альдегида и 1 % растворе OsO₄, дегидратировали в этиловом спирте возрастающей концентрации и заключали в аралдитовые смолы. Готовили полутонкие срезы толщиной 1 мкм, окрашивали толуидиновым синим.

Съемку препаратов проводили на морфометрической установке «Olympus» с последующим анализом полученных изображений в программе IMAG PRO+ (free version).

Функциональные свойства тимоцитов изучали путем оценки пролиферативной активности клеток (*in vitro*). В качестве Т-клеточного митогена использовали конканавалин А (КонА) (Concanavalin A from Canavalin ensiformis, Sigma, США) в концентрациях 40, 20, 10, 5 и 2,5 мкг/мл.

Бластогенез Т-лимфоцитов оценивали по включению метки НЗ-тимидин.

Для определения изменения пролиферативного ответа лимфоцитов в культуры вносили insulin-like growth factor-I (Sigma, США) в концентрациях 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} М, somatotropin (Sigma, США) в концентрациях 10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-10} М. Все исследования сопровождались постановкой контролей: 1) пробы без гормональных препаратов и митогенов; 2) пробы только с внесением митогенов.

Для оценки поликлональной тимусзависимой продукции цитокинов культивирование тимоцитов с КонА 5 мкг/мл осуществляли в аналогичных условиях в течение 72 ч. Исследование концентрации цитокинов в супернатантах культур проводили методом твердофазного иммуноферментного анализа с использованием коммерческих тест-систем согласно инструкции производителя («Интерферон гамма», Вектор-Бест, Новосибирск; «Интерлейкин 4», Вектор-Бест, Новосибирск; «Интерлейкин 10», Вектор-Бест, Новосибирск; «Интерлейкин 17», Вектор-Бест, Новосибирск).

Исследование ДНК проводили в цельной крови в объеме 1 мл с использованием набора реагентов «KR-012» фирмы «OMNIX» (Россия) согласно инструкции производителя. Общую концентрацию ДНК и степень ее контаминации белком определяли спектрофотометрически на длинах волн 260 и 280 нм (UVmini 1240 «Shimadzu», Япония). Расчет осуществляли на основе соответствующих коэффициентов экстинкции общепринятым методом [13].

С целью стандартизации метода получен калибровочный образец ДНК (концентрация 275 мкг/мл, соотношение показателей светопоглощения на длинах волн 260 и 280 нм – 1,91). Калибратор являлся смесью ДНК, полученной от 7 добровольных доноров разного пола в возрасте от 2 до 4 лет.

Для расчета количества TREC применяли математический метод $2^{-\Delta\Delta Ct}$ [12]. В качестве референса [9] использована ге-

номная последовательность β -актина (набор 401846 – β -actin control reagents, «Applied Biosystems», США). Амплификация целевого и референсного генов проводилась отдельно.

Реакцию осуществляли на термоциклере CFX-96 (Bio-Rad, США) по программе: 95 °C – 180 с (1 цикл); 61 °C – 20 с, 70 °C – 10 с, 95 °C – 15 с (50 циклов). Уровень флуоресценции измеряли при температуре 70 °C в каждом цикле амплификации.

Использовали прямой праймер TCR2: 5'-CACATCCCTTTCAACCATGCT; обратный праймер TCR2: 3'-GCCAGCTGCAGGGTTTAGG; флуоресцентный зонд TCR2: FAM-ACACCTCTGGTTTTTGTAAGGT GCCCACT-BHQ1.

Выделение мононуклеаров из периферической крови производили путем центрифугирования в градиенте плотности диаколла («Диа-М»). Выделенные клетки собирали, дважды отмывали средой RPMI-1640, подсчитывали в камере Горяева.

Спонтанный апоптоз лимфоцитов исследовали, используя набор «Annexin V-FITC/7-AAD» (IM3614, «Beckman Coulter Company», США), согласно инструкции производителя. Субпопуляционное разделение апоптотических клеток выполняли с помощью коммерческих антител к поверхностным антигенам CD4⁺ и CD8⁺, конъюгированных с фикоэритрином («Beckman Coulter Company», США). Протоочно-цитофлюориметрический анализ проводили на приборе FACSCalibur («Becton Dickinson», США) с использованием коммерческого пакета программ сбора и анализа данных CellQuestPro. Наличие спонтанного апоптоза лимфоцитов определяли путем вычитания из общего количества CD4⁺ (CD8⁺) клеток в гейте лимфоцитов числа 7-AAD⁺ CD4⁺ (CD8⁺) клеток и количества Annexin V- CD4⁺ (CD8⁺) клеток. Исследование фагоцитоза нейтрофилов и моноцитов проводили с использованием *S. aureus* штамма Cowan I. Обезвреженный формалином стафилококк

(«Пермское НПО «Биомед») трехкратно отмывали 0,15М NaCl, центрифугировали при 1500 g в течение 20 мин и окрашивали флюоресцеина изотиоцианатом (FITC; Sigma, США) по общепринятой методике. Концентрацию стафилококка определяли фотометрически при 600 нм относительно стандартов мутности. Поглощительную активность лейкоцитов изучали в цельной крови. Оценку поглощения FITC-меченого стафилококка проводили по общепринятой методике на проточном цитофлуориметре BD FACSCalibur (Becton Dickinson, США). По полученным результатам рассчитывали следующие показатели: 1) фагоцитарный индекс (ФИ) – процент клеток, поглотивших стафилококки; 2) фагоцитарное число (ФЧ) – отношение средней интенсивности флюоресценции одного поглотившего стафилококки фагоцита к средней интенсивности флюоресценции FITC-меченой бактериальной клетки; 3) интегральный показатель поглощения (ИПП) – число бактерий, поглощенных 100 нейтрофилами (ИПП=ФЧ×ФИ).

Полученные данные подвергали статистической обработке в программе Statistica 7.0.

Результаты. В норме тимус, как первичный орган иммуногенеза, создает оп-

тимальные условия для качественного созревания Т-лимфоцитов. У детей с ВПС установлено, что морфологические изменения в органе зависели от степени тяжести сердечного порока. При сложных пороках в органе имелись значительные расстройства кровообращения, сопровождающиеся расширением и переполнением сосудов кровью, с мелкоочаговыми кровоизлияниями в ткани, а также одиночно или расположенные группами тучные клетки. В этих местах был резко выражен отек стромы и соединительнотканых структур. В междольковой соединительной ткани избыточно развивалась жировая ткань, представленная крупными и мелкими скоплениями vimentin-позитивных адипоцитов. На полутонких срезах имелись признаки дистрофических изменений клеток стромы с нарушением их связи с лимфоцитами («зоны отчуждения»), что приводит к гнездовому опустошению коры долек (рис. 1).

На этом фоне активизировались клетки фибробластического дифферона с положительной экспрессией к CD34⁺ и виментину, характерных для прогениторных клеток мезенхимального происхождения и нередко сопровождающихся в таких участках активным неоваскулогенезом (рис. 2).

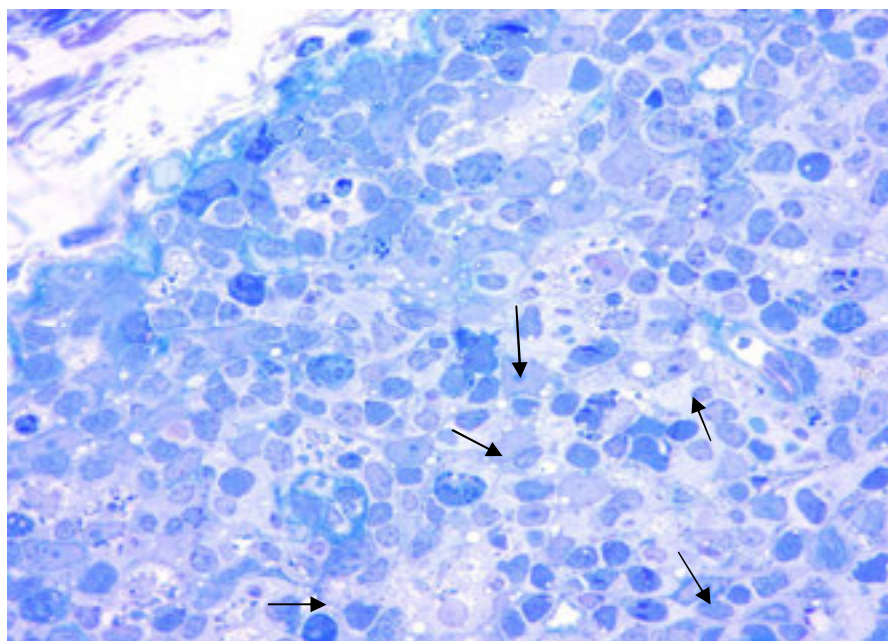


Рис. 1. Дистрофические изменения тимусных эпителиальных клеток в коре дольки. Полутонкий срез, окр. толуидиновым синим. ×900

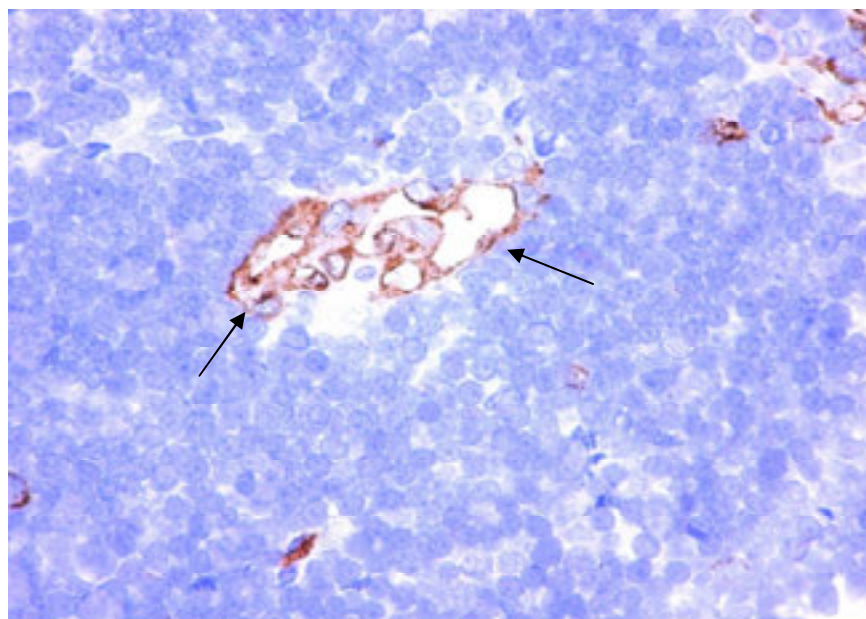


Рис. 2. Экспрессия CD34⁺ в клетках фибробластического дифферона. Неоваскулогенез. ×600

У детей со слабыми пороками в тимусе наблюдали аналогичные морфологические изменения, но выраженные в меньшей степени.

Структурные изменения тимуса проходили при параллельной устойчивости лимфоцитов к апоптозу, что влияло на их пролиферативные свойства. Подтверждением этому служила активность генов bcl-2 в клетках коркового вещества долек тимуса. У детей с сильными ВПС экспрессия bcl-2 в цитоплазме клеток увеличивалась по направлению от субкапсулярной к кортикомедуллярной зоне. В субкапсулярной зоне у них доля bcl-2-положительных лимфоцитов составляла 32,2±6,1 %, у детей со слабыми пороками – 41±3,8 %. В кортикальной части дольки в участках нахождения дубль-положительных лимфоцитов (CD4⁺ CD8⁺) экспрессия bcl-2 определялась в диффузно расположенных лимфоцитах и у детей с сильными пороками она была в 2 раза выше (18,6±2,9 %), чем у детей со слабыми пороками (9,8±3,0 %). От мозгового вещества в сторону коры (чего никогда не имеется в норме) формировались крупные скопления bcl-2 положительных лимфоцитов. При окрашивании срезов по Футу в кортикомедуллярной зоне наблюдали

нарушение структуры гематотимического барьера (рис. 3), что и способствовало миграции лимфоцитов из мозговой части дольки в корковое вещество.

Для верификации в тимусе стромального компонента использовали PanCK, включающий в себя широкий спектр цитокератинов, специфически реагирующих с нейтральными и кислыми кератинами эпителиальных клеток. В результате положительная экспрессия PanCK позволила идентифицировать весь эпителиальный компонент в тимусе. В корковом и мозговом веществе долек PanCK в эпителиальных клетках выявлялся с разной интенсивностью. Ярко накапливался в клетках, прилежащих к базальной мембране дольки тимуса. Клетки имели крупное светлое ядро, занимающее большую часть цитоплазмы. Отростки этих клеток формировали контакты друг с другом на всем протяжении базальной мембраны, формируя ровный непрерывный пласт, продолжающийся в междольковые прослойки. Экспрессия PanCK в субкапсулярной и в основной части коры дольки отличалась и зависела от степени выраженности сердечного порока. В субкапсулярной зоне при слабо выраженных сердечных пороках PanCK накапливался рав-

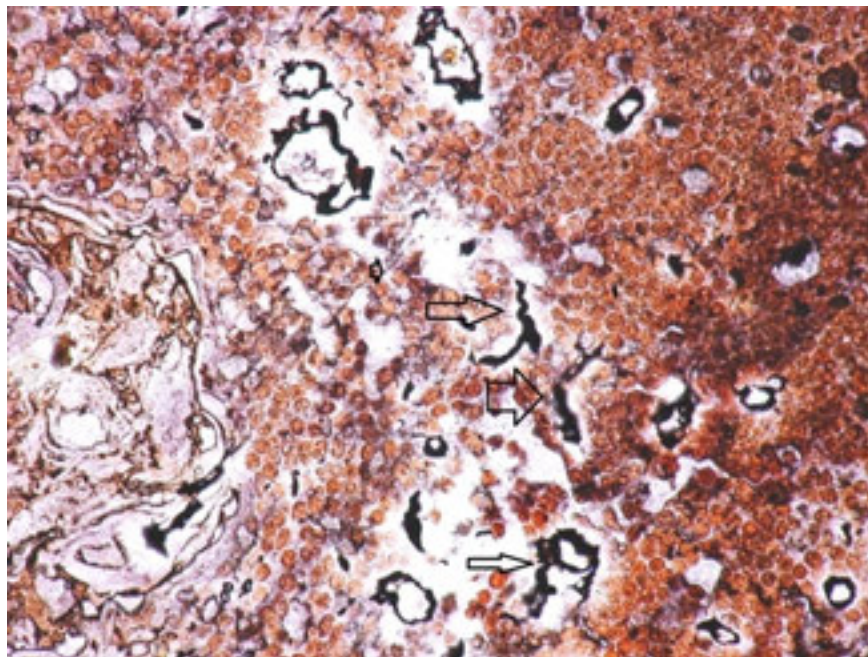


Рис. 3. Фрагменты сети ретикулярных волокон в кортикомедулярной зоне. Окр. по Футу. $\times 400$

номерно. В большинстве долек эпителиальные клетки, соединяясь отростками, формировали подобие сети (кластеры), контактируя с лимфоцитами на этапе их развития (рис. 4).

В пределах коркового вещества доля кластеров составила $44,66 \pm 2,29$ %. Кластеры состояли из $325,34 \pm 35,39$ объектов,

представленных тимусными эпителиальными клетками (ТЭК), экспрессирующими PanCK. В кортикальной зоне ТЭК не везде формировали кластеры. В части долек сеть местами была нарушена, клетки теряли контакт друг с другом, что приводило к формированию изолированных скоплений ТЭК ($52,33 \pm 4,08$ %). В полу-

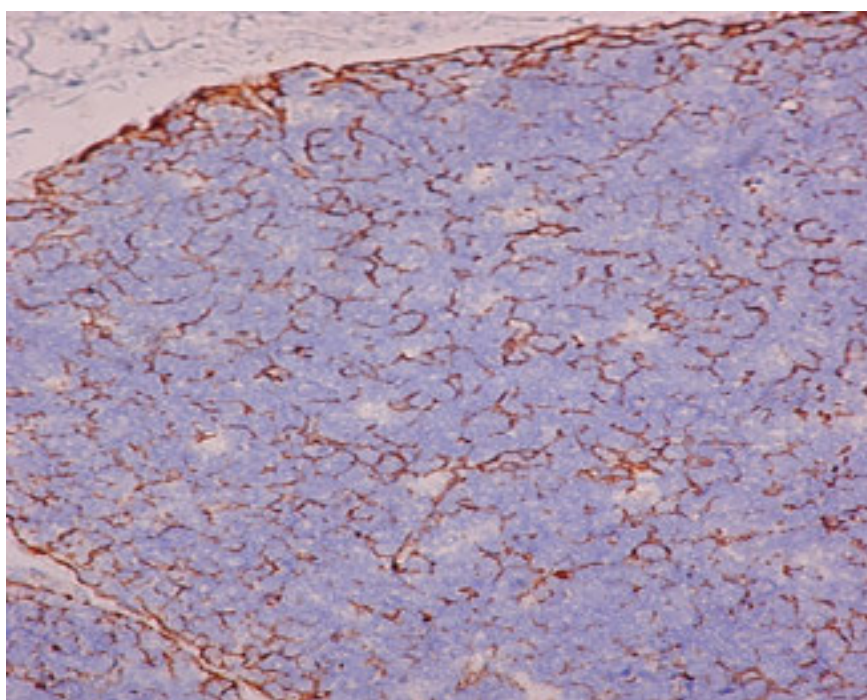


Рис. 4. Экспрессия PanCK в группе со слабыми пороками

тонких срезах эпителиальные клетки имели умеренные признаки дистрофических изменений, приводящие к потерям межклеточной связи и, как следствие, формированию зон клеточной дезорганизации. В глубокой коре, вблизи к кортикомедулярной границе, экспрессия PanCK вновь интенсивно регистрировалась в отростчатых клетках, формирующих несколько слоев эпителиального ретикулула.

При сложных сердечных пороках положительная экспрессия PanCK верифицировалась преимущественно на уровне базальной мембраны и субкапсулярной части коры дольки тимуса. В основной части коры дольки экспрессия PanCK была резко снижена, выявлялась эпизодически, фрагментарно или вообще отсутствовала (рис. 5).

Количество кластеров достоверно снижалось по отношению к группе детей со слабыми пороками, составило $22,00 \pm 2,25$ % ($p=0,001$). Кластеры были представлены меньшим количеством объектов – $195,81 \pm 18,35$ ($p=0,005$), но доля одиночно расположенных эпителиальных клеток была больше ($64,33 \pm 3,79$ %, $p=0,02$), чем в группе со слабым развитием пороков.

Состояние стромы влияло на процессы пролиферации и дифференцировки тимоцитов. В связи с этим проведена оцен-

ка их пролиферативной активности *in vivo* и *in vitro*.

При изучении пролиферативной способности клеток *in vivo* положительная экспрессия Ki-67 в срезах выявлялась в диффузно расположенных лимфоцитах в пределах всей дольки тимуса.

При сравнении двух групп детей доля тимоцитов, экспрессирующих Ki-67, статистически в обеих группах не отличалась и была равна $51,0 \pm 2,2$ % в 1-й группе и $52,2 \pm 3,1$ % – во второй. Однако доля клеток находящихся на стадии S-периода, во 2-й группе была выше, чем в 1-й, на $63,3 \pm 5,8$ %. На наш взгляд, это связано с задержкой этапов дифференцировки лимфоцитов из-за выраженного процесса деструкции эпителиальных клеток стромы. Действительно, на полутонких срезах выявлялись значительные признаки дистрофических изменений клеток стромы, что приводило к нарушениям их связи между собой и с лимфоцитами и гнезднему опустошению коркового вещества долек. В этих участках накапливались активные макрофаги с многочисленными вакуолями светлого или пенистого характера и фагоцитированным материалом. На уровне субкапсулярной части тимоциты теряют контакты прежде всего с эпителиаль-

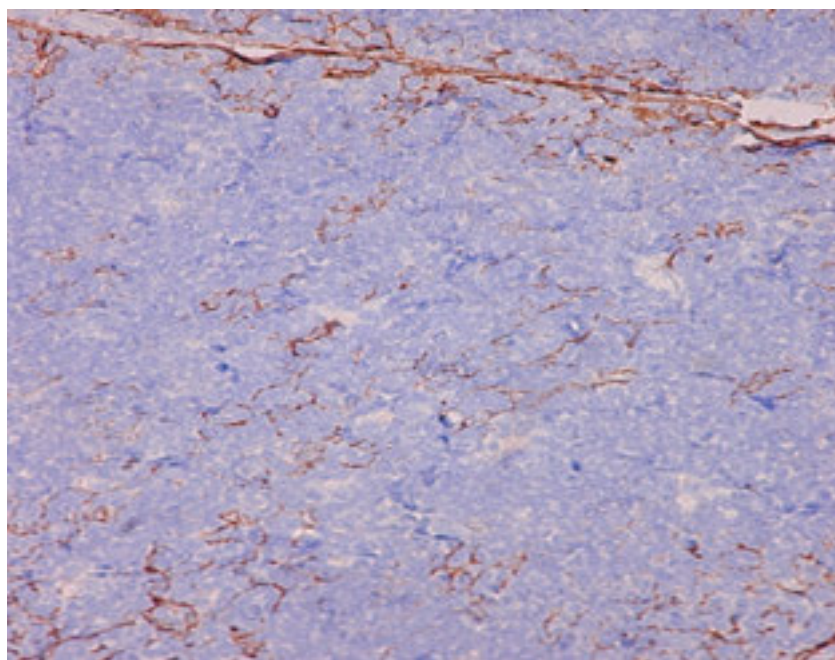


Рис. 5. Экспрессия PanCK в группе с сильными пороками

ными клетками, секретирующими IL-7.

Следовательно, деструкция и гибель ТЭК существенно влияют на пролиферацию лимфоцитов.

Влияние гормонов на пролиферацию тимоцитов *in vitro* выявило, что независимо от степени выраженности врожденного порока происходит снижение пролиферативных свойств тимоцитов (рис. 6, 7). Так, установлено, что под влиянием insulin-like growth factor-I (IGF) в концентрации 10^{-9} М в культурах с Кон А 40 и 20 мкг/мл пролиферация тимоцитов достоверно ($p=0,05$) снижалась по отношению к контрольной культуре. Действие somatotropine (STG) в концентрации 10^{-8} М в культурах с Кон А 40 мкг/мл также вызывало снижение пролиферации тимоцитов в сравнении с контрольной культурой ($p=0,05$).

Оценка поликлональной тимусзависимой продукции цитокинов в супернатантах культур тимоцитов выявила, что в культурах с IGF⁻⁷, IGF⁻⁹, STG⁻⁸, STG⁻⁹, STG⁻¹⁰ М идет стимуляция продукции γ -интерферона в группе белых пороков по парному *t*-критерию Стьюдента к контрольной культуре.

В группе синих пороков статистических изменений не выявлено.

В культурах с IGF⁻⁷, IGF⁻⁸, STG⁻⁸, STG⁻⁹, STG⁻¹⁰ М идет стимуляция продукции интерлейкина-4 в группе белых пороков. При синих пороках статистических изменений внутри группы не выявлено.

Установлено, что во всех группах концентрация интерлейкина-10 не изменяется.

В культурах с IGF⁻⁷, IGF⁻⁸, STG⁻⁸, STG⁻⁹, STG⁻¹⁰ М идет стимуляция продукции интерлейкина-17 в группе белых пороков по парному *t*-критерию Стьюдента к контрольной культуре. В группе синих пороков во всех концентрациях гормонов уровень продукции интерлейкина-17 также растет по отношению к контрольной культуре.

В результате наблюдается конкуренция между процессами пролиферации и дифференцировки, т.е. при снижении пролиферации тимоцитов следует процесс дифференцировки в эффекторные тимоциты. Как видно из данных, наблюдается процесс стимуляции дифференцировки в сторону Th2- и Th17-клеток, не опосредо-

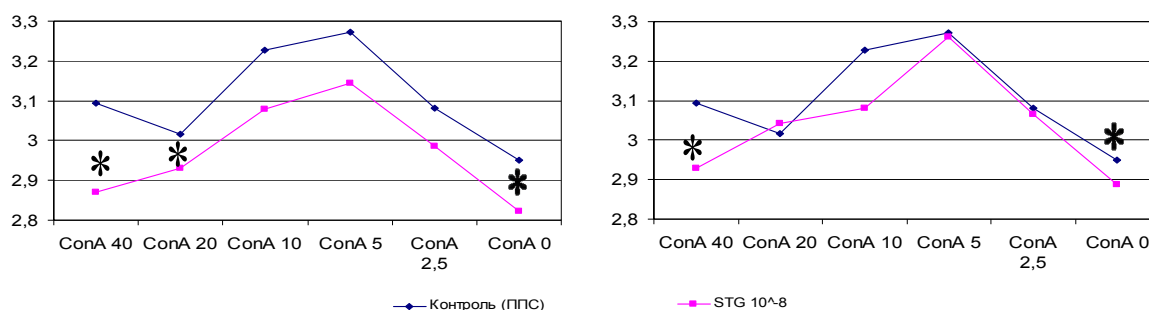


Рис. 6. Влияние инсулиноподобного фактора роста I (IGF) и соматотропного гормона (STG) на пролиферативный ответ тимоцитов в культурах с Кон А в группе синих пороков

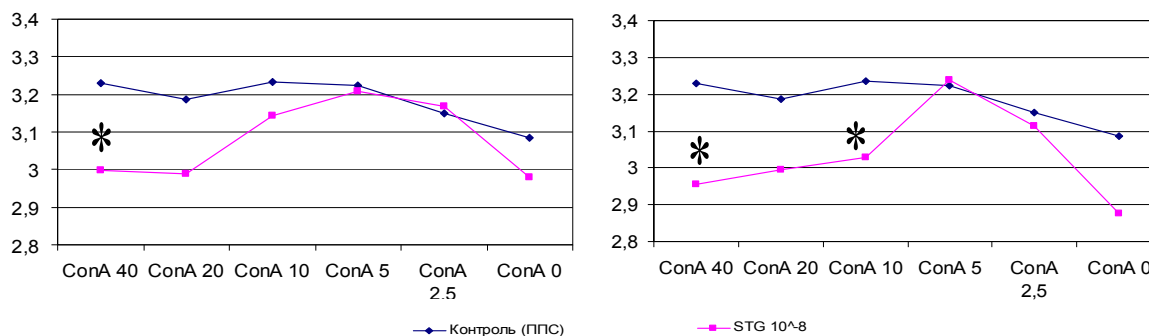


Рис. 7. Влияние инсулиноподобного фактора роста I (IGF) и соматотропного гормона (STG) на пролиферативный ответ тимоцитов в культурах с Кон А в группе белых пороков

ванную через продукцию IL-10. Дифференцировка в Th1 и Th2 звено наблюдается только в группе белых пороков. Очевидно, что снижение пролиферации и дифференцировки в группе синих пороков в значительной степени связано с гипоксией митохондриального происхождения.

Морфологические изменения в тимусе отразились и на функциональном состоянии лимфоцитов периферической крови. С помощью метода количественной полимеразной цепной реакции изучили содержание Т-рецепторных эксцизионных колец (TREC), являющихся маркерами Т-клеток, эмигрировавших из тимуса в кровь. Уровень TREC в крови подтверждал низкую тимическую активность у детей с ВПС. С момента рождения доля первичных тимусных мигрантов определялась у них на 42 % ниже, чем у здоровых. После операции у детей в течение последующих 3 лет наблюдали дальнейшее снижение содержания TREC (на 16 %). В результате к 3-му году у детей после тимэктомии уровень тимусных мигрантов был ниже на 58 %, чем у здоровых. Степень сложности сердечного порока как до, так и после тимэктомии определяла содержание TREC в крови. При сложных сердечных пороках уровень TREC до операции был на 34 % ниже, чем при неосложненных пороках сердца. Через 3 года после операции эта разница увели-

чилась до 60 % (рис. 8).

При оценке функционального состояния CD4⁺ и CD8⁺ лимфоцитов установлено, что после операции в динамике 3 лет наблюдали тенденцию к росту апоптоза этих клеток (рис. 9). Уже через год, по сравнению с группой здоровых детей, уровень апоптоза CD4 вырос на 30 %, а CD8 на 60 %; к 3-му году после операции показатель продолжал увеличиваться, оставаясь на том же высоком уровне: 12,6±1,8 % – для CD8⁺ и 6,4±0,7 % – для CD4⁺-лимфоцитов (у здоровых детей CD8⁺-лимфоцитов – 3,9±1,1 %; CD4⁺-лимфоцитов – 3,1±0,7 %).

При сравнении характера апоптоза у детей с различными пороками сердца установлено, что независимо от сложности развития порока сердца в период от 1 до 3 лет после удаления тимуса уровень апоптоза лимфоцитов всегда оставался высоким, нарастая с каждым годом. При этом он был в 1,5 раза выше у детей со сложным пороком сердца.

Параллельно в крови исследовали функциональные свойства клеток врожденного иммунитета. Оценка фагоцитарной активности нейтрофилов показала, что на протяжении 3 лет происходило снижение интегрального показателя фагоцитоза на 25 % (137,0±12,8) по сравнению с показателями здоровых детей (186,01±13,30).

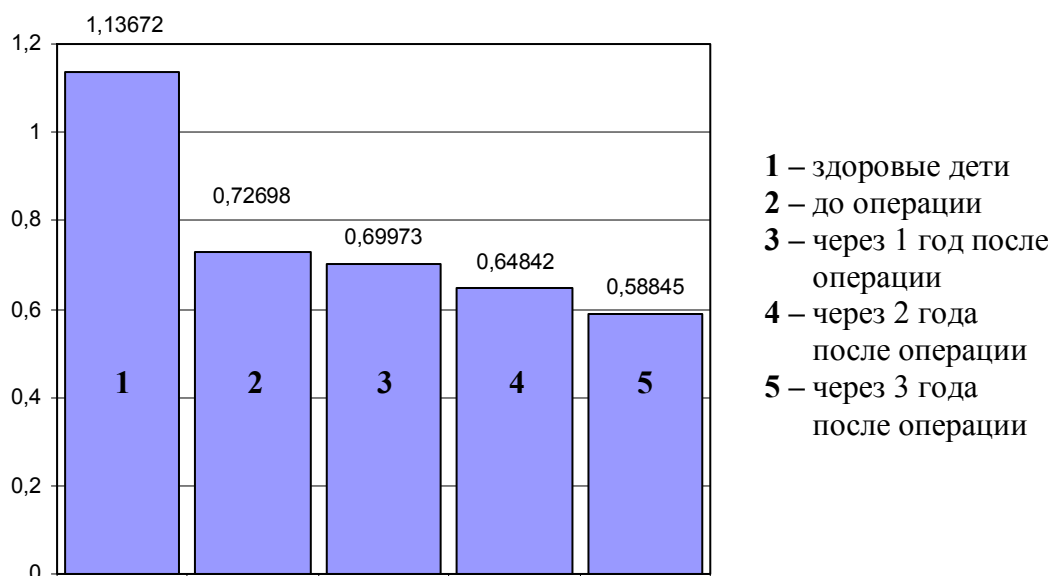


Рис. 8. Уровень TREC в лимфоцитах периферической крови

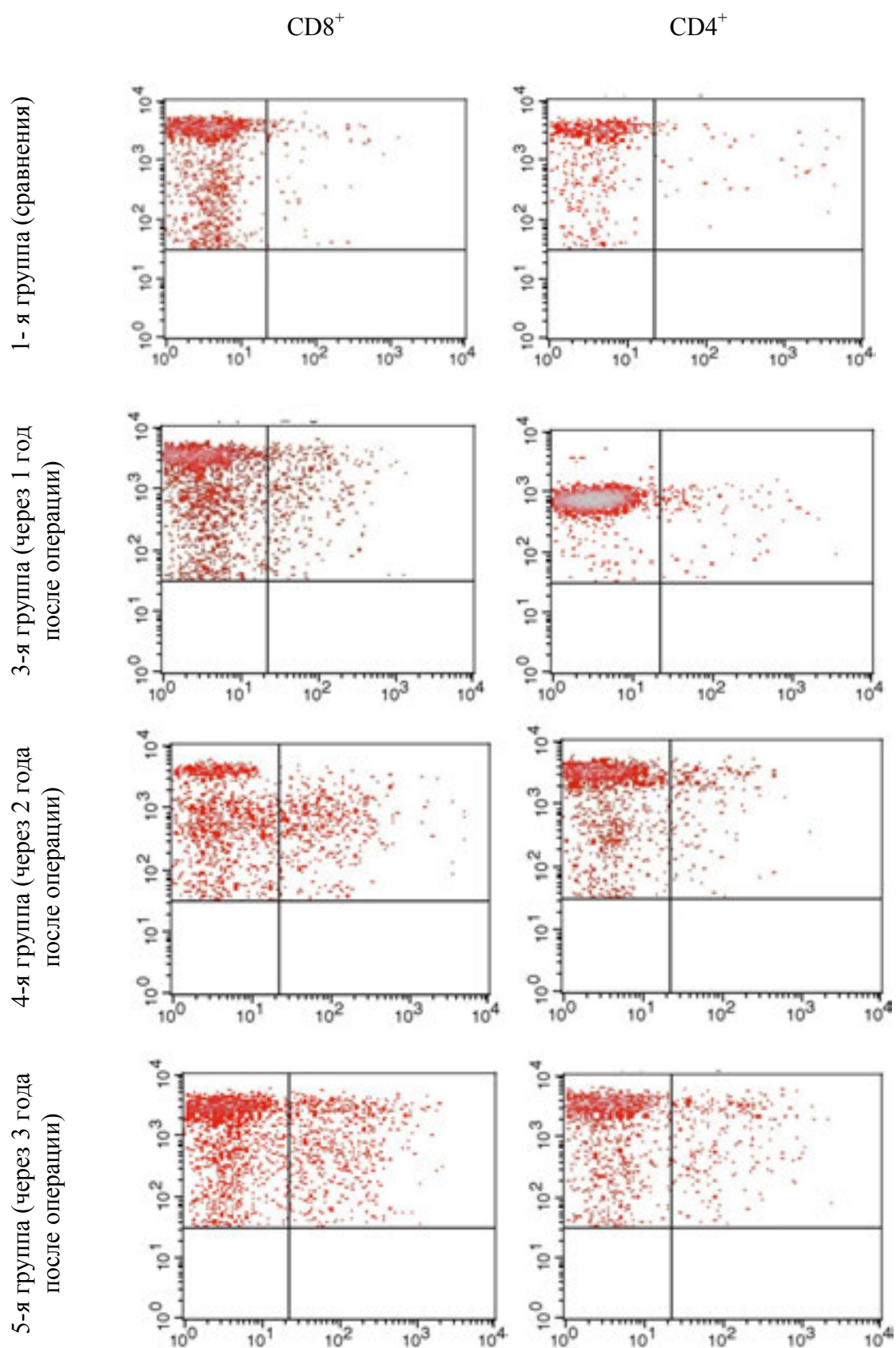


Рис. 9. Апоптоз лимфоцитов в крови (на каждой гистограмме верхний правый квадрат)

Степень сложности порока сердца также коррелировала с фагоцитарными свойствами нейтрофилов. При сложных врожденных пороках фагоцитарная активность нейтрофилов на протяжении 3 лет неуклонно снижалась и была достоверно меньше, чем у детей с неосложненным пороком, и значительно ниже, чем у здоровых детей. У детей с менее выраженным сердечным пороком интегральный показатель фагоцитоза к 3-му году после операции медленно приближался к показателям группы сравнения.

Фагоцитарная активность моноцитов крови, наоборот, к 2 годам выростала в 1,5 раза, а к 3-му году выравнивалась с показателями здоровой крови, но с небольшим угнетением фагоцитоза в группе со сложными пороками.

Таким образом, результаты наших исследований показали, что у детей с ВПС к моменту рождения имеется значительная функциональная незрелость первичного органа иммунитета – тимуса. На наш взгляд, ключевым моментом служит нарушение структуры и функции стромы

органа, т.е. тимусного эпителия на этапе развития плода. Развивается инволюция, которая носит необратимый характер, сопровождается замещением стромы тимуса клетками фибробластического дифферона, не способными, в силу своих гистогенетических свойств, создавать условия для развития Т-лимфоцитов, что обуславливает склеротические изменения органа. В крови больных детей уже с рождения снижен уровень наивных Т-лимфоцитов.

После перенесенной тимэктомии в течение 3 лет растет апоптоз циркулирующих лимфоцитов, снижаются и фагоцитарные свойства клеток врожденного иммунитета. В послеоперационном периоде врачам педиатрической службы с целью предупреждения частого развития острых, рецидивирующих и осложненных форм инфекции необходимо учитывать иммунный статус детей с ВПС, особенно со сложными формами пороков, так как функциональное состояние клеток крови таких детей отражает несостоятельность системы иммунитета.

Библиографический список

1. Белозеров Ю.М. Детская кардиология. – М.: МЕДпресс-информ, 2004. – С. 9–221.
2. Бокерия Л.А., Гудкова Р.Г. Сердечно-сосудистая хирургия – 2001. Болезни и врожденные аномалии системы кровообращения. – М.: НЦССХ им. А.Н. Бакулева РАМН, 2002. – С. 34.
3. Виноградов К.В. Врожденные пороки сердца у детей: распространенность и современное состояние проблемы. <http://pediatric.mif-ua.com>. Здоровье ребенка. 2007; 6 (9).
4. Дударев И.В. Иммунологическая и гемодинамическая характеристика детей с врожденными пороками сердца синего и бледного типа // Иммунология. – 2002. – Т. 23. – № 3. – С. 167–170.
5. Ивановская Т.Е., Зайратьянц О.В., Леонова Л.В., Волощук И.Н. Патология тимуса у детей. – М.: СОТИС, 1996. – 270 с.
6. Мутафьян О.А. Врожденные пороки сердца у детей. – М.: BINON publishers, 2002. – С. 11–21.
7. Охотникова И.М., Агейкин В.А., Лозовская Л.С. Значение внутрибольничной вирусной инфекции в органной патологии детей грудного возраста // Медицинский научный и учебно-методический журнал. – 2001. – № 5. – С. 81–87.
8. Ярилин А.А. Иммунология. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 752 с.
9. Accurate normalization of real-time quantitative RT-PCR data by geometric averaging of multiple internal control gene / J. Vandesompele, K. De Peter, F. Pattyn [et al.] // Genome Biology. – 2002. – Vol. 3. – № 7. – Research 0034.
10. Boughman J.A., Berg K.A., Asternborski J.A. Familial risk of congenital heart disease assessed in a population based epidemiology study. // Am. J. Med. Genet. – 1987. – № 26. – P. 839–849.
11. How does neonatal thymectomy effect on the immune system / T. Turan, A. Turan, C. Arslan [et al.] // Acta cardiol. – 2004. – № 5. – P. 511–513.
12. Livak K.J., Schmittgen T.D. Analysis of relative gene expression data using real-time quantitative PCR and the $2^{-\Delta\Delta C_t}$ method // Methods. – 2001. – Vol. 25. – P. 402–408.
13. Manchester K.L. Use of UV methods for measurement of protein and nucleic acid concentrations // Biotechniques. – 1996. – Vol. 20. – № 6. – P. 968–970.

14. The role of the thymus in immune reconstitution in aging, bone marrow transplantation, and HIV-1 infection / B.F. Haynes, M.L. Markert, G.D. Sempowski [et al.] // Annu. Rev. Immunol. – 2000. – № 18. – P. 529–560.

FEATURES OF THE FORMATION OF THE IMMUNE SYSTEM AMONG CHILDREN WITH CONGENITAL HEART DISEASE

V.A. Chetvertnykh, N.P. Loginova, D.Y. Shilov, A.P. Godovalov,
O.V. Lebedinskaya, E.V. Saydakova

The paper presents a comprehensive dynamic analysis of major components of the immune system among children with congenital heart disease (CHD) of varying degrees of difficulty with the use of modern immunological, immunochemical, histological, histochemical, cytochemical and electron microscopic research methods. It was found that children with CHD at birth have a significant functional immaturity of the primary organ of immunity – the thymus, especially the ones with complex heart defects. This fact is reflected on thymocyte proliferation and differentiation both in vivo and in vitro. In this regard, since birth blood of sick children contains a reduced level of naive T lymphocytes. After undergoing thymectomy for 3 years apoptosis of circulating lymphocytes (CD4⁺, CD8⁺) is growing, and the phagocytic properties of the innate immune cells are decreasing. The obtained results reflect the failure of the immune system among children with congenital heart defects.

Keywords: congenital heart disease, children, thymus, immune system.

Сведения об авторах

Четвертных Виктор Алексеевич, доктор медицинских наук, заведующий кафедрой гистологии, эмбриологии, цитологии, Пермская государственная медицинская академия им. ак. Е.А. Вагнера (ПГМА), 614000, г. Пермь, ул. Петропавловская, 26; e-mail: rector@psma.ru

Логинова Наталья Павловна, кандидат медицинских наук, доцент кафедры гистологии, эмбриологии, цитологии, ПГМА; e-mail: natalitsa@yandex.ru

Шилов Дмитрий Юрьевич, кандидат медицинских наук, старший преподаватель кафедры иммунологии, ПГМА; e-mail: shilov-dj@mail.ru

Годовалов Анатолий Петрович, кандидат медицинских наук, старший преподаватель кафедры иммунологии, ПГМА; e-mail: agodovalov@gmail.com

Лебединская Ольга Витальевна, доктор медицинских наук, доцент кафедры гистологии, эмбриологии, цитологии, ПГМА; e-mail: lebedinska@mail.ru

Сайдакова Евгения Владимировна, аспирант, Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН (ИЭГМ УрО РАН), 614081, г. Пермь, ул. Голева, 13; e-mail: radimira@list.ru

Материал поступил в редакцию 04.07.2013 г.

АЛЛЮВИЙ ПРИКАМЬЯ*



Б.С. Лунев,
Пермский государственный
национальный исследовательский
университет

В природе генетический тип речных (аллювиальных) отложений довольно широко представлен. С ним связано много полезных ископаемых: россыпи, песчанно-гравийные отложения, вода, нефть и др. В Прикамье четвертичный аллювий с псефитами отличается особо большими площадями развития, высоким качеством и представляет собой крупнейшие месторождения, скрытые водоохранилищами. История формирования четвертичного аллювия связана с перемывом своеобразных промежуточных коллекторов-конгломератов (R-Q), неотектоникой, карстом, климатом (оледенения). В результате комплексного использования аллювия в границах водоохранилищ возможно получение серии товарных продуктов: гравия, бетонного песка, мелких ценных минералов (МЦМ) – золота, цирконий-титановых и др.

Ключевые слова: аллювий, неотектоника, карст, источники питания, водоохранилища, комплексные месторождения ПГС, СГД – скважинная гидродобыча.

ВВЕДЕНИЕ

Аллювий Прикамья является важным генетическим типом осадочных пород. Он встречается по всему стратиграфическому разрезу Западного Урала (R-Q₄). С аллювием связано много полезных ископаемых: вода, нефть, газ, строительные материалы (пески, глина, гравий), россыпи (золото, алмаз и др.), волконскоит (краска редкого природного проявления), медь в медистых песчаниках и др. В работе основное внимание концентрируется на аллювии четвертичной системы с полезными ископаемыми – гравием, песком, мелкими ценными минералами (МЦМ) – комплексной руде

разных товарных продуктов.

Объект исследования рассматривается как оригинальный полигон на стыке гор (Урал) и равнины (Восточно-Европейская) по краю перигляциальной зоны на севере Прикамья. Здесь в антропогене чередовались эпохи оледенений и межледниковий. Практическая значимость изучаемого объекта отличается от многих территорий России ввиду высокого качества песчано-гравийных смесей (ПГС). Из 9 экономических районов, пять районов (Поволжский, Центрально-Черноземный, Волго-Вятский, Центральный,

* Работы проведены при поддержке гранта РФФИ 10-05-96060 р_урал_а.

Северо-Западный) являлись дефицитными по содержанию песчано-гравийной смеси (ПГС), особенно элитных бетонных песков. Эта проблема сохраняется и сейчас. Проектирование строительства крупных дорогостоящих объектов (дорог) России: «Белкомура», Транссибирской магистрали – увеличат эту проблему.

В прошлом неудовлетворительное качество нерудных строительных материалов и высокая их стоимость приводили к затратам на сборный железобетон в СССР – 30 % (в США – 12 %). Некондиционность заполнителей (песок, гравий) для бетонов требовали большого расхода цемента: на стройках СССР 250–300 кг на

1 м³ бетона (за рубежом – 150 кг/м³), при изготовлении сборного железобетона – 28,7 % (в США – 12,6 %). Перевозка строительных и формовочных песков увеличивала их стоимость в Сибири в 8 раз. Пески стекольные и формовочные в Пермский край и теперь завозят со Средней Волги. В Прикамье проблему, существующую многие десятилетия, можно решать не геологически, а, в основном, технологически. Этому способствуют несколько товарных продуктов: 1) гравий; 2) песок элитный (ПЭ) для бетонов; 3) мелкие ценные минералы (МЦМ) в виде Au, Pt, Zr, Ti и др. [3, 8].

1. АЛЛЮВИЙ ПРИКАМЬЯ – ПЕРИГЛЯЦИАЛЬНЫЙ ТИП РЕЧНЫХ ОСАДКОВ

Строение аллювия р. Камы – яркий пример осадконакопления перигляциальной зоны. Смена (повторение) палеогеографических обстановок на протяжении четвертичного периода в северных широтах земного шара отмечена несколько раз. Их особенность состоит в том, что в межледниковья создавались нормально построенные аллювиальные свиты (рис. 1). Они состоят из аллювиальных фаций (снизу вверх): русловой, прирусловой отмели, поймы, старичной. Фации различаются литологически: псефиты находятся в нижней части аллювия, псаммиты – сверху. Три основные фации (поймы, прирусловой отмели, русла) формируют аллювиальную свиту.

В межледниковья аллювий Камы формировался в основном речными потоками, создававшимися на Западном Урале и восточной окраине Восточно-Европейской платформы (ВЕП), преобладало питание обломками с востока (Урал). Неотектоническая активность Урала была интенсивнее, чем платформы.

В период таяния ледников география питающих провинций становилась другой. Осадконакопление в долине Камы в значительной мере определялось поступлением терригенного материала, приносимого ледниковыми потоками (преобладало северное питание обломками). Это были, прежде всего, отложения мезозоя (пески). Некоторые реки (Печора и др.)

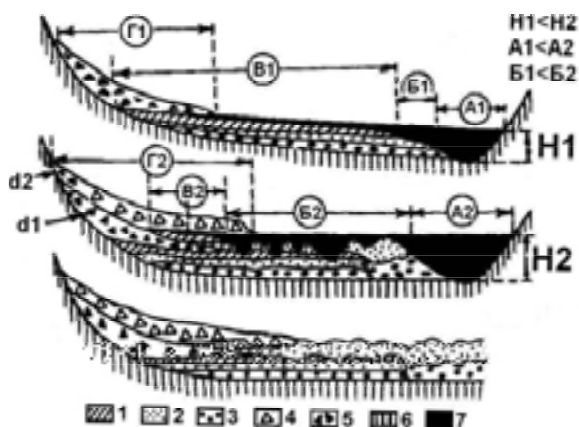


Рис. 1. Строение аллювия и механизм формирования его в межледниковье при низком уровне паводковых вод (Н1) и в период интенсивного таяния ледника при наибольшем уровне паводковых вод (Н2). Границы: А1 и А2 – русла; Б1 и Б2 – прирусловой отмели; В1 и В2 – поймы; Г1 и Г2 – делювия. Отложения: 1 – глины, суглинки, супеси; 2 – пески; 3 – песчано-гравийные; 4 – делювий d2 времени интенсивного таяния ледника; 5 – делювий d1 времени межледниковья; 6 – коренные терригенные породы; 7 – вода в р. Каме и на пойме [18]

не могли подавать воды в северном направлении, им препятствовала «плотина» из ледникового покрова. Эти реки текли вспять (на юг). Через водораздел Кама–Печора в долину Камы и далее по Волге воды поступали в Каспий. Уровень воды в долине р. Камы резко поднимался. Создавался перигляциальный аллювий. Итогом деятельности таких речных потоков в межледниковье и талых вод ледника явились сложные аллювиальные свиты: внизу разреза – гумидная (межледниковая), а сверху – перигляциальная (этап таяния ледника). В результате за границами ледника речные террасы Камы оказывались двухэтажными: их нижняя составляющая – из межледниковых накоплений (гумидных), а верхняя – из перекрывающих перигляциальных.

Аллювиальные свиты р. Камы. За длительное время речные потоки Камы сформировали разновозрастные гумидные аллювиальные свиты, расположенные на ее эрозионно-аккумулятивных террасах. Плеса являются зонами ясно выраженной однонаправленной поперечной циркуля-

ции речного потока. Это позволяет в определенной последовательности накапливать осадки, распределяя их строго по фациям и литологическим типам, на огромных площадях среди речных террас формируются огромные поля аллювия, представляющие собой уникальные по ресурсам месторождения ПГС. Здесь ярче всего прослеживается дифференциация по гидравлической крупности. На плесах наиболее широко поперек долины размещается речной поток, и потому он, прежде всего, участвует в накоплении основной массы аллювия. Там, где побывал водный поток, он оставил после себя аллювиальное поле трехэтажного строения: глина, песок и гравий, подстилаемые коренными породами разного состава.

Аллювиальные свиты на Каме в границах одной террасы создавались по-разному. В межледниковья свиты формировались из трех главных литологических горизонтов (галечники, пески, глины). У тыловых краев межледниковых свит (террас) накапливался делювий (глины).

2. ПАЛЕОАЛЛЮВИЙ

Девонский аллювий охарактеризуем на примере такатинской свиты. Аллювий девонских рек известен по окраине ВЕП и современного Предуралья.

Некоторые исследователи с этим девонским аллювием связывают концентрации четвертичных вишерских алмазов. Девонские реки рассматривают как источник питания алмазами (промежуточный коллектор). Схожие ситуации известны в Южной Африке. Кимберлиты центральной части Африканского континента денудировались, псефиты с алмазами переносились реками (р. Оранжевая и др.) на огромное расстояние.

Визейский аллювий (С_{1v}) изучен в разных районах Прикамья и приграничных северных и южных территорий. Он установлен в Кировской области, выявлена огромная дельта в границах городов Кудымкара, Чернушки, Староуткинска. Ал-

лювий аналогичных дельт отмечен южнее г. Ухты, около г. Самары, южнее г. Саратова. Все дельты названных рек на востоке граничат с визейским морем, ориентированным вдоль современного Урала. В строении дельт установлены наложенные аллювиальные свиты, врезы, заполненные аллювием. Строение аллювия и состав визейского аллювия имеют много общего с аллювием современных равнинных рек Восточно-Европейской платформы: аллювий рек Дона, Днепра, Волги, Оки представляет собой аллювиальные свиты прислоненных, наложенных и значительно реже – эрозионно-аккумулятивных террас (рис. 2).

Они отвечают определенным палеотектоническим обстановкам территорий локального подъема земной коры. Врезы существенно влияют на размещение в плане залежей нефти и газа. Визейские терриген-

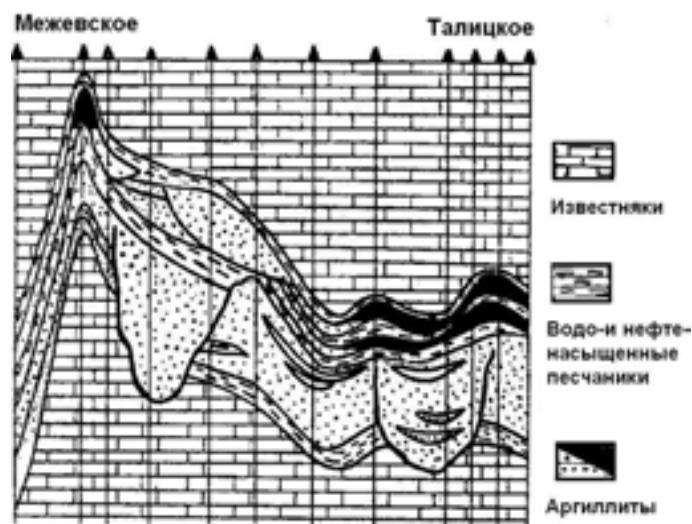


Рис. 2. Строение визейских эрозионных врезов в карбонатах и заполнение их визейскими отложениями на территории Пермского свода между месторождениями Межевское и Талицкое [18]

ные отложения Прикамья являются основным объектом разведки и разработки нефтяных и газовых месторождений. В них заключено 50 % извлекаемых запасов Пермского края, открыто более 30 месторождений, протрассировано более 1 500 км русел и дельтовых протоков Прикамья.

Залежи нефти и газа, приуроченные к погребенным формам рельефа различного генезиса (в том числе и аллювия), распространены не только в Прикамье. К их числу относятся «шнурковые» залежи Оклахомы, Канзаса, Техаса, Западной Сибири, востока ВЕП. Месторождения имеют длину до 22 км, ширину до 1 км и более, мощность песков до 35 м. На востоке ВЕП создавались протяженные рукавообразные зоны накопления аллювия и огромные поля аллювия в дельтах. Погребенный аллювий рукавообразных форм позже явился каналами транспортировки и накопления углеводородов. В Пермском крае это главные месторождения нефти и газа. Всестороннее изучение строения визейского аллювия, его гранулометрии (а значит, и пористости), латеральной изменчивости (а значит, и локальных проявлений неотектоники) поможет успешно решать важные задачи нефтяной геологии Пермского края [3].

Аллювий артинских конгломератов (P_1) резко отличается от аллювия девона и карбона рассматриваемой территории. Он характеризуется ясно выраженной,

почти непрерывной полосой выходов на поверхность грубообломочного материала вдоль всего Западного Урала. Ширина зоны выходов переменна и в среднем составляет несколько десятков метров. На Урале нет других отложений с такими масштабами выхода конгломератов.

Артинские конгломераты – коллективный продукт осадков рек и моря – сформированы у подножья гор при подъеме Урала. Транспортировка обломков выполнена реками, накопление осадков происходило в дельтах рек на морском шельфе и континентальном склоне. Их образование непосредственно связано с проявлением палеотектоники начала пермского периода. Конгломераты включают широкий спектр обломков пород Западного Урала (изверженные, метаморфические, осадочные).

Артинские конгломераты на Западном Урале сформировали меридиональную полосу шириной 25–50 км и протягиваются почти от р. Урал на юге до р. Печоры на севере. При их размыве материал поступает в долины рек Печоры, Вишеры, Чусовой, Белой и др. Конечным сборным пунктом вещества псефитов служит долина р. Камы. Материал конгломератов шел на образование флиша – отложений глубоководных конусов выноса [13] (табл. 1).

Артинские конгломераты представляют собой обломки широкого петрографи-

Таблица 1

Среднее содержание галек (2–5 см) артинских конгломератов, %
(расчеты автора по данным Г.А. Мизенса, 1997)

Породы	I	II	III	Тренд содержаний
Кремни	7,4	2,5	2,2	←
Известняки	2,8	27	31	→
Кварцит	2	18,5	17	→
Изверженные породы (основные и средние)	6,2	7,3	17,6	→
Число пунктов опробования	11	34	57	

ческого состава: габбро, андезиты, порфириты (базальтовые, дацитовые, липаритовые, трахитовые), диориты, гранодиориты, граниты, сиениты, туфы, серпентиниты, кремни, известняки, полимиктовые и кварцевые песчаники, кварциты, сланцы [13].

Верхнепермские конгломераты – продукт отложений рек, приносивших обломочный материал с Урала. Главным поставщиком его были ранее созданные более древние конгломераты. Из верхнепермских конгломератов создавались линейно вытянутые аккумулятивные формы. В бассейне р. Тулвы конгломераты состоят из устойчивых к выветриванию псефитов (кремни, яшмы, кварциты). На отдельных площадях (р. Тулва) половина псефитов состоит из эффузивов.

Пермские конгломераты в предгорной части Урала создают мощные пачки, прослеженные на многие километры. Конгломераты в виде линз (мощность 5–6 м) включены в известковистые песчаники и алевролиты. Конгломераты представлены обломками (вес.%): кремни – 44, известняки – 23, эффузивы – 16, кварциты – 14, кварц – 15, песчаники – 0,5. Состав псефитов переменный: на одних участках много ярко-зеленых яшм, на других – порфиритов, на третьих – известняков [1].

На западе Прикамья на водоразделах рек Камы и Вятки встречаются расчлененные конгломераты. Они сохранились в виде форм останцов, именуемых «пугами». Известны конгломераты татарского яруса в бассейне р. Иньвы и в ряде других территорий Прикамья [21]. В песчаниках они создают линзы. Находящаяся

в них галька из уральских и местных пород: кремней, карбонатов, реже – эффузивов и песчаников, очень редко – кварца.

Четвертичные галечники. Псефитопетрографическая провинция среднего Прикамья развита в границах многочисленных источников питания и представляет собой участок, где идет транспортировка и накопление обломочного материала местного (размыв пермских конгломератов) и эрратического (с Урала и северо-запада Пермского края). Средние значения по провинции (%): кварц – 11, карбонаты – 3, кварциты и кварцевые песчаники – 35, кремни и яшмы – 40, эффузивы – встречаются локально. Значительная часть обломков поступает в результате размыва местных пермских конгломератов, в ряде пунктов занимающих большие площади при малых мощностях в разрезе. При этом аллювий существенно обогащается кремнями, яшмами, в меньшей степени – кварцитами и кварцевыми песчаниками. Левые притоки (р. Чусовая, Косьва, Яйва и др.) поставляют в долину р. Камы много кварцевых песчаников и кварцитов. С Урала и северо-запада Пермского края приносится кварц. Обломки эффузивов в значительном количестве поступают при размыве казанских и уфимских конгломератов и выносятся в долину р. Камы, например, р. Тулвой. Однако при смешивании с камским аллювием доля их сокращается, идет «разбавление» другими породами.

Псефиты аллювия Нижней Камы, Вятки создаются, в основном, при размыве верхнепермских конгломератов. Средняя Кама имеет аллювий другого состава. Четвертичные псефиты Вятки и Н. Камы

содержат много аморфного кремнезема (кремни, яшмы составляют 70–90 %), что делает их непригодными для бетонов.

В целом псефиты четвертичных отложений Прикамья отличаются высоким качеством для строительных целей. Это следует из сравнений. В центральном районе России в месторождениях ПГС содержание карбонатов высокое (%) – Академическое – 52, Дмитровское – 53(2), Бревнинское – 58(9), Вяземское – 36(2), Сычевское – 47(5), Альметьевское 36(5) [4, с. 98].

Золото в мезо-кайнозойских отложениях северо-запада Пермского края установлено во всех возрастных подразделах исследуемого района (Т-Q). От древних отложений к молодым содержание золота возрастает (мг/м^3): T_1 – 1; J_{2-3} – 2; aQ_2 – 3,1; aQ_3 – 17,4; aQ_4 – 27,2. Это свидетельствует о концентрации мелкого и тонкого золота в процессе многократного перемиыва. Во всех отложениях преобладает фракция золота 0,25–0,1 мм.

Распределение золота в вертикальном разрезе аллювия сложное, неравномерное, линзовидное. Высокие концентрации золота отмечены у плотика, над плотиком и в верхней части песчано-гравийных отложений. Гранулометрический состав аллювия бедных и богатых золотом линз неодинаков. Содержание золота в линзах во фракции 0,25–0,1 мм составляет (%): богатые – 42, средние – 36, бедные – 26. В богатых линзах содержание золота в три раза больше среднего. С учетом материалов по другим территориям в отложениях верхней перми золота еще меньше, чем в триасе. Рассматриваемые отложения имели разные источники питания. Самые древние (P_2) создавались при активном подъеме Урала, размывались коренные породы Западного Урала. В триасе процесс был близким к верхней перми, но климатический фактор способствовал концентрации золота в осадках триаса. Юрский период – время ясно выраженных кор выветривания на Урале, в том числе перемиытых. Они разрушались при эрозии вещества реками, приносились на террито-

рию верхней Камы, накапливался более богатый золотом юрский аллювий. Четвертичный аллювий создавался за счет юрского аллювия, т.е. перемиытая кора выветривания в виде юрского аллювия дополнительно (повторно) перемиывалась, шел повторный перемиыв кор выветривания в виде юрского аллювия, и золота в аллювии антропогена становилось еще больше $27,1 \text{ мг/м}^3$. Четвертичный аллювий входит в состав серии террас, с которыми связаны месторождения ПГС (рис. 3).

Тяжелая фракция, золото и неотектоника. С интервалом опробования 1 км исследованы 128 проб из современного руслового аллювия р. Иньвы на трех отрезках долины. Протяженность каждого участка составляет 40–50 км. От истока к устью на отрезке г. Кудымкар–Купрос участки соответствуют следующим тектоническим структурам: Кудымкарский вал (54 пробы); 2) участок спокойного залегания горных пород (24 пробы); 3) территория мелких положительных и отрицательных структур (50 проб). Коренные породы на всех участках верхнепермские.

Наибольшие содержания тяжелых минералов (фракция менее 0,5 мм) выявлены в границах Кудымкарского вала. По отношению к двум другим сравниваемым участкам они в 2–3 раза выше. На втором участке долины со спокойным залеганием пород содержание тяжелой фракции в 1,5–3 раза меньше, чем на первом. На третьем (восточном) участке на площади слабых тектонических деформаций содержания соответствуют данным второго участка или превышают его на 1/3. Таким образом, положительная тектоническая структура (Кудымкарский вал) характеризуется постоянным высоким содержанием наиболее крупных зерен тяжелой фракции.

Золото в голоценовом русловом аллювии р. Иньвы изучено на отрезке 62,5 км по данным 24 проб. В границах пересечения рекой сводовой части вала содержание золота (мг/м^3) составляет 3,8; на крыльях – по 1,8 (в 2,1 раза меньше). Среднее содержание по всему изученному отрезку долины – $2,7 \text{ мг/м}^3$.



Рис. 3. Четвертичный аллювий р. Камы в среднем Прикамье [14]

В аллювии р. Косы (правый приток р. Камы) на отрезке долины 12 км размываются породы перми, триаса, юры. Коса пересекает положительную тектоническую структуру. В границах вала содержание золота (мг/м^3) – 34,5; на западном крыле и примыкающей синклинали – 17,8 (в 2,0 раза меньше).

В аллювии р. Черной (приток р. Весляны) золото изучено на отрезке 90 км. Река пересекает тектонический вал, размывает среднеюрские терригенные отложения. Содержание золота (мг/м^3) в границах вала – 39,1; на крыле и в смежной синклинали (ниже по течению) – 24,3 (в 1,6 раза меньше).

Река Кодзь (приток Камы) пересекает положительную структуру и породы юры, триаса и перми. На отрезке 18 км изучено 16 проб: четыре на восточном крыле и 12 на валу. Содержание золота на крыле $45,2 \text{ мг/м}^3$, на своде – $65,7 \text{ мг/м}^3$

(в 1,4 раза больше).

Таким образом, по данным четырех изученных объектов среднее содержание золота в границах положительных тектонических структур увеличивается в 1,8 раза. Выделено еще полтора десятка перспективных участков на золото в разных долинах этого района.

Для определения положения неотектонических структур в работу следует включать выполнение подготовительных операций: 1) анализ деформаций водной поверхности по долине реки (в Прикамье это уже проверено); 2) внедрение литологического метода изучения аллювия для оценки неотектоники, разработанного автором в 1967 г.; 3) проведение электроразведки на перспективных объектах и оценка строения и мощности аллювия. Полученные данные обеспечат выбор перспективных участков для проведения работ.

3. НЕОТЕКТОНИКА, ЭРОЗИЯ И ОСАДКОНАКОПЛЕНИЕ

В долинах рек – это три связанных геологических процесса. Тектонический подъем разрушает, дробит монолитную структуру горных пород, формирует трещины в породах источников питания аллювия – готовит псефиты и псаммиты. В целом, на первом этапе выполняется подготовительная работа для облегчения эрозии и осадконакопления в речной долине.

Речные потоки обладают определенным консерватизмом. Изменение в пространстве положения субстрата, по которому движется водный поток, придает ему способность срезать поднимающийся субстрат или перекрывать его при опускании. Подъем земной коры придает речным потокам способность разрушать подстилающие его породы питающих провинций. Создается эрозионная форма – речная долина, являющаяся продуктом неотектоники. Обломки горных пород на этом этапе поступают в речные долины. Заполнение появляющейся формы идет по определенным законам осадконакопления и отражается на мощностях аллювия. Они состоят в следующем: 1) в зонах подъема мощности осадков меньше или вообще осадконакопление не происходит, террасы состоят из коренных пород без аллювия; 2) в зонах опускания долины рек в рельефе слабо выражены, накапливается аллювий больших мощностей с наложенными аллювиальными свитами.

На участках локального подъема процессы разрушения пород питающей провинции идут более интенсивно относительно смежных участков долин. Здесь деформируется продольный профиль водной поверхности, увеличивается скорость речного потока, возрастает его турбулентность. На таких участках в осадок выпадает наиболее крупный обломочный материал. Формируется латеральная зональность вдоль по долине реки. Появляются участки аллювия потенциальных россыпей золота, платины, олова, алмазов, строительных песков или галечников на поднимающихся локальных структурах с

синхронно накапливающимся аллювием.

Неотектоника Прикамья и Западного Урала отличается закономерным региональным уменьшением величины неотектонических движений по мере смещения от Урала на прилегающую Восточно-Европейскую платформу (ВЕП). Параллельно Уралу выделяются три полосы неотектонических движений со сложными контурами границ. Каждая из полос отличается величиной общего подъема земной коры за неотектонический этап.

Первая (восточная), или Западно-Уральская, почти непрерывная меридиональная полоса имеет неотектонический подъем земной коры более 300 м и ширину до 50 км. На севере она прослежена от г. Чусового до г. Красновишерска и далее на север. В южной части Западного Урала (южнее г. Уфы) первая полоса начинается у г. Уфы и далее расширяется на юг почти до 100 км около г. Стерлитамака.

Вторая меридиональная полоса неотектонических движений с величиной подъема 200–300 м располагается западнее первой полосы и тоже ориентирована параллельно Уралу. На севере Прикамья она характеризуется узкой полосой (50–100 км) от г. Красновишерска до г. Перми. Ее контуры меняются, и на северо-западе (Пермь-Кудымкар) она представлена ответвлением в виде поля 200×150 км.

Третья меридиональная полоса (неотектонический подъем 100–200 м) соответствует западной части Прикамья. Это северо-запад Пермского края в границах левых притоков Камы, долина р. Вятки и прилегающие территории.

Механизм накопления аллювия и неотектоника (региональные и локальные, положительные и отрицательные движения) включают следующее. Подъем земной коры увеличивает глубинную эрозию рек, вскрывает наиболее глубокие горизонты горных пород, вовлекает продукты разрушения в процесс накопления аллювия относительно малой мощности

среди эрозионно-аккумулятивных террас. На участках опускания земной коры (часто в низовьях рек) продукты эрозии участвуют в формировании наложенных аллювиальных свит повышенной мощности. Очень важным элементом этого процесса является вскрытие при глубинной эрозии руд коренных месторождений или промежуточных коллекторов. Наличие только одной питающей провинции при отсутствии тектонического процесса не может дать нужного накопления осадка в россыпи.

Региональные тектонические движения и аллювий наиболее интересны для времени относительно слабого проявления тектонического подъема. Тогда формировались поверхности выравнивания на Урале: мезозойская, раннемиоценовая, позднемиоценовая, плиоценовая, четвертичная. Создавались коры выветривания из уральских пород (магматических, метаморфических, осадочных). С породами связаны россыпи алмазов, золота, платины и др.

Региональные неотектонические движения земной коры (положительные, ритмические) прослежены по всему Западному Уралу и прилегающей платформе. Они отмечены накоплением аллювия определенного строения, состава и концентрацией ценных минералов (золото, алмаз). Общий подъем земной коры за неотектонический этап составил около 150 м. В долинах рек сформировано до восьми эрозионно-аккумулятивных террас (р. Чусовая, Косьва, Белая и др.). Величина ритмов просматривается через высоту цоколей террас. В процессе глубинной эрозии вскрывались новые (обычно более древние) эродируемые рекой горизонты горных пород, менялся состав пород питающей провинции (по глубине разреза и в плане) (табл. 2, рис. 4).

Локальная неотектоника и аллювий Прикамья. Первая информация по проблеме латеральной изменчивости аллювия в долине реки получена автором в 1957 г. Установленные закономерности автором оформлены в качестве литологи-

ческого метода выявления локальных проявлений неотектоники для поисков нефти в 1954 г. Метод признан для использования в теории и практике ведущим российским специалистом по неотектонике. В настоящее время Пермский университет (автор идеи и его ученики) по этой проблеме занимает ведущие позиции в мире.

Локальная тектоника и месторождения песчано-гравийной смеси (ПГС). Лучшие месторождения определяются тектоникой и питающими провинциями. Рассмотрим это на примере р. Камы.

В районе г. Краснокамска выявлено огромное, протяженное по руслу Камы, месторождение песка и гравия (ПГС). Вмещающие его верхнепермские аргиллиты и песчаники не содержат гравия в больших количествах. Они при эрозии р. Камой не могут создать богатое по содержанию гравия и масштабное по запасам месторождение. Однако месторождение давно открыто, в значительной мере разработано. Причина создания богатого месторождения – локальное проявление неотектоники. Кама пересекает унаследованно развивающуюся (поднимающуюся) локальную тектоническую структуру. В русле Камы создается благоприятная гидродинамика, идет накопление гравия. На свode гравия (фракция +5 мм) – 61 %, на смежных крыльях содержание постепенно падает, а в прилегающих синклиналях гравия лишь 30–40 %. Здесь только один тектонический фактор создает увеличение содержания гравия на 20–30 %.

Алмазы в связи с неотектоникой изучены в бассейне р. Чусовой (приток р. Пашийки), отмечено локальное увеличение содержания алмазов в пять раз при пересечении рекой поднимающейся антиклинали (рис. 5). В бассейне р. Вишеры алмазы в аллювии в зависимости от неотектонических разрывных структур распределены так же, как и на Чусовой, неравномерно. Содержание алмазов в границах одного разлома возрастает на 34 % по сравнению со смежными площадями, второго разлома – на 15 % (при этом средняя масса алмазов

Таблица 2

Изменение гранулометрического состава руслового голоценового аллювия рек Чусовой и Камы от истока к устью, %

№ п/п	Месторождения, пункты	От устья, км	Фракции, мм					Более 70*
			<5	5–10	10–20	20–40	40–70*	
р. Чусовая								
1	г. Чусовой	184	84	13,0	24,0	30,0	24,0	8,0
2	Калинское	170	72,7	22,1	29,7	30,0	15,7	2,5
3	Копальнинское	163	57,1	31,4	36,2	22,8	8,6	1,0
4	Борисовское	161	60,0	31,2	35,6	23,7	7,5	2,0
5	Зуевское	160	57,4	32,6	34,3	25,7	7,0	0,4
6	Кучинское	155	56,3	29,2	34,0	26,2	9,1	1,5
7	Дикое	155	66,0	26,0	29,0	27,0	14,0	4,0
8	Мальшатское	146	59,5	50,8	10,7	27,5	9,7	1,3
9	Плеснянское	139	55,7	31,4	31,3	25,6	11,1	0,6
10	Уралнефть	114	55,0	31,0	35,0	27,0	7,0	–
11	Новоселовское	114	62,5	28,9	35,6	28,5	7,0	–
12	Вилинжинское	110	55,5	27,4	39,4	27,4	5,8	–
13	Устье Чусовой	0	50,0					
р. Кама								
14	Устье Гайвы		44,7	20,3	48,2	28,6	2,9	–
15	Фоминское		28,6	44,4	38,5	15,0	2,1	–
16	Закамское		41,8	36,1	39,9	22,0	2,0	–
17	Хмелевское (г. Нытва)		45,2	35,5	40,5	21,5	2,5	–
18	Волковское (г. Чайковский)		45,2	35,3	40,8	21,5	2,4	–
19	Нижняя Кама (1)		28,0	39,3	35,4	17,9	7,4	–
20	Нижняя Кама (2)		28,7	59,2	31,4	8,7	0,7	–

Примечание: данные более 9 000 анализов, материалы автора, В.П. Попова, В.А. Апродова, Б.А. Сердюкова, В.А. Полянина, Б.М. Натайцева.

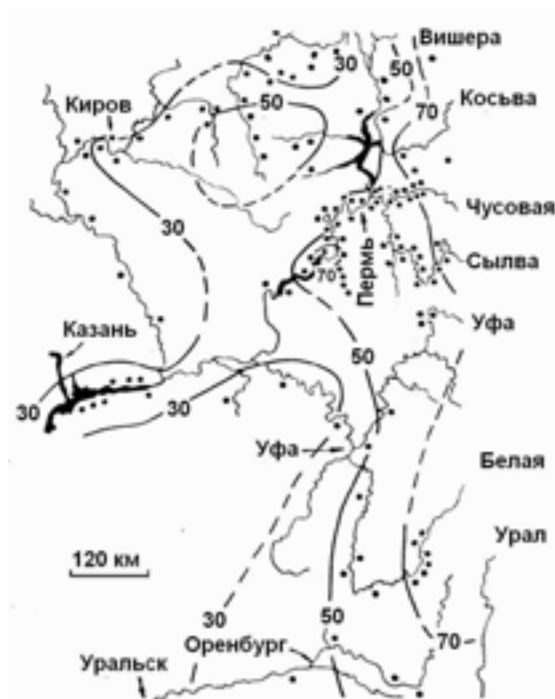


Рис. 4. Схема регионального изменения гранулометрического состава руслового аллювия по выходу гравия (фракция более 5 мм) на Западном Урале. Изолинии с цифрами: непрерывные – установленное, прерывистые – предполагаемое содержание гравия (%) [16].

Схема составлена на основе опубликованных и рукописных материалов по 113 месторождениям и участкам песчано-гравийно-галечного аллювия (точки) с учетом более 10 000 гранулометрических анализов

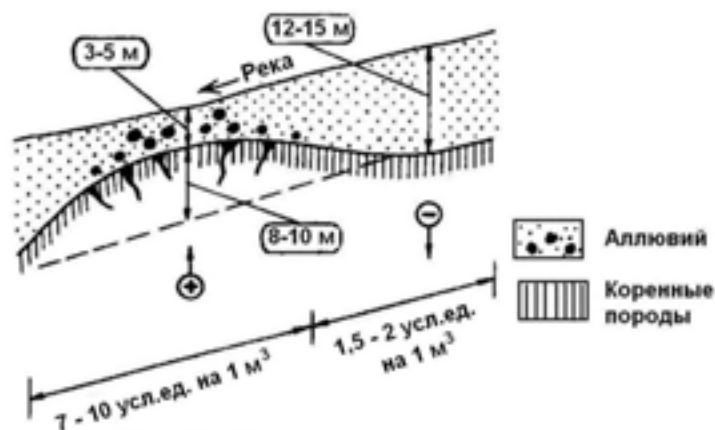


Рис. 5. Концентрация алмазов на участке локального подъема земной коры в долине р. Пашийки [9]

увеличивается на 25 %). На соседней территории в бассейне Вишеры в зонах разлома в аллювии средняя масса алмазов и их содержание также возрастают.

4. АЛЛЮВИЙ И ПОДРУСЛОВОЙ КАРСТ

Подрусловой (подаллювиальный, камский) карст впервые выделен Г.А. Максимовичем (1963). С карстовыми полостями связаны залежи многих полезных ископаемых: оптического гипса, известковых туфов, самородной серы, бурого угля, торфа, огнеупорных глин, фосфоритов, кварцевых песков, маршаллитов, марганцевых руд, россыпей, нефти, газа, минеральных вод, рассолов, лечебных грязей и др. (Максимович, Костарев, 1975). К числу названных следует добавить новый тип: месторождения песка и гравия на площадях сульфатного и карбонатного карста, а также в границах развития соляных пород. В Прикамье строительные материалы в аллювии (пески и гравий) изучены на высоких и низких эрозионно-аккумулятивных террасах р. Камы и ее притоков, особенно в руслах рек. Они успешно разрабатываются, однако остается неучтенным резерв месторождений в карстовых полостях сульфатно-карбонатных пород в долинах рек Чусовой, Вишеры, Камы, Сылвы, Ирени и в районах развития соляного карста в г. Соликамске и Березниках Пермского края.

Особенность подруслового карста проявляется в том, что он действует система-

тически, с более или менее одинаковой интенсивностью, поскольку главный агент выщелачивания – вода в русле – присутствует постоянно, независимо от времени года. Этот процесс сильнее проявляется в трещиноватых породах, так как вода проникает внутрь горного массива.

Месторождения гравия среди сульфатов и карбонатов широко распространены в Прикамье. В границах развития карбонатного карста строение аллювия и изменение его гранулометрического состава изучено на примере Плашкинского месторождения в долине р. Сылвы в районе г. Кунгура. Протяженность месторождения 16,5 км. Мощность аллювиальных песчано-гравийных отложений изменяется от 0 до 13 м (см. рис. 3). Средняя отметка подошвы аллювия находится ниже уровня межени р. Сылвы на 8,9 м, самая глубокая – ниже на 17 м. Отложения с высоким содержанием гравия (фракции более 5 мм) в 75 % случаев находятся на участках с малой мощностью аллювия (до 4 м). Там, где мощность аллювия большая, высокие содержания гравия отмечены лишь в 7 % случаев (рис. 6).

В зоне развития гипсов и ангидритов аналогичные объекты находятся в низовь-

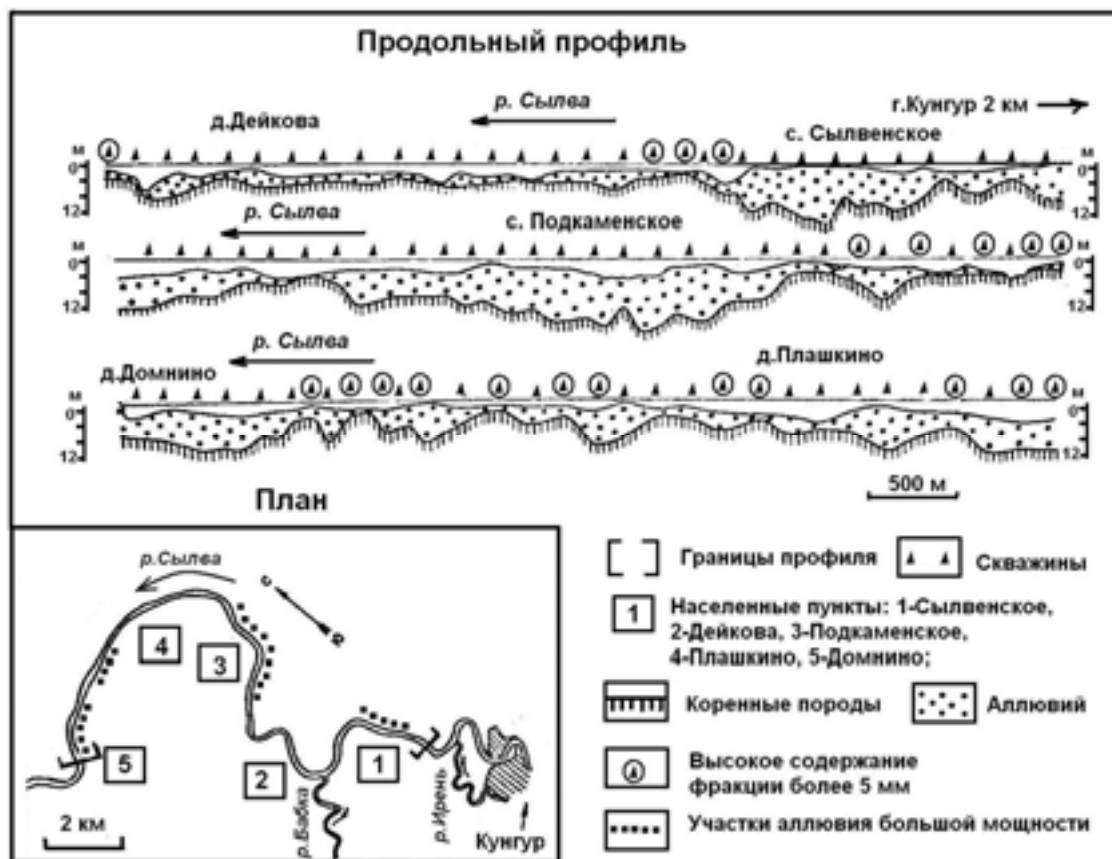


Рис. 6. Строение аллювия р. Сылта на Плашкинском песчано-гравийном месторождении, продольный профиль и план [18]

ях р. Чусовой, установлены большие мощности песчано-гравийного аллювия. Повышенные концентрации грубообломочного аллювия выявлены на левых притоках Камы – р. Белой и р. Уфы, среди проявлений сульфатного карста. Мощности песчано-гравийных отложений достигают на р. Белой 30–60 м, р. Уфе – 30 м.

Россыпи алмазов распространены в долинах левых притоков р. Камы. Здесь проявляется региональный тектонический подъем земной коры всего Западного Урала. Реки пересекают карстующиеся горные породы. Кровля коренных карстующихся пород (подошва аллювия) при растворении опускается. Одновременно опускается грубообломочный аллювий, наиболее обогащенный алмазами. Боковая эрозия не способна перемыть низко расположенные осадки. Эти речные отложения становятся захороненными, т.е. мертвым аллювием. При каждом новом перемыве они наращиваются сверху ал-

лювием малой мощности и обогащаются алмазами. В течение продолжительного времени такая продольная карстовая форма, соответствующая ориентировке речной долины, служит ловушкой алмазов, которые концентрируются в интервале небольшой мощности. Время накопления алмазов соответствует времени образования всех эрозионно-аккумулятивных и наложенных террас. Если в карстующихся породах есть нерастворимый компонент, то он перекрывает кровлю карбонатов, образуя элювий. Аллювий оказывается в своеобразном элювиальном мешке. Формируются сложно построенные переглубленные речные долины.

Известно, что наибольшие концентрации алмазов на Урале связаны с наиболее молодыми речными отложениями (голоцен). Аллювий на карбонатном плотике обычно богаче алмазами, чем аналогичные отложения на терригенном плотике. Продукты разрушения терригенных по-

род разубоживают содержания алмазов в зоне развития аллювия с терригенным плотиком. Ближе к плотику (основанию аллювия) содержание алмазов возрастает.

В долине р. Чикман (бассейн р. Яйвы – правого притока Камы) (рис. 7) происходит региональный подъем земной коры, как и в целом на Западном Урале.

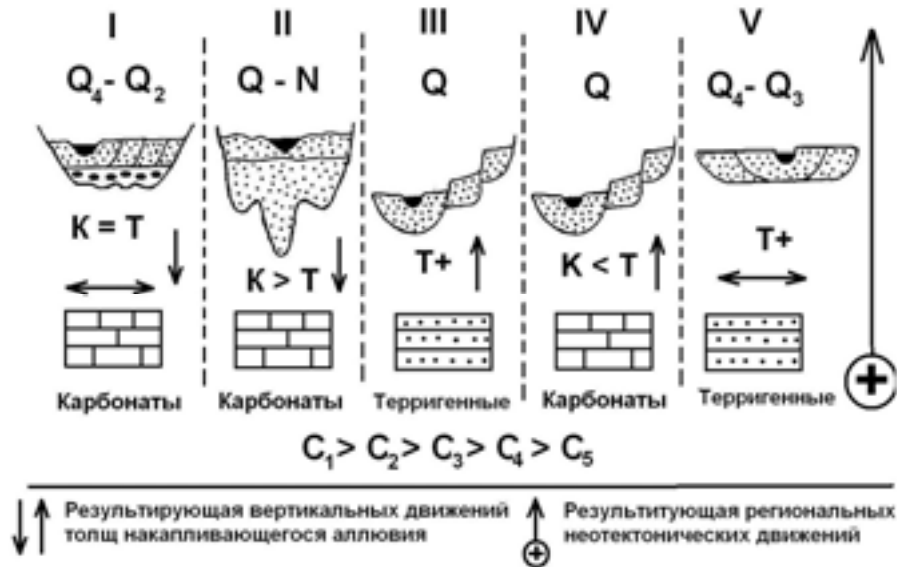


Рис. 7. Строение террас в долине р. Чикман и содержание алмазов в аллювии [18]

5. ЧЕТВЕРТИЧНЫЙ АЛЛЮВИЙ

Дифференциация состава аллювия в разрезе и по латерали. По вертикальному разрезу в каждом пункте долины изменение состава аллювия очень резкое, легко просматривается. На всех участках долины в разрезах аллювия выдерживается единый тренд возрастания крупности аллювия сверху вниз (к подошве аллювия).

По латерали структура аллювия регионально и локально меняется. Дифференциация аллювия по латерали отложений имеет тренд уменьшения обломков от истоков к устью. Мода осадка (особенно русловой фации) сокращается к устью реки. На р. Каме, Чусовой, Белой это оценено по весьма представительным данным.

Аллювий голоцена р. Чусовой на отрезке г. Чусовой – устье р. Чусовой и далее аллювия р. Камы до ее устья изучен в 20 точках – протяженность исследованного объекта 900 км. Обобщены данные нескольких тысяч анализов, характеризующих ПГС аллювия месторождений. Содержание фракции +5 мм в ПГС на этом отрезке Чусовой

и Камы сокращается с 84 до 20–30 %. Закономерное изменение крупности аллювия обусловлено региональными неотектоническими движениями (см. рис. 4).

Структура крупнообломочного аллювия разных частей долины. Кривая распределения обломков разная для аллювия горного (максимум содержаний среди крупных фракций), равнинного (максимум среди мелких фракций) и горно-равнинного (два максимума среди крупных и мелких фракций). При этом создающийся аллювий русловой фации отличается сопряженностью содержаний фракций.

По долине реки от истока к устью меняется структура аллювия. Это происходит на границе гравийных и песчаных фракций (создается дефицит содержания фракций). Такой процесс автором отмечен среди горно-равнинного аллювия России и стран СНГ.

Зональность распределения псефитов (+5 мм) в плане. В Пермском крае и на Западном Урале в связи с динамикой потока

рек зональность распределения обломков ярко выражена. Общий тренд падения скоростей потоков ориентирован от Урала к равнине. Анализ очень представительного (более 9 000) числа рассевов ПГС руслового аллювия на гранулометрические фракции свидетельствует о зональном распределении содержаний гравия (+5 мм). От Урала к равнине содержание гравия сокращается от 70 % и более до 30 % и менее (см.

рис. 4, табл. 2). Тренд скорости речных потоков и тренд сокращения содержаний гравия идентичны [5, 10, 16–18].

Как видим, при всем разнообразии источников питания водный поток на рассматриваемой площади способен формировать (накапливать) их по определенному закону. Тренд осадконакопления обломков аллювия строго повторяет тренд скорости потоков.

6. АЛЛЮВИЙ В ГРАНИЦАХ КАМСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩ

Камские водохранилища (Камское, Воткинское, Нижне-Камское) – формы глубинной эрозионной деятельности р. Камы, сформированные за последний миллион лет и превращенные человеком в озеровидные водоемы сложной конфигурации. Продукты разрушения Уральских гор транспортировались притоками Камы на территорию Камского и Воткинского водохранилищ. Одна часть обломочного материала (аллювия) накапливалась и сохранилась до настоящего времени на территории своего первичного захоронения. Вторая часть при подъеме земной коры была перемыта Камой и пошла на формирование более молодого аллювия (низких камских террас). Территория водохранилищ явилась аккумулятором разновозрастного поликомпонентного обломочного песчано-гравийного материала, отличающегося по возрасту до одного миллиона лет и более [12, 13].

Месторождения ПГС в зонах водохранилищ можно разделить на затопленные и береговые (абразионные). Их изучение и разработка должны вестись по-разному.

Затопленные месторождения ПГС в зонах водохранилищ характеризуются подошвой полезной толщи, находящейся на разных глубинах от поверхности водохранилищ (не более 35–40 м). Часть геологических объектов в зоне водохранилищ изучена в прошлом, до затопления месторождений. Это поиски месторождений ПГС, инженерные изыскания под строительство водохранилищ, исследования аллювия в зонах примыкания к водохранилищам и др.

Месторождения ПГС имеют разную значимость по площади водохранилищ.

Первый тип (русловой) – месторождения затопленного русла Камы и устьевых участков притоков Камы в границах водохранилища. Эту территорию можно рассматривать как большой потенциальный объект для первоочередной разработки ПГС.

Второй тип (террасовый) – месторождения затопленных террас Камы и устьевых участков ее притоков. Месторождения в границах поймы, I–II террас следует оценивать с учетом геологического строения террас и принципа разработки.

Третий тип (абразионный) – месторождения ПГС, связанные с абразионными берегами водохранилищ [12]. В этих зонах прибоем волн перерабатываются отложения речных террас – вскрышные отложения предполагаемых месторождений ПГС. Абразия линейно вдоль берега снимает вскрышу, приращивает запасы ПГС. Разработка ПГС вдоль абразионного берега будет провоцировать усиление абразии, т.е. приращивать объемы гравия для разработки.

Четвертый тип (рекреационных берегов) – месторождения ПГС водохранилищ. Создание на берегах водохранилищ зон отдыха, размещение пляжей, спортивных комплексов, лечебно-курортной зоны и т.п. может быть совмещено с разработкой месторождений ПГС. Изменение конфигураций берегов водохранилищ с целью увеличения полезной площади рекреационных территорий может быть совмещено с

разработкой месторождений.

Речные потоки и петрографический состав псефитов аллювия, источники питания. Общее число рек в Прикамье велико, протяженность каждой реки с притоками значительна. Они распространены на огромных площадях Пермского края. В Прикамье в этом отношении можно выделить две группы пород в качестве источников питания:

- 1) долгоживущие и участвующие в формировании четвертичных псефитов;
- 2) ограниченно живущие и не участвующие в качестве псефитов.

Спектр горных пород источников питания очень широк в отношении возраста отложений (PR-P₁ на Западном Урале и P₂-N на Восточно-Европейской равнине). По составу они включают изверженные (мало), метаморфические (часто) и осадочные (преобладающие) породы.

Первая группа пород источников питания, формирующих псефиты антропогена, представлена горизонтами или толщами конгломератов Западного Урала широкого возрастного диапазона от PR до MZ. В протерозое выделены горизонты конгломератов, включающих обломки в основном устойчивых горных пород. Есть конгломераты ордовика, силура и девона.

Мезозойские конгломераты северо-запада Прикамья составляют очень малую долю в разрезе этих пород. Их особенностью является высокое содержание псефитов кварца, кварцевых песчаников, кварцитов, меньшее – кремней и яшм (18–37 %).

Палеогеографическая ценность псефитов. Как видим, в границах Прикамья и западного Урала речные потоки еще в очень далеком прошлом (PR) проявили себя в формировании толщ конгломератов. Создавались толщи относительно небольших мощностей, но состоящие в основном из псефитов устойчивых пород. Появились разнообразные петрографические ассоциации псефитов. Древние ассоциации при эрозионных процессах перерождались под влиянием речных потоков в более молодые, например, верхнепермские конгломе-

раты с еще более устойчивыми породами псефитов четвертичного аллювия. Шла дифференциация псефитов на устойчивые (долгоживущие) и неустойчивые. К числу последних принадлежат карбонаты. Сульфаты, кварц-полевошпатовые песчаники, аргиллиты (плотные глины P₂) совсем не принимали участия в создании псефитов. Они распространены на очень широких площадях Прикамья и размываются реками Прикамья. Это неинформативные псефиты для целей восстановления палеогеографии и создания месторождений ПГС. Вместе с тем речные потоки создавали месторождения ПГС даже среди пород, не способных к псефитообразованию (аргиллиты и песчаники (P₂), сульфаты, частично карбонаты).

Палеореки (T, J₂, K, P, N) в Прикамье и на Урале в зависимости от тектоники и других факторов имели разное направление течения. В период пенепленизации Урала реки текли в основном вдоль Урала (K, P), широтная ориентировка рек известна в верховьях Камы (T, J₂), а также на Урале в рифее и ордовике, была и меридиональная ориентировка рек (K, P, N). Смена направления течения в значительной степени определяется тектоникой. За этими изменениями следовало появление новых источников питания обломочным материалом для аллювия.

Очень продолжительный этап геологической истории Прикамья сопровождался накоплением аллювия. По аллювию можно с определенной достоверностью определить тектонику разновозрастных рубежей геологической истории изучаемой территории. По составу аллювия устанавливаются источники питания разных геологических эпох. Аллювий нередко оказывается вмещителем очень ценных полезных ископаемых: алмазов, газа, нефти, меди, строительных материалов (песок, гравий), воды, волконскоита (зеленая, редко встречающаяся природная краска) и др. Пермский край и примыкающие к нему территории с севера и юга заключают богатую информацию по аллювию в связи с тектоникой и источниками питания. Эта территория может име-

новаться весьма информативным классическим полигоном по разным проблемам накопления осадков в речных долинах.

Средний петрографический состав можно достоверно оценить, если следовать формуле Ричардса–Чечетта. Масса пробы при наличии в ПГС валунов 200 мм составит 1,6 т. Анализ такой пробы очень дорогой. Авторы разработали экспресс-метод анализа, позволяющий по 100 обломкам и массе пород 3–5 кг успешно решать эти задачи (Авторское свидетельство), сохраняя необходимую точность и достоверность о составе псефитов в пробе.

Способ скважинной гидродобычи (СГД) осваивают разными темпами в России и других странах. Он основан на гидравлическом принципе: разрушении горного массива у забоя скважины, пульпоприготовлении и транспортировке пульпы через другие скважины на поверхность земли. Для СГД перспективны легкодиспергируемые, пористые, рыхлые или слабосвязанные залежи полезных ископаемых: россыпи, коры выветривания, разнообразные рудные и нерудные полезные ископаемые, коренные руды зон тектонических нарушений после предварительного взрывного дробления [2]. По СГД капитальные вложения снижаются в 2–3 раза, а себестоимость – в 1,5–2 раза. На первые места применения СГД выходят песчано-гравийные месторождения, титан-циркониевые россыпи, рыхлые железные руды, касситерит, золото и др.

В Прикамье СГД рационально проверить на объектах с ПГС в границах водохранилищ, алмазах эрозионно-карстовых депрессий и на медистых песчаниках и их отвалах. По традиционной технологии в прошлом из русел рек Камы и ее притоков только Камское пароходство извлекало 17 млн м³ ПГС. На объектах с меди-

стыми песчаниками ставились эксперименты по их разработке кучным выщелачиванием. СГД отличается высокой экологической безопасностью по отношению к кучному выщелачиванию. МГД и обогащение на установке МЦМ Пермской ЛОПИ могут совершенно по-новому решать эти проблемы по медистым песчаникам и ПГС аллювия Камы.

Химический состав аллювия Прикамья по долинам рек меняется. Это, прежде всего, прослеживается по составу отложений фаций. Пойменная фация содержит SiO₂ сравнительно мало (61–67 %), русловая – больше (70–80 %), прирусловой отмели максимально 85–95 %. Остальные компоненты (оксиды Fe, Al, Ca, Mg, Na, K) также изменяют содержания в связи с увеличением (уменьшением) главной составляющей аллювия – SiO₂.

Пески аллювия по долине р. Камы от истоков к устью изменяют содержание главного компонента (SiO₂). Констатируется его уменьшение от 94,98 % (Верхняя Кама) до 87,42 % на Нижней Каме. Это обусловлено сменой источников питания. В верховьях р. Кама размывает юрские пески, богатые рассматриваемым компонентом (SiO₂ – 98,5 %). По мере смещения к устью водные потоки размывают верхнепермские кварц-полевошпатовые песчаники и насыщают четвертичный аллювий (пески) химическими элементами – Ca, Mg, Al, Fe. Размываемые верхнепермские песчаники содержат SiO₂ в количестве 50–80 %. Влияют на состав Камского аллювия и левые притоки Камы. Они поставляют в долину Камы пески, близкие по химическому составу верхнепермским песчаникам. В долине Камы создается аллювий среднего состава продуктов размыва пород Урала, мезозоя на севере и верхнепермских пород Прикамья.

Библиографический список

1. *Анродов В.А.* О геоморфологии Молотовского Прикамья // Изв. Всес. геогр. об-ва. – 1943. – Вып. 1.
2. *Бабичев Н.И., Николаев А.Н.* Скважинная технология – новый способ освоения земных недр // Горный журнал. – 1995. – № 1. – С. 14–18.
3. *Горецкий Г.И.* Аллювий великих антропогенных прарек Русской равнины. – М.: Недра, 1964.
4. *Григорович Б.М., Немировская М.Г.* Месторождения минерального сырья для промышленности строительных материалов. – М.: Недра, 1987. – 143 с.

5. *Илалтдинов И.Я., Осовецкий Б.М.* Золото морских отложений Вятско-Камской впадины. – Пермь, 2009. – 230 с.
6. *Каравалева Т.И., Наумова О.Б.* Геологическое обоснование выбора участка в аллювиально-техногенных отложениях для очистки сточных вод от взвешенных веществ // *Перспективы науки.* – Тамбов, 2010. – С. 91–95.
7. *Левченко Е.Н.* Особенности вещественного состава титан-циркониевых россыпей – основа прогноза их технологических свойств на ранних стадиях геолого-разведочных работ: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – М., 2004.
8. *Лунев Б.С.* Дифференциация осадков в современном аллювии. – Пермь, 1967. – 333 с.
9. *Лунев Б.С., Наумова О.Б.* Атлас геологии россыпей. Т. I. – Пермь, 2005. – 344 с.
10. *Лунев Б.С., Наумова О.Б., Коврижных С.Б.* Месторождения песка и гравия в границах Камского и Воткинского водохранилищ // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов. Т.1. Гидро- и геодинамические процессы // Тр. междунар. науч.-практ. конфер. – Пермь, 2011. – С. 109–113.
11. *Лунев Б.С., Печеркин И.А.* Переработка берегов Камского водохранилища в связи с особенностями строения террас // Уч. зап. Перм. ун-та. Т. 18. Вып. 2. – Пермь, 1961.
12. Мелкие ценные минералы в мезо-кайнозойском аллювии Пермского края / *Б.С. Лунев, В.А. Наумов, О.Б. Наумова, В.Н. Брюхов, О.А. Мишианов* // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении / Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. – Вып. 13. – Пермь, 2010. – С. 240–243.
13. *Мизенс Г.А.* Верхнепалеозойский флиш Западного Урала. – Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 1997. – 229 с.
14. *Наумов В.А.* Минерагения и перспективы комплексного освоения золотоносного аллювия Урала и Приуралья. – Пермь: изд-во Пермского нац. исслед. ун-та, 2011. – 182 с.
15. *Наумов В.А., Лунев Б.С., Наумова О.Б.* Комплексное изучение и использование месторождений песка и гравия Пермского края // *Перспективы науки.* – 2010. – № 1. – С. 5–9.
16. *Наумов В.А., Лунев Б.С., Наумова О.Б.* Мелкие ценные минералы в мезо-кайнозойском палеоаллювии Пермского края // Материалы XIV междунар. совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. – Новосибирск, 2010. – С. 400–402.
17. *Наумов В.А., Лунев Б.С., Наумова О.Б.* Мелкие ценные минералы россыпей // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Сер. «Естественные и технические науки». – 2010. – № 4. – С. 123–126.
18. *Наумова О.Б.* Атлас форм рельефа. Т. 3. Формы рельефа Прикамья. – Пермь: изд-во Перм. ун-та, 2001. – 316 с.
19. О литологофациальных особенностях золотоносного равнинного аллювия / *Б.С. Лунев, Г.И. Блом, В.И. Игнатъев* [и др.] // Вопросы методики поисков россыпей с мелкими зёрнами ценных минералов. – Вып. 1. Деп. ВИНТИ, 1980. – С. 2–36.
20. *Рамзес Б.Я.* Поиски и разведка песчаных и гравийных месторождений. – М., 1959. – 132 с.
21. *Чернышев Н.И.* Опыт палеогеографической реконструкции верхнепермских отложений Среднего Прикамья с помощью каротажных материалов // *Геология и петрография Западного Урала.* – 1976. – Вып. 7.

ALLUVIUM OF PRIKAMYE

B.S. Lunev

Alluvium is widely developed in nature and involves a lot of minerals, deposits, building materials, water, oil, etc. The area of the Quaternary alluvium in Kama region is very vast and of high quality. Large sand and gravel deposits are covered by reservoirs. The history of the Quaternary alluvium is associated with rewashing of intermediate collectors – conglomerates. Neotectonic movement, karst, climate change also influenced the formation of the alluvium. Complex usage of alluvium within the area of reservoirs can result in obtaining a series of goods – gravel, concrete sand, small precious minerals – gold, zirconium, titanium, etc.

Keywords: alluvium, neotectonics, karst, power supplies, reservoirs, complex sand and gravel deposits, hydraulic mining wells.

Сведения об авторе

Лунев Борис Степанович, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры поисков и разведки полезных ископаемых, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: poisk@psu.ru

Материал поступил в редакцию 26.06.2013 г.

ТАНТАЛ-НИОБИЕВАЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В МЕЗОЗОЙ-КАЙНОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ БАССЕЙНА ВЕРХНЕЙ КАМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ И ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ РЕГИОНА*



Б.М. Осовецкий,
Естественнаучный институт
Пермского государственного
национального
исследовательского
университета

Представлены результаты изучения тантал-ниобиевой (минералы ильменорутит, колумбит, лопарит, Nb-ильменит, Nb-перовскит, танталорутит, пирохлор) и редкоземельной (Ce-монацит, флоренсит, куларит, алланит, Ce-лопарит, Ce-перовскит) минерализаций в терригенных мезозой-кайнозойских отложениях бассейна верхней Камы. Сопутствующими полезными минералами являются золото, платиноиды, алмаз, касситерит, ильменит, циркон, рутит и др. Проведены полевые исследования с отбором и обогащением шлиховых и валовых проб на винтовом сепараторе и шлюзе. В лабораторных условиях применены эффективные экспресс-методы обработки концентратов и выделения россыпеобразующих минералов. Использованы методы электронной микроскопии, минералогический, микрозондовый, рентгенофлуоресцентный, дифрактометрический и термический анализы. Перспективы освоения минерально-сырьевой базы региона связаны с возможностью обнаружения комплексных россыпей и попутного извлечения ценных минералов при разработке месторождений песчано-гравийных строительных материалов.

Ключевые слова: минералы ниобия и редких земель, золото, платиноиды, алмаз, верхняя Кама, методы исследования, комплексные россыпи, песчано-гравийные месторождения.

ВВЕДЕНИЕ

Территория бассейна верхнего течения р. Камы в тектоническом отношении находится на восточной окраине Восточно-Ев-

ропейской платформы. Известно, что окраинные части платформ отличаются особым геотектоническим режимом, характе-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-05-96002-р_урал_a).

ризующимся различной подвижностью блоков кристаллического фундамента, активной разломной тектоникой, своеобразием строения кристаллического фундамента, влиянием мантийных процессов на осадочную оболочку и т.д. Эти особенности проявляются в формировании здесь необычных типов рудопроявлений [1].

Присущие данной территории специфические геотектонические процессы проявляются на фоне сложного геологического развития региона с неоднократной инверсией тектонических движений земной коры. В палеозое она являлась областью умеренного опускания и входила в состав Верхнекамской впадины. В начале мезозойской эры в северной части Верхнекамской впадины начинается формирование наложенной Вятско-Камской впадины в результате более интенсивного опускания земной коры. Однако в период со среднетриасовой по раннеюрскую эпохи эта территория вновь активно поднималась, что привело к отсутствию отложений соответствующего возраста на территории впадины.

Наиболее важным событием этого периода являлось образование раннемезозойской коры выветривания, развитой на терригенно-карбонатных породах верхней перми и нижнего триаса. К сожалению, до сих пор она не закартирована на данной площади, поскольку принималась за озерно-болотные отложения и целиком относилась к «рудной» пачке средней юры. Данная кора имела широкое распространение и перекрывала также породы разрушенного к тому времени уральского горного сооружения. В пределах Уральской складчатой системы она в дальнейшем была размыта в результате неотектонического подъема территории. Однако в пределах опускающихся блоков земной коры она сохранялась и заполняла днища приуроченных к ним депрессий. Именно с образованиями раннемезозойской коры выветривания или продуктами ее переотложения связана основная часть уральских россыпей золота, платиноидов и алмазов.

В среднеюрскую эпоху возобновилось опускание территории Вятско-Камской впадины. Это создало благоприятные предпосылки для сохранения здесь раннемезозойской коры выветривания. В течение среднеюрской эпохи на территории бассейна верхней Камы сформировался замкнутый бассейн континентального осадконакопления. Благодаря неоднократно омоложению рельефа соседних складчатых областей (Урала и Тимана) и прерывистому опусканию территории впадины время от времени активизировалась эрозионная деятельность. Речные потоки стекали сюда с соседних горных сооружений (с востока и севера), а также с возвышенностей Вятской зоны валов (с запада) и Северо-Татарского свода (с юга). На первом этапе среднеюрские палеопотоки размывали раннемезозойскую кору выветривания, в результате чего сформировался базальный горизонт, сложенный продуктами ее переотложения. Он представлен толщей сильно ожелезненного валунно-галечного с глинистым заполнителем обломочного материала.

Переотложениями раннемезозойской коры выветривания и сносом обломочного материала с Урала и Тимана имели определяющее значение для формирования минерализации мезозой-кайнозойских пород бассейна верхней Камы. Известно, что Урал является одной из крупнейших в мире провинций благородных металлов, а также характеризуется наличием тантал-ниобиевой и редкоземельной минерализаций. Коренные месторождения золота известны и на Тимане. В ходе раннемезозойского горообразования на Урале и Тимане происходила мобилизация россыпеобразующих минералов из пород первоисточников и промежуточных коллекторов. Активный перенос этих минералов в речных системах происходил и в раннетриасовое время, но значительно активизировался в среднеюрскую эпоху.

В позднеюрскую и раннемеловую эпохи опускание территории Вятско-Камской впадины значительно усилилось, и континентальное осадконакопление сме-

нилось морской трансгрессией. Затем вновь длительное время господствовал континентальный режим при отсутствии осадконакопления.

На неотектоническом этапе развития территории ярко проявился дифференцированный характер движений земной коры в различных блоках. В частности, энергичное поднятие в четвертичное время испытала территория бассейна верхнего течения р. Косы, в результате чего сформировались Верхнекамское неотектоническое поднятие и соответствующая геоморфологическая структура – Верхнекамская возвышенность. Наоборот, на территории бассейна р. Весляны происходило неотектоническое опускание (в современном рельефе – Веслянская низменность).

Активный неотектонический подъем территории бассейна верхнего течения р. Косы сыграл большую роль в создании условий для концентрации ценных минералов в современной аллювии. Этому способствовали следующие факторы: перемыв раннемезозойской коры выветривания, при формировании которой происходила концентрация минералов, устойчивых к агентам химического выветривания; переотложение в современной аллювии рек полезных минералов, находившихся в базальном грубообломочном горизонте средней юры и других промежуточных коллекторах (галечники верхней перми и нижнего триаса). Современный подъем земной коры на территории Верхнекамского неотектонического поднятия сопровождался активным врезанием рек в подстилающие породы, увеличением скорости водного потока и активизацией процессов механической концентрации тяжелых минералов [2].

Минерально-сырьевой потенциал территории бассейна верхней Камы активно эксплуатировался на протяжении многих лет. Сидеритовые железные руды базальных горизонтов средней юры использовались как сырье для металлургии. Фосфориты нижнего мела применялись в качестве минеральных удобрений. Район богат строительными материалами (гравий

и песок), которые вскрыты многочисленными карьерами.

Наличие повышенных содержаний золота в мезозой-кайнозойских отложениях бассейнов верхних течений Камы и Вятки было установлено еще в первой четверти XIX века. Добыча металла в ограниченных объемах проводилась старательскими артелями. В начале следующего века были обнаружены также платиноиды.

В течение XX века неоднократно проводились поисковые работы на россыпное золото. Однако они не привели к открытию месторождений. Основными причинами являются невысокие концентрации золота, преобладание весьма мелких, сильно уплощенных частиц металла, плохо улавливаемых гравитационными методами, и присутствие в опробуемых толщах маломощных золотоносных прослоев, рассредоточенных как в плане, так и в разрезе. Были допущены существенные ошибки в выборе способов опробования. Так, большой упор был сделан на бурении с опробованием керна интервалами по 0,5–1 м. Однако попасть скважиной в золотоносный прослой довольно трудно. Даже если это происходило, то в изучаемой пробе наблюдалось сильное разубоживание концентраций золота, поскольку мощность обогащенного золотом прослоя обычно не превышала 10 см.

Проведенные сотрудниками Пермского университета с 1999 г. планомерные исследования минерально-сырьевого потенциала бассейна верхней Камы привели к следующим результатам. К 2003 г. было оконтурено несколько полигонов в долинах верхних течений малых рек со средним содержанием золота в русловом аллювии до 100 мг/м³ и более. Попутно были оценены содержания платиноидов [3].

В дальнейшем были установлены новые формационные типы золоторудной минерализации (ртутистое золото и амальгамы). Обнаружены интерметаллиды золота с оловом и медью, электрум, новые минеральные виды платиноидов. Выявлены объекты, образованные с участием наночастиц золота.

В 2006 г. на территории Вятско-Камской впадины в результате совместных работ сотрудников ЗАО «Пермгеологодобыча» и Пермского университета были обнаружены первые алмазы. Позднее нами было найдено еще несколько мелких алмазов [4, 5].

В последние годы при детальном изучении ранее полученных шлихов и концентратов нами были обнаружены многие

редкоземельные и тантал-ниобиевые минералы, описанию которых посвящена первая часть данной статьи.

Таким образом, представление о минерально-сырьевой базе территории бассейна верхней Камы за последнее десятилетие кардинально изменилось, что позволяет вновь поставить вопрос о благоприятных перспективах ее освоения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Полевая стадия. Во время летних полевых экспедиций в период с 1999 по 2012 г. сотрудниками Пермского университета на территории бассейна верхнего течения р. Камы был выполнен большой объем работ по опробованию и обогащению мезозой-кайнозойских отложений. Наиболее массовым было шлиховое опробование современного аллювия с отбором и отмывкой в лотке или на винтовом шлюзе проб объемом до 20 л. По керну скважин была изучена золотоносность верхнепермских, нижнетриасовых и юрских отложений. Достаточно широко применялось бороздовое опробование (пробы от 50 до 500 л) с обогащением материала на винтовом сепараторе и получением концентрата массой в несколько килограммов. При изучении алмазности территории обогащались пробы объемом 1–2 м³, и масса концентратов возросла до 20–30 кг. Кроме того, отбирались точечные пробы массой до 1 кг для непосредственной обработки в лаборатории с целью определения гранулометрического и минерального состава отложений. Общее количество отобранных проб составляет около одной тысячи.

При выполнении гранта РФФИ (2011–2013 гг.) нами впервые отобраны и обогащены малые технологические пробы (50–100 л) с целью определения концентраций всех ценных минералов (кроме алмазов) и оценки эффективности гравитационных методов обогащения россыпных отложений. Пробы отбирались из русловых грубообломочных отложений

верхних течений рек Камы, Кодзи, Лолога, Янчера, Чуса, Юма, Косы, Кужвы, Дозовки и карьеров, вскрывших базальные галечники средней юры в бассейнах тех же рек.

Лабораторная стадия. На начальном этапе лабораторной стадии проводились разнообразные операции пробоподготовки для выполнения гранулометрических, минералогических, электронно-микроскопических, термических, дифрактометрических и прецизионных аналитических исследований. Шлихи и концентраты рассевались на классы, которые разделялись в бромформе с выделением тяжелой фракции. Тяжелые минералы фракционировались с получением магнитной, сильно- и слабоэлектромагнитной и неэлектромагнитной подфракций. С целью выявления алмазов выполнялась операция термохимического разложения неэлектромагнитной подфракции в щелочи. В полученном ультраконцентрате сохранялись также золото, платиноиды и многие другие ценные минералы. Последние из малообъемных проб выделялись экспресс-методом (способом домывки тяжелой фракции в чашке с бромформом) с изучением небольшого по массе ультраконцентрата. В нем удалось также сконцентрировать многие тантал-ниобиевые и редкоземельные минералы, что существенно облегчило их отбор и последующую диагностику.

Описание морфологических особенностей ценных минералов проведено с применением методов электронной микро-

скопии на сканирующих электронных микроскопах JSM 6390LV с приставками для микрозондового анализа и JSM 7500F фирмы «Jeol». В частности, применение методов высокоразрешающей электронной микроскопии позволило установить присутствие в мезозой-кайнозойских отложениях бассейна верхней Камы нанозолота в различных морфологических проявлениях.

Минеральный состав тяжелой фракции определялся под бинокулярным микроскопом с диагностикой полезных минералов микрозондовым методом. Этим же методом определен химический состав всех ценных минералов. Всего автором выполнено около одной тысячи микрозондовых анализов.

Рентгенофлуоресцентный анализ применялся для определения общего химического состава полученных концентратов и фракций. Этот вид анализа позволял с

высокой точностью установить суммарное содержание тантала, ниобия и редких земель, что дало возможность контролировать результаты минералогического анализа. Кроме того, минеральный состав различных подфракций (электромагнитных и неэлектромагнитной) устанавливался методом порошковой дифрактометрии с целью контрольного определения содержаний некоторых ценных минералов (например, монацита, ильменорутила, касситерита). Термический анализ применен для изучения состава глинистых, железистых и глиноземистых компонентов. В частности, с использованием этого анализа удалось установить присутствие бокситов в составе глинистых базальных отложений средней юры, что доказывает их образование в результате перемиыва продуктов раннемезозойской коры выветривания.

ТАНТАЛ-НИОБИЕВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Общее содержание *ниобия* в концентратах, полученных при обогащении мезозой-кайнозойских отложений ряда рек бассейна верхней Камы, установлено рентгенофлуоресцентным анализом в количестве 0,005–0,009 мас.%. В пересчете на исходные отложения содержание Nb_2O_5 составляет 150–300 мг/м³ (табл. 1).

Важнейшими минералами-носителями ниобия и тантала в отложениях юго-восточной части Вятско-Камской впадины являются колумбит-танталит, ильменорутил и ниобиевый ильменит.

Наиболее высокие содержания ниобия и тантала отмечены в *колумбит-танталите* (Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в сумме от 63 до 75 %) (табл. 2). Данный минерал встречается в современном аллювии в количестве до 10 г/м³. Именно в этом минерале сконцентрирована основная доля тантала (среднее содержание Ta_2O_5 в нем составляет 13,75 мас.%).

Следующим по значению минералом-носителем ниобия является *ильменорутил*. Его концентрация в породе оценива-

ется величиной порядка 0,5–1 г/м³. Содержание Nb_2O_5 в минерале в среднем составляет около 10 %, Ta_2O_5 – около 0,5 %.

В качестве минерала-носителя ниобия *ниобиевый ильменит* не уступает выше-названным минералам, хотя содержание Nb_2O_5 в нем не превышает 2,5 %. Это объясняется, с одной стороны, повышенным содержанием ильменита в составе аллювия (до 1500 г/м³), с другой – ниобиевая разность ильменита достаточно широко распространена в районе. По данным массового микрозондового анализа нескольких сотен зерен ильменита, доля ниобиевой разности составляет до 3 % общего их количества. Формой нахождения ниобия в ильмените являются игольчатые микро- и нановключения колумбита-танталита длиной в десятки микрон и до 0,1 мкм и менее в поперечнике. Они были обнаружены под электронным микроскопом и подтверждены микрозондовым анализом. Для этих включений характерно также присутствие тантала, хотя и в небольших количествах.

Таблица 1

Химический состав концентратов, мас.%

Компо- нент	Современный аллювий, галечник					Юрские отложения		
	Янчер	Лолог	Кужва	Коса	Кодзь	песок	галечник	
						Черная	Кодзь	Кужва
SiO ₂	25,63	34,02	29,05	28,43	33,80	19,13	25,01	25,11
TiO ₂	12,633	6,479	9,815	10,186	7,568	27,403	17,169	18,250
Al ₂ O ₃	14,77	23,02	19,35	18,90	23,11	12,93	23,57	19,36
FeO*	21,08	18,66	19,92	21,62	18,09	25,40	21,12	21,98
MnO	1,524	1,812	1,904	1,450	1,434	1,742	1,390	1,424
CaO	3,57	4,65	3,35	3,83	5,28	1,40	1,01	5,97
MgO	2,10	2,33	2,30	1,81	1,86	1,60	1,43	1,13
Na ₂ O	0,267	0,297	0,263	0,281	0,330	0,235	0,254	0,242
K ₂ O	0,052	0,064	0,054	0,086	0,067	0,055	0,065	0,069
P ₂ O ₅	0,090	0,043	0,062	0,085	0,057	0,121	0,082	0,120
S	0,038	0,079	0,016	0,016	0,017	0,012	0,011	0,010
Ba	0,0477	0	0,0005	0,0005	0	–	–	–
Cr	0,7793	1,8909	1,3937	1,3975	1,7591	–	–	–
Cu	0,0030	0,0016	0,0015	0,0014	0,0007	–	–	–
Zn	0,0493	0,0475	0,0472	0,0455	0,0449	0,0457	0,0598	0,0346
Pb	0,0009	0,0010	0,0010	0,0010	0,0011	0,0008	0,0010	0,0009
Ni	0,0091	0,0074	0,0082	0,0092	0,0074	0,0087	0,0081	0,0073
Sr	0,0128	0,0181	0,0105	0,0169	0,0268	0,0043	0,0042	0,0303
V	0,0477	0,0347	0,0382	0,0403	0,0359	0,0343	0,0293	0,0322
Zr	0,6907	0,7207	0,9688	0,8484	0,7608	0,4938	0,6073	0,4785
La	0,0174	0,0052	0,0079	0,0109	0,0096	0,0177	0,0195	0,0388
Nb	0,0071	0,0046	0,0056	0,0057	0,0053	0,0088	0,0078	0,0061
Сумма	83,40	94,19	88,60	89,10	94,28	86,20	90,70	94,05

Примечание: * суммарное содержание оксидов железа; – элемент не определялся (здесь и далее); аналитик К.П. Казымов.

Таблица 2

Химический состав минералов-носителей ниобия и тантала, мас.%

Оксид	Ниобиевый ильменит			Ильменорутил		Колумбит		Пирохлор
	Чус	Кужва	Кодзь	Лолог	Коса	Чус	Янчер	Кодзь
UO ₃	–	–	–	–	0	0	0	0
Nb ₂ O ₅	1,87	1,75	1,28	3,63	22,66	67,52	48,99	76,46
Ta ₂ O ₅	0	0,37	0	0	5,24	6,08	26,97	0
ThO ₂	–	–	–	–	0,18	0	0	0,23
SiO ₂	2,02	–	1,49	1,67	5,38	–	–	1,29
TiO ₂	53,51	53,46	48,79	84,70	49,54	3,53	1,51	1,54
Al ₂ O ₃	1,69	0,61	3,93	1,41	2,91	0,81	0,52	1,22
V ₂ O ₃	–	–	–	1,16	–	0,13	–	–
Sc ₂ O ₃	–	–	–	–	–	0,37	–	–
Y ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	0,89	1,89
TR ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	1,78
FeO*	36,55	39,77	39,97	4,54	13,79	14,17	16,83	0,41
MnO	3,46	2,80	2,91	0,10	0	4,39	3,86	0
CaO	–	–	–	0,17	–	–	–	14,99
MgO	0,38	0,39	0,23	–	0,22	0,39	–	–
CoO	–	0,14	0,25	–	–	–	–	–
ZnO	–	–	0,62	0,55	–	–	–	–
Na ₂ O	–	–	–	–	–	–	–	0,20
Сумма	99,48	99,29	99,47	97,93	99,92	97,39	99,57	100,01

Кроме того, в редких зернах в отложениях бассейна верхней Камы присутствуют *танталорутил*, *пирохлор*, *плюмбониобит*.

По ряду признаков предполагаемым первоисточником питания обломочных зерен минералов тантала и ниобия в отложениях юго-восточных районов Вятско-Камской впадины являются породы Вишневогорского комплекса Южного Урала. В качестве доказательства можно указать на совпадение минерального состава. Характерный для данного комплекса пирохлор обладает относительно низкой абразивной прочностью и устойчивостью к агентам химического выветривания, поэтому на территории Вятско-Камской впадины он не сохранился. О поступлении тантал-ниобиевых минералов на территорию Вятско-Камской впадины именно с юго-востока свидетельствуют также данные об уменьшении крупности и содержания их зерен в северных и северо-западных районах.

Для северных районов Вятско-Камской впадины (бассейн р. Весляны) характерны *ниобиевый лопарит* и *ниобиевый перовскит*. Лопарит постоянно встречается в современном аллювии в количестве до нескольких сотен зерен размером 0,25–0,1 мм на шлиховую пробу. Характерны искаженные двойники прораствания. Кристаллические индивиды обычно покрыты глинистыми и железистыми налетами. Под электронным микроскопом наблюдается ячеисто-сотовое строение поверхностного слоя минерала, обусловленное влиянием агентов химического выветривания (рис. 1).

В лопарите данного района содержание Nb_2O_5 в среднем составляет около 8 мас.%, а в разностях с максимальной долей луэшитового ($NaNbO_3$) минала – до 15 мас.% и более.

Перовскит более распространен, чем лопарит. Концентрация его зерен в среднеюрских базальных галечниках достигает 20–30 г/м³. Размер его зерен заметно больше, чем лопарита: преобладают час-

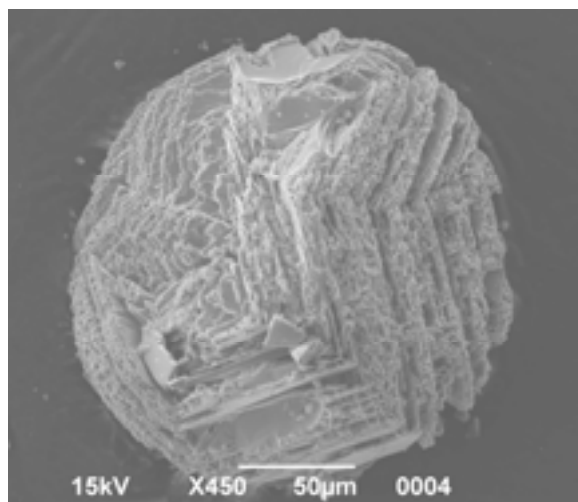


Рис. 1. Двойник кристаллов лопарита из аллювия р. Черной

тицы размером от 1 до 0,25 мм, но нередко присутствуют и более крупные.

Доля разностей перовскита с повышенным содержанием ниобия и тантала (суммарное содержание Nb_2O_5 и Ta_2O_5 более 2 мас.%) составляет около 3 % от общего числа его зерен (табл. 3).

Первоисточниками данных минералов являются, вероятно, щелочные породы и карбонатиты Карелии и Кольского полуострова. Их перенос происходил древними водными потоками (как речными, так и морскими) в течение длительной истории размыва пород Балтийского щита. В четвертичное время активным агентом переноса являлись ледники. Возможно, перовскит частично поступал из еще не обнаруженных карбонатитов и кимберлитов раннемезозойского возраста, расположенных, предположительно, в северных районах Вятско-Камской впадины или на прилегающих территориях. Минералами-индикаторами карбонатитов в мезозой-кайнозойских отложениях бассейна верхнего течения р. Камы, помимо перовскита, являются кальцитрит, бадделлит, щелочные амфиболы, монацит, флоренсит, циркон, сфен, апатит, а кимберлитов – пироп, хромдиопсид, пикроильменит, высокохромистый хромшпинелид, оливин, возможно муассанит.

Таблица 3

Химический состав разностей лопарита и перовскита бассейна р. Везляны с повышенным содержанием тантала и ниобия, мас.%

Оксид	Лопарит				Перовскит		
UO ₃	0,18	0	0	0	0	0	0,35
Nb ₂ O ₅	15,10	9,20	10,04	10,23	1,56	1,21	2,17
Ta ₂ O ₅	0,63	1,89	0,99	0,52	1,33	1,16	0
ThO ₂	0,75	0,78	1,11	0,43	0,45	0	0
SiO ₂	1,02	–	–	–	–	–	–
TiO ₂	33,99	38,40	39,68	38,72	49,32	53,78	50,02
Al ₂ O ₃	0,40	–	–	–	0,78	0,64	3,49
Y ₂ O ₃	0,65	0,59	0,63	0,58	0,46	0,31	–
TR ₂ O ₃	27,63	28,87	30,95	33,67	8,40	4,40	2,51
FeO*	0,37	0,52	0,14	0,33	2,36	1,93	0,86
MnO	0	–	–	0	–	–	0
CaO	2,48	4,49	4,53	4,03	30,98	34,75	35,07
SrO	5,53	4,64	4,14	1,95	1,73	1,09	–
BaO	1,25	–	0,05	0,16	1,10	–	–
Na ₂ O	10,00	10,62	7,75	9,37	1,53	0,74	3,13
Сумма	99,98	100	100,01	99,99	100	100,01	97,60

РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Суммарное содержание редкоземельных элементов в некоторых литологических разностях мезозой-кайнозойских отложений бассейна верхней Камы достигает 10 г/м³. Например, повышенные концентрации редких земель характерны для мелкозернистых песков и валунных галечников с повышенным содержанием тяжелых минералов, при накоплении которых создаются благоприятные условия для проявления процессов механической концентрации ценных минералов.

Главным минералом-носителем редких земель является *Се-монацит*, содержание которого в отложениях юго-восточных районов бассейна верхней Камы составляет от 0,2 до 7,5 г/м³. Присутствие монацита достаточно легко устанавливается при выделении неэлектромагнитной тяжелой подфракции, где его зерна концентрируются благодаря их диамагнитным свойствам (табл. 4).

Размер зерен монацита в основном колеблется в пределах от 0,25 до 0,05 мм, но в наиболее грубообломочных отложениях присутствуют зерна размером до 0,5 мм и более (табл. 5).

Тонкозернистый монацит характерен

для песчаных литофаций; в них существенно преобладают частицы размером менее 100 мкм. Намечается закономерное укрупнение зерен монацита в направлении с севера на юг. В том же направлении возрастают и его концентрации (в среднем в 2–3 раза).

В химическом составе монацита содержание оксидов редких земель составляет 50–70 мас.%. Для данного минерала характерно постоянное присутствие тория. Содержание ThO₂ в мономинеральной фракции монацита составляет в среднем около 6 мас.%, в отдельных зернах – до 20 мас.% (табл. 6).

В 2011 г. на территории бассейна верхней Камы нами был обнаружен *куларит* – аутигенная разновидность монацита, которая мало отличается от последнего по химическому составу. Он представлен землисто-серыми пористыми слоистого сложения зернами с матовым блеском и очень трудно узнается при минералогическом анализе, т.к. принимается за другие распространенные минералы. Куларит значительно крупнее, чем монацит, и его содержание в породе может быть на порядок больше, чем таковое монацита.

Таблица 4

Содержание монацита в отложениях бассейна верхней Камы

Объект	Современный галечный аллювий						Юрские пески	
	Чус	Янчер	Лолог	Кужва	Кодзь	Юм	Кодзь	Черная
Отложения, г/м ³	4,5	7,5	0,7	6,6	1,0	0,2	1,8	0,5
Неэлектромагнитная подфракция, %	2,6	3,9	1,6	3,2	2,1	0,5	2,5	0,9

Таблица 5

Гранулометрический состав зерен монацита, %

Объект	Возраст	Литология	Классы, мм				
			1-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	<0,05
Бассейн р. Весляны	J ₂	Песок	–	–	40	55	5
«	«	Галечник	–	12	80	6	2
Бассейн р. Вурлам	Q ₄	«	–	5	50	40	5
Бассейн р. Сюзъвы	«	«	1	25	63	8	3
Бассейн р. Чус	«	«	3	28	65	3	1

Таблица 6

Химический состав характерных редкоземельных минералов, мас. %

Компонент	Монацит			Куларит		Флоренсит		Алланит
	Чус	Коса	Вурлам	Юм	Черная	Лолог	Черная	Кодзь
SO ₃	0,70	0	0,20	0	1,16	0,19	0,53	–
UO ₃	0,43	0,65	2,56	0	0	–	–	0
P ₂ O ₅	30,82	26,44	31,42	15,75	25,60	29,12	27,49	–
SiO ₂	0,40	3,53	0,43	6,48	1,21	0,67	1,08	33,44
TiO ₂	0	0	0	0	0	–	–	0,58
ThO ₂	3,35	19,83	6,24	0,41	4,71	–	–	0,13
ZrO ₂	0,83	0,44	0,99	–	–	–	–	–
TR ₂ O ₃	62,01	46,12	55,67	56,52	61,05	30,18	20,08	28,33
Al ₂ O ₃	–	0,09	0,20	4,71	1,59	28,69	28,96	14,35
Sc ₂ O ₃	–	–	–	–	0,10	–	–	–
Y ₂ O ₃	–	0,48	0	0	–	–	–	–
FeO*	0	0	0	1,26	1,42	1,26	3,22	14,86
CaO	0,89	1,28	1,73	0,27	1,29	1,18	1,70	8,66
MgO	–	–	–	2,55	–	–	–	0,50
MnO	–	–	–	–	–	–	–	1,68
SrO	0,38	0,60	0,54	0,28	–	2,82	3,90	–
BaO	0	0,30	0	0,23	–	0,22	0,45	–
PbO	0	0,26	0	0	–	0	1,17	–
ZnO	–	–	–	–	–	–	0,66	–
F	–	–	–	0,73	–	–	–	–
Сумма	99,81	100,02	99,98	89,19	98,13	94,33	89,24	102,53

В юго-восточных районах Вятско-Камской впадины в заметных количествах присутствует также редкоземельный фосфат алюминия – *флоренсит*, содержание которого достигает 5 г/м³.

Из других редкоземельных минералов в небольших количествах здесь встречаются *алланит* и *гойяцит*.

В северных районах Вятско-Камской впадины среди редкоземельных минера-

лов, кроме монацита, распространены, как указывалось выше, лопарит с содержанием TR₂O₃ до 36 мас.% и перовскит (до 8,5 мас.%).

Широкое распространение редкоземельных минералов на территории Вятско-Камской впадины также связано с близостью Урала и Тимана, откуда поступила основная масса их зерен. В то же время разнообразие форм нахождения

редкоземельных элементов требует особого объяснения. Так, редкие земли (в основном в виде минералов монацита и куларита) образуют пленки и налеты на зернах золота, обогащают глинистые осадки, железистые новообразования, типичные для среднеюрской толщи, и т.д. Скорее всего, редкие земли связаны с раннемезо-

зойской корой выветривания, в ходе формирования которой, вероятно, происходила их мобилизация за счет разложения растительных и животных остатков, химического преобразования минералов группы эпидота, весьма характерных для данной территории, и т.д.

МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА РЕГИОНА И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ ОСВОЕНИЯ

За последнее десятилетие данные о минерально-сырьевой базе территории бассейна верхней Камы существенно расширились. Работами, проведенными в 1999–2003 гг. [3], были обоснованы ресурсы золота в долинах верхних течений ряда малых рек (Косы, Кодзи, Янчера, Кужвы, Лолога, Вурлама и др.). Среднее содержание золота на отдельных полигонах достигает 150 мг/м^3 , что примерно в два раза меньше минимально допустимого для промышленной отработки (табл. 7).

Золото здесь преимущественно весьма мелкое ($0,25\text{--}0,1 \text{ мм}$) и уплощенное, что снижает показатели процесса гравитационного обогащения. Проведенные полупромышленные испытания показали, что при обычной схеме гравитационного обогащения происходят существенные потери металла, а применяемые дополнительные операции заметно удорожали работы. В результате был сделан вывод о неперспективности района в отношении россыпного золота.

Однако исследования последних лет и полученная принципиально новая информация позволяют вновь вернуться к данной проблеме. Во-первых, наряду с рос-

сыпным металлом были обнаружены проявления ртутистого золота и амальгам нового формационного типа, которые относятся к местным коренным источникам металла. В одном из рудопроявлений (в районе п. Керос) содержание золота составило 300 мг/м^3 . Оно представлено комковатыми выделениями агрегатного строения размером до 1 мм (рис. 2). Установлена важная роль нанофаз золота в образовании этой минерализации, инициированной процессами раннемезозойской тектономагматической активизации региона [6, 7].

Во-вторых, наряду с золотом в россыпепроявлениях встречаются платиноиды, среднее содержание которых для указанных выше полигонов составляет от 7 до 12 мг/м^3 (см. табл. 7). Размер зерен платиноидов еще мельче, чем золота (преобладают частицы размером менее $0,1 \text{ мм}$), но они имеют более изометрический облик и повышенную плотность и поэтому достаточно хорошо извлекаются гравитационными методами.

Обнаружение первых алмазов (размером менее $0,5 \text{ мм}$) открывает новые направления в изучении минерально-сырьевой базы региона. Нами обоснованы пер-

Таблица 7

Средние содержания золота и платиноидов в русловых галечниках рек на перспективных участках, мг/м^3

Объект	Участок	Концентрация		Число проб
		золото	платиноиды	
Кодзь	Выше с. Усть-Березовка	108	10	17
Кужва	15–20 км от истока	125	8	13
Лолог	3–5 км от истока	102	12	9
Коса	Выше д. Верх-Коса	127	10	18
Янчер	Выше д. Мордвино	150	7	16

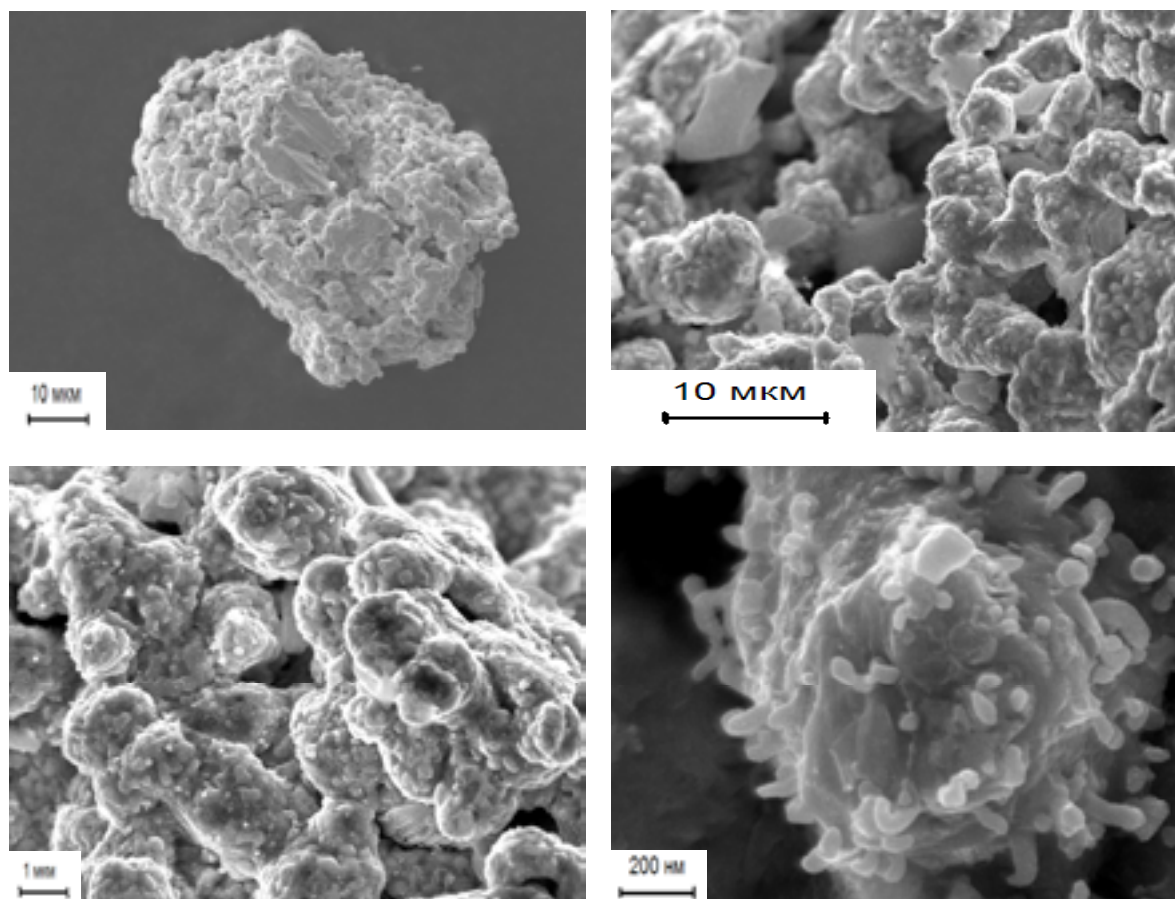


Рис. 2. Золото агрегатного строения (слева сверху) и слагающие его микроглобулы и наночастицы

спективы района на обнаружение коренных источников алмазов (кимберлитов) и россыпей, приуроченных к базальному горизонту грубообломочных среднеюрских отложений [4].

Россыпепроявления алмазов, прогнозируемые на территории бассейна верхней Камы, могут оказаться аналогами россыпей западного склона Урала. Проведенные ранее в Красновишерском алмазоносном районе исследования позволили сделать вывод о присутствии в россыпях мелких алмазов в соотношении 10:1 с крупными (размером более 1 мм). Для находки одного мелкого кристалла алмаза требовалось промыть несколько кубометров породы [8]. Аналогичные значения получены и для бассейна среднего течения р. Весляны (Серебрянская площадь), где один мелкий алмаз в среднем приходится на 5 м³ породы.

Предлагаются два направления работ по освоению минерально-сырьевой базы

твердых полезных ископаемых на территории бассейна верхней Камы.

Первое направление предусматривает проведение прогнозно-поисковых работ на комплексные россыпи. Наиболее вероятно обнаружение в районе золото-платиновых россыпей с тантал-ниобиевыми, редкоземельными, титан-циркониевыми минералами и касситеритом. Наиболее распространенным из полезных минералов является ильменит, содержание которого в отложениях достигает 1,5 кг/м³. Ценными элементами-примесями в составе минералов являются торий, уран, скандий, ванадий, свинец. Технологическая схема разработки таких россыпей должна предусматривать необходимость извлечения в первую очередь благородных металлов и по возможности – других полезных минералов.

Эксперименты по обогащению малых технологических проб показали, что при двух-трехкратной схеме пропуска обломочного материала на винтовом сепарато-

ре может быть получен конечный коллективный концентрат с содержаниями ценных минералов (в г/т): золота – до 25–50, платиноидов – до 3–5. Основную часть данного концентрата (до 60 %) будет составлять ильменит, высокие содержания достигаются и для других полезных минералов, особенно циркона (10–15 %), рутила (10–15 %) и монацита (до 1 %) [9].

Другим типом комплексных россыпей могут быть золото-алмазные с теми же попутными компонентами. Для таких россыпей основным звеном технологической схемы разработки должно быть извлечение алмазов промышленной крупности (размером более 1 мм). Она должна предусматривать грохочение обломочного материала с выделением классов 8-4, 4-2 и 2-1 мм, их обогащение на отсадочных машинах и про-

смотр концентратов на алмазы. Класс частиц размером менее 1 мм может быть обогащен на винтовых сепараторах с выделением концентрата золота, платиноидов и других полезных минералов.

Второе направление предполагает комплексную разработку месторождений песчано-гравийной смеси с ее грохочением и получением классифицированного гравия (40-20, 20-10 и 10-5 мм). Отсев частиц размером менее 5 мм при этом подвергается гравитационному обогащению с получением высокосортного строительного или формовочного песка (хвосты обогащения) и концентрата ценных минералов. Данное направление может стать актуальным в случае строительства железнодорожной магистрали Соликамск–Архангельск.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Присутствие тантал-ниобиевой и редкоземельной минерализаций, наряду с золотом, платиноидами, алмазами, ильменитом, цирконом, рутилом, касситеритом и другими ценными минералами, в мезозойских и кайнозойских отложениях бассейна верхней Камы существенно расширяет минерально-сырьевой потенциал твердых полезных ископаемых данного района. Полученные данные свидетельствуют о возможности обнаружения здесь нетрадиционных месторождений полезных ископаемых. Последние отличаются от обычных месторождений комплексным характером минерального сырья, преобладанием мелких частиц полезных минералов (включая наноразмерные),

сложным сочетанием седиментационных, гипергенных, метасоматических и эндогенных процессов минералообразования при формировании оруденения [10].

Успехи в области технологии обогащения минерального сырья позволяют рассчитывать на возможность применения соответствующих технологических схем и экономически выгодных способов извлечения полезных продуктов при разработке таких месторождений.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры минералогии и петрографии и ЕНИ ПГНИУ за участие в полевых и лабораторных исследованиях.

Библиографический список

1. Лунев Б.С., Осовецкий Б.М. Мелкие алмазы Урала. – Пермь: Перм. ун-т, 1996. – 128 с.
2. Луцаков А.В., Быховский Л.З., Тигунов Л.П. Нетрадиционные источники попутного получения золота: проблемы и пути решения. – М.: ВИМС. – 2004. – 82 с.
3. Наумов В.А., Илалтдинов И.Я., Осовецкий Б.М. и др. Золото Верхнекамской впадины. – Кудымкар–Пермь: Коми-Пермяц. кн. изд-во, 2003. – 218 с.
4. Наумов В.А., Осовецкий Б.М. // Литология и полезные ископаемые. – 2013. – № 3. – С. 253–270.
5. Осовецкий Б.М. «Алмазная» дорожка к кимберлитам // Вестник Перм. науч. центра. – 2009. – № 2. – С. 50–63.
6. Осовецкий Б.М. // Изв. вузов. Горный журнал. – 2011. – № 6. – С. 32–38.
7. Осовецкий Б.М. // Литосфера. – 2011. – № 4. – С. 3–19.
8. Осовецкий Б.М. Наноскульптура поверхности золота. – Пермь: Перм. ун-т, 2012. – 232 с.

9. *Осовецкий Б.М.* Россыпеобразующие минералы Вятско-Камской впадины. – Пермь: Перм. ун-т, 2011. – 250 с.
10. *Шило Н.А.* Учение о россыпях. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 576 с.

**Ta-Nb AND TR-MINERALIZATION IN MESOZOIC-CENOZOIC SEDIMENTS
OF THE UPPER KAMA BASIN AND PERSPECTIVES OF EXPANDING
AND DEVELOPMENT OF MINERAL RESOURCES IN THE REGION**

B.M. Osovetskiy

The results of investigating Ta-Nb (minerals: ilmenorutile, columbite, Nb-loparite, Nb-ilmenite, Nb-perovskite, Ta-rutile, pyrochlor) and TR (Ce-monazite, florencite, kularite, allanite, Ce-loparite, Ce-perovskite) mineralization in Mesozoic and Cenozoic terrigenous sediments of the Upper Kama basin are presented. The attendant useful minerals are gold, platinum metals, diamond, cassiterite, ilmenite, zircon, rutile, etc. The field expeditions with sampling and enrichment of panning and gross samples on spiral separator or sluice have been carried out. Under laboratory conditions effective express-methods of concentrate processing and selection of placer minerals are applied. The methods of electron microscopy, mineralogical, microprobe, X-ray, diffraction and thermic analysis are used. The perspectives of development of mineral resources in the region are connected with discovering complex placers and simultaneous extraction of precious minerals during exploitation of sandy-gravel deposits.

Keywords: Nb and TR minerals, gold, platinum metals, diamond, Upper Kama, investigation methods, complex placers, sandy-gravel deposits.

Сведения об авторе

Осовецкий Борис Михайлович, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией минералого-петрографических исследований Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета (ЕНИ ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: opal@psu.ru

Материал поступил в редакцию 27.06.2013 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА С МЕТАЛЛОМ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКЕ



*В.Я. Беленький,
Пермский национальный
исследовательский
политехнический университет*



*Д.Н. Трушников,
Пермский национальный
исследовательский
политехнический университет*

Проведены исследования параметров спектра колебаний тока несамостоятельного разряда, который формируется в плазме в зоне электронно-лучевой сварки мощным концентрированным электронным пучком. Исследованы колебания тока несамостоятельного разряда при осцилляции электронного пучка в различных частотных диапазонах, в том числе с использованием метода синхронного накопления.

Ключевые слова: *электронный пучок, электронно-лучевая сварка, канал проплавления, осцилляция электронного пучка, несамостоятельный разряд в плазме.*

Высокая концентрация мощности в электронном пучке, ведение процесса электронно-лучевой обработки в вакууме, легкость управления вводом энергии в металл, глубокая проникающая способность обуславливают широкие технологические возможности электронных пучков, которые используются для плавки, сварки, термообработки, сверления и других технологических операций.

Процессы, протекающие в области взаимодействия мощного концентрированного электронного пучка с металлом при электронно-лучевой сварке, крайне сложны и до настоящего времени до конца не изучены, что приводит к трудно-

стям получения бездефектных сварных швов. Наиболее серьезными проблемами при этом являются:

- формирование специфической конфигурации зоны проплавления в поперечном сечении шва с уширенной верхней зоной и узкой остальной частью сварного шва, что приводит к возникновению дефектов в корне сварного шва – пикообразования, пустот и несплавлений (рис. 1) [5, 6, 8];

- сложность воспроизведения глубины и формы проплавления, определяемыми, в первую очередь, фокусировкой электронного пучка, которая является одним из важнейших технологических па-

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Урал № 11-08-96016 и при финансовой поддержке Министерства образования Пермского края.

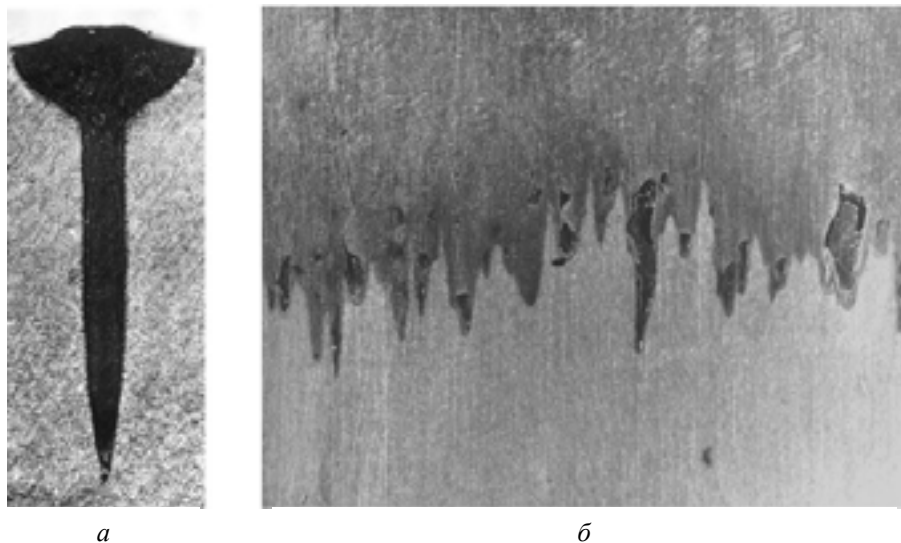


Рис. 1. Конфигурации зоны проплавления и специфические дефекты при электронно-лучевой сварке: а – поперечное сечение сварки; б – фрагмент продольного сечения шва с корневыми дефектами

раметров электронно-лучевой сварки и не всегда однозначно связана с током фокусирующей электромагнитной линзы вследствие возможного изменения во времени геометрических характеристик электронно-оптической системы электронной пушки.

Проблема разработки бездефектных технологий электронно-лучевой сварки требует решения вопросов, связанных с управлением процессом взаимодействия электронного пучка со свариваемым металлом с целью стабилизации этого процесса и обеспечения воспроизводимости термических параметров нагрева металла. Управление процессом электронно-лучевой сварки может быть осуществлено при реализации оперативного контроля параметров взаимодействия электронного пучка с металлом, и в частности, проникновения электронного пучка в металл.

Одним из характерных явлений, сопутствующих взаимодействию концентрированного электронного пучка с металлом при электронно-лучевой сварке, является образование в зоне обработки низкотемпературной плазмы [2, 3, 17]. При этом параметры процессов, протекающих в плазме, тесно связаны с характеристиками терми-

ческого воздействия электронного пучка на материал. Это открывает возможности изучения процессов взаимодействия электронного пучка с металлом и осуществления оперативного контроля за процессом электронно-лучевой сварки.

Важная роль плазмы, образующейся в зоне электронно-лучевой сварки мощным электронным пучком, состоит в том, что она служит источником заряженных частиц, параметры которых несут информацию о процессе взаимодействия электронного пучка с металлом. Являясь потенциальной ловушкой для медленных электронов, плазма обеспечивает прохождение значительного по величине тока, направленного от обрабатываемого изделия к близлежащим участкам технологической вакуумной камеры или установленному над зоной обработки коллектору заряженных частиц.

Обусловленный этими процессами несамостоятельный разряд в плазме в зоне электронно-лучевой сварки имеет специфический характер по сравнению с другими типами разрядов, поддерживаемых электронным пучком в результате доминирующей роли пучка, который выполняет следующие функции:

– обеспечивает квазинепрерывное поступление металлического пара в зону разряда в результате интенсивного испарения обрабатываемого металла;

– стимулирует генерацию низкотемпературной плазмы в зоне разряда путем ионизации паров металла с использованием механизма резонансного пучково-плазменного взаимодействия;

– инициирует интенсивную эмиссию электронов с поверхности конденсированной фазы металла, обеспечивая значительную величину тока в плазме.

Для отбора тока из плазмы и формирования самостоятельного разряда может быть использован коллектор электронов, устанавливаемый над зоной сварки и имеющий положительный потенциал относительно обрабатываемого изделия.

Процесс взаимодействия электронного пучка с металлом при электронно-лучевой сварке с глубоким проплавлением носит периодический характер [4, 7, 9, 14]. Колебательные процессы в канале проплавления, образуемом в металле электронным пучком, обуславливают наличие в спектре колебаний тока самостоятельного разряда в плазме соответствующих компонент, а сам спектр колебаний является электрической моделью колебаний в канале проплавления [1, 11, 13, 16].

До настоящего времени взаимосвязь спектра колебаний тока в плазме с параметрами процесса взаимодействия электронного пучка с металлом при электронно-лучевой обработке с глубоким проплавлением до конца не изучена. Поэтому целью данной работы являлось экспериментальное исследование взаимосвязи спектра тока самостоятельного разряда в плазме с параметрами процесса воздействия мощного концентрированного электронного пучка на металл в условиях электронно-лучевой сварки с глубоким проникновением электронного пучка в металл при использовании статического и осциллирующего пучка. В частности, ставилась задача уточнения физической природы высокочастотных колебаний в спектре тока самостоятельного разряда в плазме (с

частотой порядка 10^4 Гц) и проверки существующих гипотез о причинах этих колебаний. Согласно одной из них, эти колебания отражают процессы в канале проплавления, связанные с взрывным характером нагрева и вскипания металла («микровзрывами») при воздействии на него электронного пучка (в этом случае плазма выступает в качестве проводника пульсирующего термоэлектронного тока) [5, 6].

Другая гипотеза предполагает, что данные колебания отражают автоколебательные процессы в плазме при формировании самостоятельного разряда [15].

В процессе проведения экспериментов производились проходы электронным пучком по цилиндрическим образцам на электронно-лучевой сварочной установке с энергетическим агрегатом ЭЛА-6ВЧ производства фирмы SELMI (Украина). При выполнении проходов компьютерной информационно-измерительной системой, оснащенной высокоскоростным аналого-цифровым интерфейсом, регистрировался ток самостоятельного разряда в плазме с помощью коллектора электронов, установленного над зоной сварки (рис. 2) [10].

При экспериментальных исследованиях варьировались технологические параметры обработки (в том числе параметры осцилляции электронного пучка), обрабатываемые материалы, рабочая дистанция (расстояния от среза электронно-лучевой пушки до обрабатываемого изделия), расстояние от коллектора вторичного тока в плазме до обрабатываемого изделия, напряжение на коллекторе, начальная температура обрабатываемого образца.

На первом этапе анализировалась структура тока самостоятельного разряда в плазме при электронно-лучевой сварке концентрированным электронным пучком. Было установлено, что спектр регистрируемого сигнала при всех исследованных режимах сварки содержит ярко выраженную периодическую составляющую на частоте порядка 20 кГц (рис. 3).

Анализ осциллограмм показал, что наличие в спектре этой составляющей обусловлено присутствием в регистрируемом

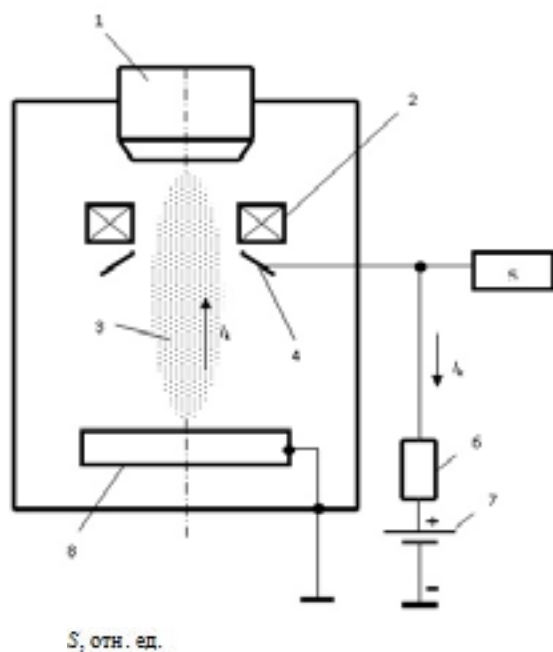


Рис. 2. Схема регистрации тока несамостоятельного разряда в плазме, образующейся над зоной электронно-лучевой сварки:
 1 – электронная пушка;
 2 – фокусирующая линза;
 3 – плазма, образующаяся над зоной электронно-лучевой сварки;
 4 – коллектор электронов;
 5 – информационно-измерительная система;
 6 – резистор нагрузки;
 7 – источник смещения;
 8 – свариваемое изделие

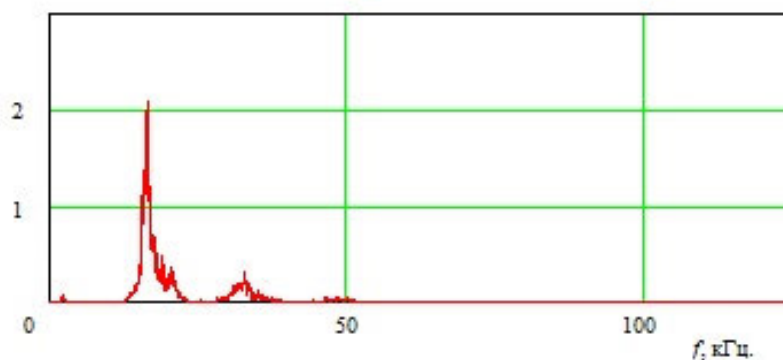


Рис. 3. Спектральное распределение сигнала переменной составляющей тока коллектора в диапазоне частот f от 5 до 125 кГц (мощность электронного пучка ~ 5 кВт)

сигнале резких пиков (импульсов), следующих друг за другом практически регулярно. Эти импульсы имеют стохастически изменяющуюся амплитуду и следуют друг за другом сериями, через случайные промежутки времени между сериями. При этом импульсы тока имеют значительную величину (до 0,5 А). По порядку величины частота их много ниже известных частот ленгмюровских колебаний плазмы, формируемой в зоне воздействия электронного пучка при сварке. Подобный характер осциллограмм и спектрограмм наблюдался практически при всех режимах сварки с глубоким проплавлением мощностью от 2 кВт для всех исследованных материалов.

Было установлено, что частота указан-

ной составляющей не зависит явным образом от режима фокусировки и от мощности сварки, а структура составляющей несет информацию о режиме фокусировки электронного пучка. На осциллограммах, полученных после фильтрации вторичного сигнала, отчетливо наблюдалось изменение характера сигналов. При переходе от недофокусированного режима к режиму острого фокуса сигнал становился прерывистым, далее – снова более регулярным на перефокусированных режимах. С математической точки зрения это означает, что сигнал при приближении режима к режиму острой фокусировки все чаще находится в районе нулевых значений. Здесь очень полезной оказалась

статистическая обработка. Установлено, что параметры эмпирической плотности сигнала несут информацию об удельной мощности (режиме фокусировки в процессе сварки) и могут быть использованы для оперативного контроля.

В результате анализа спектра тока несамостоятельного разряда в плазме при электронно-лучевой сварке было подтверждено существование «микровзрывов» с временными параметрами, совпадающими с результатами аналитических оценок академика Н.Н. Рыкалина, который выдвинул гипотезу о взрывном характере взаимодействия электронного пучка с металлом [5]. Согласно этой гипотезе, скорость ввода энергии в области взаимодействия электронного пучка с металлом в канале проплавления значительно превышает скорость ее отвода за счет теплопроводности. При этом возникают локальные перегревы металла выше температуры кипения с последующими взрывоподобными вскипаниями. Пары испаряющегося металла оказывают на электронный пучок экранирующее воздействие, и удельная мощность рассеянного на парах пучка резко уменьшается. После того как пары эвакуируются из полости канала проплавления, удельная мощность электронного пучка снова становится выше критической, и процесс возобновляется. Предсказанные этой гипотезой частоты близки к наблюдаемым экспериментально для сталей и титановых сплавов. Кроме описанных процессов, на взаимодействие мощного электронного пучка с металлом оказывает влияние ионная самофокусировка пучка в плазме паров металла [15].

Режим взрывного разрушения металла на передней стенке канала проплавления определяет импульсный характер эмиссии электронов из области воздействия электронного пучка, что связано с интенсивным испусканием электронного тока при переходе металла из конденсированного состояния в плотную пароплазменную фазу. Оценка плотности тока термоэлектронной эмиссии по уравнению Ричардсона показывает, что при температуре кипения

железа величина тока эмиссии при площади пятна нагрева 1 мм^2 составляет около 1 А , а при перегреве металла на 1000 °С – около 100 А . Это свидетельствует о высоких возможных значениях тока эмиссии в плазму в процессе электронно-лучевой сварки мощным концентрированным электронным пучком. Однако фактическая величина тока несамостоятельного разряда в плазме при электронно-лучевой сварке определяется условиями токопрохождения в плазме и существенно зависит от распределения потенциала в плазме и параметров внешней цепи.

При увеличении рабочей дистанции амплитуда колебаний уменьшается, что объясняется снижением концентрации плазмы. Повышение напряжения на коллекторе электронов приводит к увеличению амплитуды высокочастотных колебаний тока несамостоятельного разряда в плазме. Изменение напряжения на коллекторе производилось в пределах от 20 до 70 В для того, чтобы оставаться на участке насыщения зондовой характеристики коллектора.

При увеличении начальной температуры обрабатываемого образца высокочастотные колебания в регистрируемом сигнале возникают при меньшей удельной мощности. Влияние температуры в области взаимодействия электронного пучка с металлом подтверждается также экспериментами при воздействии электронного пучка на различные материалы. Исследовались процессы при сварке образцов из сталей (высоколегированных хромоникелевых и хромомолибденовых), из меди и ее сплавов, алюминия и титана. Установлено, что ярко выраженная высокочастотная составляющая в спектре вторичного тока в плазме наблюдается при сварке сталей и титана. При электронно-лучевой сварке сталей характерные частоты колебаний составляют $18\text{--}25 \text{ кГц}$. При сварке титана и алюминиевых сплавов высокочастотная составляющая незначительно сдвигается в область более низких частот ($10\text{--}18 \text{ кГц}$). При сварке медных сплавов высокочастотных коле-

баний в исследованном диапазоне режимов практически не наблюдается.

На втором этапе исследовалась структура тока несамостоятельного разряда в плазме при электронно-лучевой сварке с осцилляцией электронного пучка с высокими (порядка 10^4 Гц) и низкими (порядка 10^2 Гц) частотами.

Эксперименты показали, что при осцилляции с частотами порядка 10^4 Гц максимум в спектре регистрируемого сигнала при этом сдвигается по оси частот на величину частоты воздействия, увеличиваясь при приближении частоты к «собственной» частоте «микровзрывов». На рис. 4 приведен спектр тока несамостоятельного разряда в плазме в час-

тотном диапазоне 1–60 кГц при электронно-лучевой сварке осциллирующим электронным пучком с частотой 11,2 кГц. Из графика видно, что максимум в спектре находится на частоте 22 кГц, в то время как при сварке статическим пучком максимум наблюдался на частоте 20 кГц.

При воздействии на этих частотах глубина канала проплавления при электронно-лучевой сварке и ширина его корня практически не изменяются по сравнению со сваркой статическим лучом (рис. 5), хотя до настоящего времени считалось, что воздействие на столь высоких частотах должно приводить к уменьшению плотности энергии и, как следствие, уменьшению глубины проплавления вме-

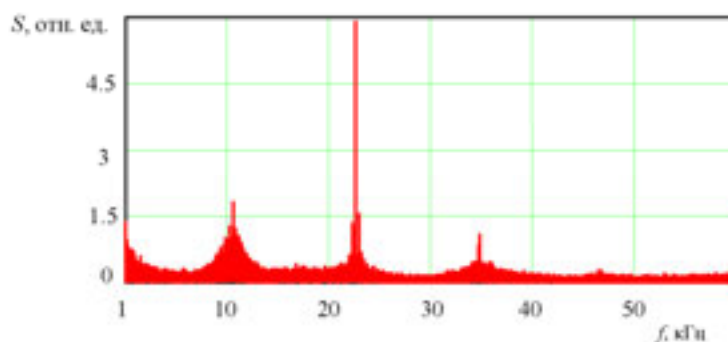


Рис. 4. Спектральное распределение S переменной составляющей тока несамостоятельного разряда в плазме в диапазоне частот f 1–60 кГц при сварке с осцилляцией электронного пучка (частота осцилляции 11,2 кГц)

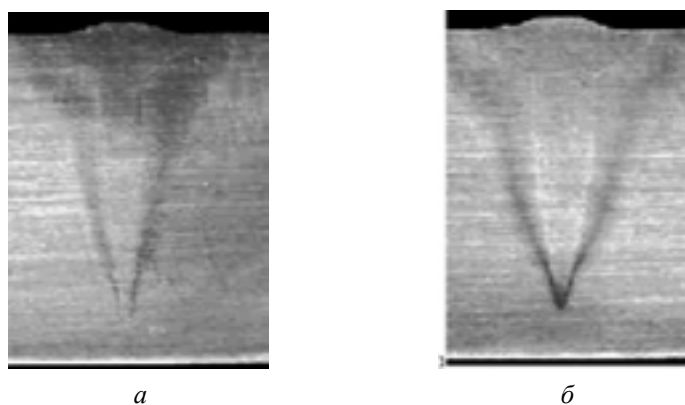


Рис. 5. Конфигурация зон проплавления при электронно-лучевой сварке остросфокусированным электронным пучком (мощность пучка ~3 кВт): а – статический электронный пучок (глубина проплавления 13,8 мм, ширина зоны проплавления: в верхней уширенной части 4,9 мм, в средней части 1,9 мм); б – осциллирующий в поперечном направлении электронный пучок (глубина проплавления 13,5 мм, ширина зоны проплавления: в верхней уширенной части 5,7 мм, в средней части 2,2 мм)

сте с увеличением ширины корня сварного шва. Согласно этой точке зрения, при применении амплитуд развертки (~ 1 мм) удельная мощность должна была бы снизиться в несколько раз и, следовательно, вызвать существенное снижение глубины проплавления. Отсутствие такого влияния еще раз свидетельствует о наличии высокочастотных автоколебательных процессов в канале проплавления и требует учета этого факта при разработке моделей процессов электронно-лучевой обработки с глубоким проплавлением.

Далее был исследован процесс электронно-лучевой сварки с осцилляцией электронного пучка с частотами порядка 10^2 Гц. В процессе электронно-лучевой сварки с глубоким проплавлением происходит стохастическое перемещение зоны взаимодействия электронного пучка с металлом по глубине канала проплавления. При этом сигнал, получаемый при регистрации тока несамостоятельного разряда в плазме, имеет максимальные значения при взаимодействии пучка с верхними областями канала проплавления.

В процессе экспериментальных исследований было установлено, что при осцилляции электронного пучка с небольшой амплитудой и частотами порядка 10^2 Гц наблюдаются резонансные явления, происходит регуляризация указанного автоколебательного процесса, а в спектре регистрируемого сигнала появляется максимум на частоте, кратной частоте осцилляции. Частота основной гармоники

вторичного сигнала равна удвоенной частоте осцилляции при развертке электронного пучка поперек стыка (рис. 6).

При сварке с осцилляцией электронного пучка в направлении скорости его движения в спектре тока несамостоятельного разряда появляются две характерные гармоники – на частоте осцилляции и на удвоенной частоте.

Соотношение между амплитудами гармоник зависит от режима фокусировки, что свидетельствует об изменении характера взаимодействия электронного пучка со стенками канала проплавления. Данный факт может иметь большое практическое значение в связи с тем, что это открывает возможность создания быстродействующей системы контроля режима фокусировки электронного пучка при электронно-лучевой сварке с глубоким проплавлением.

Для анализа сигнала тока несамостоятельного разряда в плазме при электронно-лучевой сварке с осцилляцией электронного пучка с частотой порядка 10^4 Гц был использован метод синхронного накопления [12], являющийся модификацией метода синхронного детектирования. Опорный сигнал $g(t)$ для синхронного детектирования формировался из сигнала в отклоняющих катушках и представлял собой прямоугольные колебания малой скважности (рис. 7).

Опорный сигнал $g(t+\tau)$, сдвинутый на время τ ($0 < \tau < T$, где T – период сигнала в отклоняющих катушках), умножался на величину регистрируемого сигнала

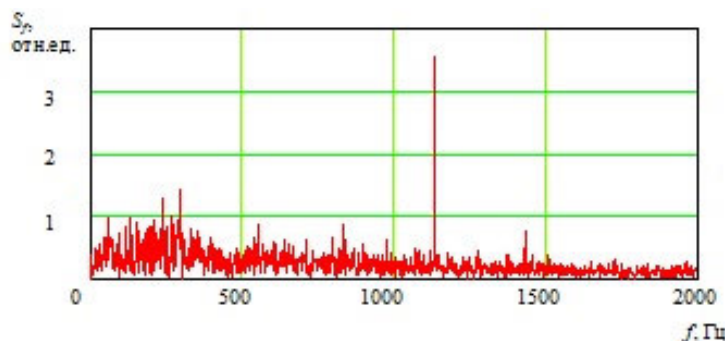


Рис. 6. Низкочастотная область спектра сигнала тока несамостоятельного разряда в плазме при электронно-лучевой сварке с осцилляцией электронного пучка в направлении, перпендикулярном направлению скорости сварки (мощность пучка ~ 3 кВт, частота осцилляции 561 Гц, амплитуда развертки 0,9 мм)

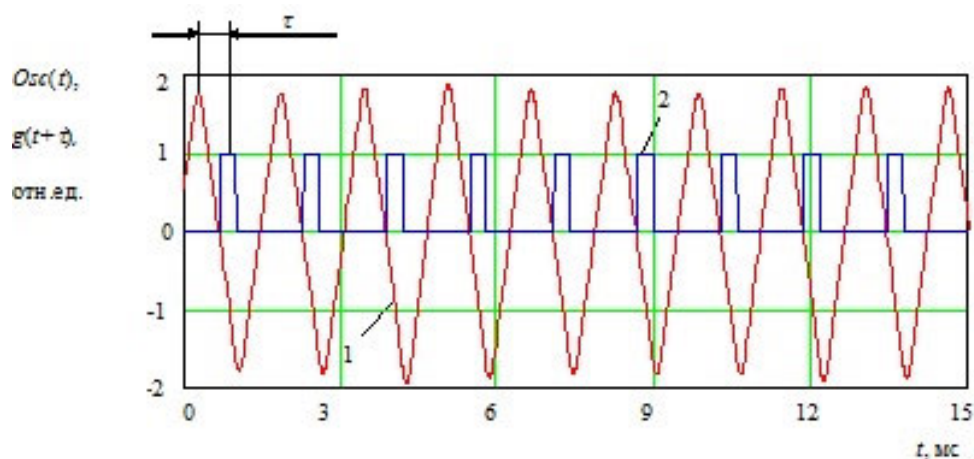


Рис. 7. Формирование опорного сигнала: 1 – осциллограмма тока отклоняющей катушки $Osc(t)$ при отклонении электронного пучка в направлении скорости сварки; 2 – сформированный опорный сигнал $g(t+\tau)$; 3 – сдвиг опорного сигнала относительно сигнала отклоняющей катушки τ

$Data(t)$ и затем интегрировался (суммировался или усреднялся) по времени t .

Результатом данных преобразований являлась функция $S(\tau)$, описывающая изменение результата синхронного детектирования в зависимости от сдвига опорного сигнала

$$S(\tau) = \int_0^{t_0} g(t + \tau) \cdot Data(t) dt,$$

где t_0 – время выборки.

Функция $S(\tau)$ позволяет проанализировать синхронизацию процессов в канале проплавления с сигналами в отклоняющей системе электронной пушки.

Осциллограмма тока несамостоятель-

ного разряда в плазме имеет вид серий высокочастотных импульсов, которые, как и при сварке модулированным электронным пучком [11], следуют друг за другом в значительной степени регулярно, с частотой порядка 10...30 кГц, и имеют значительную величину, которая зависит от условий отбора тока из плазмы (в проведенных экспериментах достигала 1 А) (рис. 8).

Результат, полученный при обработке регистрируемого сигнала методом синхронного накопления при осцилляции электронного пучка в направлении, перпендикулярном направлению скорости сварки, приведен на рис. 9, а. Полученная

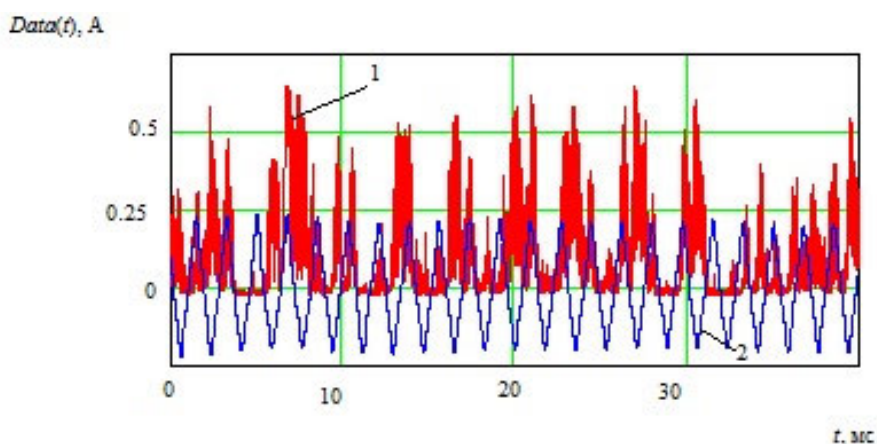


Рис. 8. Осциллограмма тока несамостоятельного разряда в плазме $Data(t)$ и сигнал тока в отклоняющей катушке при сварке с осцилляцией электронного пучка в направлении, перпендикулярном направлению скорости сварки

функция $S(\tau)$ практически симметрична. При смещении луча на боковые стенки канала проплавления зона взаимодействия электронного пучка с металлом поднимается по высоте, что приводит к увеличению вторичного сигнала. На рис. 9, б функция $S(\tau)$ отображена в фазовом пространстве «сигнал–смещение электронного пучка в канале проплавления».

На рис. 10 приведены зависимости, полученные при электронно-лучевой сварке остросфокусированным электронным пучком с осцилляцией пучка в направлении скорости сварки. При этом наблюдается синхронизация колебательного перемещения зоны взаимодействия электронного пучка по передней стенке канала проплавления, образуемого в металле с сигналами в отклоняющих катушках электронной пушки.

В моменты времени, когда электронный пучок максимально отклонен в направлении, обратном скорости сварки, зона взаимодействия пучка с металлом находится вблизи дна канала проплавления. При этом величина сигнала тока несамостоятельного разряда в плазме меньше, чем в моменты времени, когда зона взаи-

модействия пучка с металлом находится в передней верхней области канала проплавления.

На рис. 11 приведены зависимости, полученные при сварке с осцилляцией вдоль стыка недофокусированным и перефокусированным пучком. Можно отметить увеличение амплитуды второй гармоники регистрируемого сигнала при переходе к режимам с перефокусированным электронным пучком. Это свидетельствует о том, что при сварке недофокусированным электронным пучком с осцилляцией в направлении скорости сварки электронный пучок большую часть энергии отдает передней стенке канала проплавления.

На режимах электронно-лучевой сварки с перефокусированным электронным пучком форма канала принимает, по-видимому, более симметричную форму, и электронный пучок одинаково взаимодействует как с передней, так и с задней стенкой канала проплавления.

Выводы:

1. Исследованы закономерности формирования сигнала тока несамостоятельного разряда в плазме при электронно-лучевой

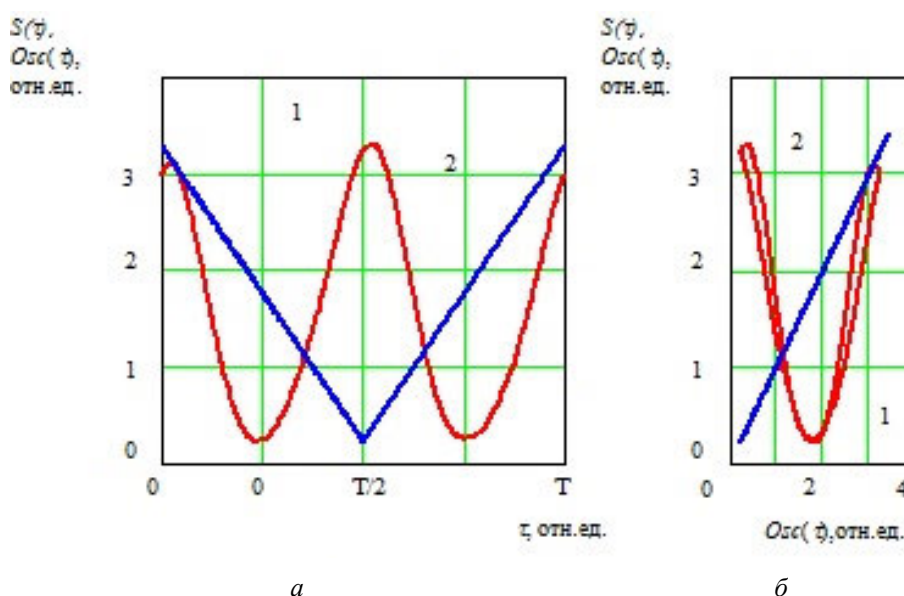


Рис. 9. Результаты обработки сигнала тока несамостоятельного разряда в плазме методом синхронного накопления при сварке с осцилляцией электронного пучка в направлении, перпендикулярном направлению скорости сварки: а – функция $S(\tau)$ (кривая 1) и сигнал тока отклоняющих катушек $Osc(t)$ (кривая 2); б – функция $S(\tau)$ в фазовом пространстве

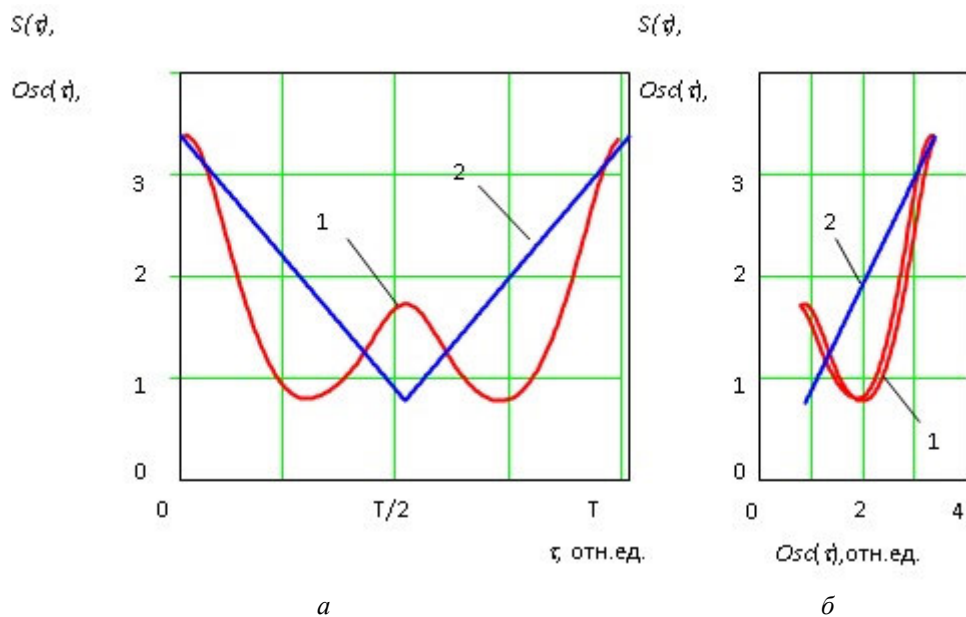


Рис. 10. Результаты обработки сигнала тока несамостоятельного разряда в плазме методом синхронного накопления при сварке с осциллирующей электронного пучка в направлении скорости сварки: а – функция $S(\tau)$ (кривая 1) и сигнал тока отклоняющихся катушек $Osc(t)$ (кривая 2); б – функция $S(\tau)$ в фазовом пространстве

сварке с использованием информационно-измерительной системы с высокоскоростным аналого-цифровым интерфейсом.

2. Анализ компоненты спектра тока несамостоятельного разряда в плазме с частотой порядка 10^4 Гц подтвердил гипотезу о взрывном характере взаимодействия электронного пучка с металлом при электронно-лучевой сварке с глубоким направлением.

3. Впервые исследовано влияние высокочастотной осцилляции электронного пучка с частотой порядка 10^4 Гц по оси, перпендикулярной направлению скорости сварки, на форму канала проплавления и на формирование сигнала тока несамостоятельного разряда в плазме. Установлено, что максимум в спектре регистрируемого сигнала при этом сдвигается по оси частот на величину частоты осцилляции.

4. При высокочастотном воздействии на электронный пучок геометрия канала проплавления при электронно-лучевой сварке практически не изменяется по сравнению со сваркой статическим лучом, т.е. воздействие на столь высоких частотах не приводит к уменьшению

плотности энергии. Это свидетельствует о наличии высокочастотных автоколебательных процессов в канале проплавления и требует учета этого факта при разработке моделей процессов электронно-лучевой сварки и разработке практических рекомендаций для технологических процессов электронно-лучевой сварки с осцилляцией электронного пучка.

5. Предложен механизм процессов в канале проплавления и механизм формирования компоненты спектра тока несамостоятельного разряда в плазме частотой порядка 10^2 Гц при электронно-лучевой сварке с осцилляцией электронного пучка в направлении, перпендикулярном направлению скорости сварки, с небольшой амплитудой и частотами порядка сотен Герц. В процессе сварки происходит стохастическое перемещение зоны взаимодействия электронного пучка с металлом по глубине канала проплавления, и регистрируемый сигнал максимален при взаимодействии пучка с верхними областями канала проплавления. При таком воздействии наблюдаются резонансные явления, происходит регуляризация указанного автоколебательного про-

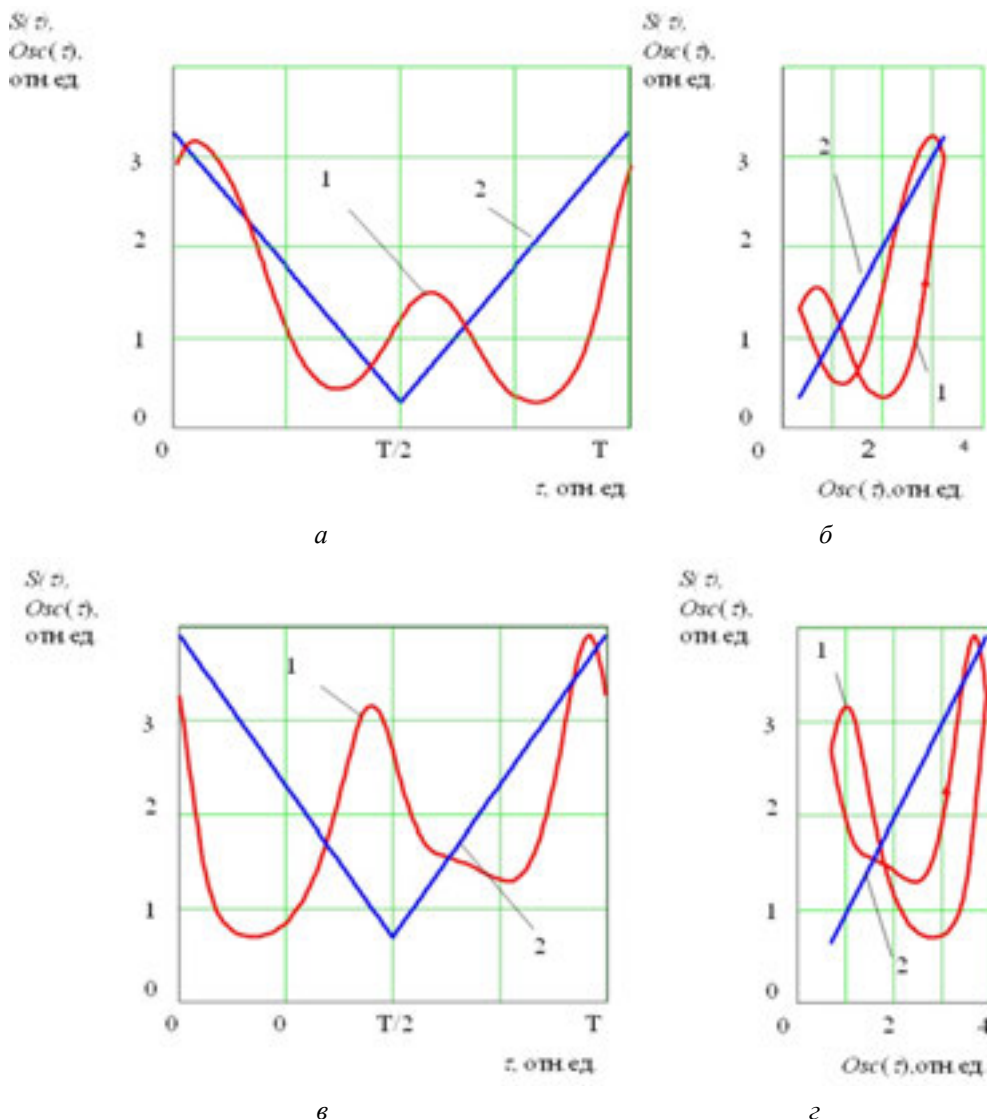


Рис. 11. Результаты обработки сигнала тока несамостоятельного разряда в плазме методом синхронного накопления при сварке с осцилляцией электронного пучка вдоль стыка при различной фокусировке электронного пучка:
 а, в – функция $S(\tau)$ (кривая 1) и сигнал тока отклоняющих катушек $Osc(t)$ (кривая 2); б, г – функция $S(\tau)$ в фазовом пространстве;
 а, б – недофокусированный электронный пучок ($\Delta I_f = -15$ мА);
 в, г – перефокусированный электронный пучок ($\Delta I_f = 10$ мА)

цесса, а в спектре регистрируемого сигнала появляется максимум на частоте, кратной частоте осцилляции. При сварке с осцилляцией вдоль направления скорости сварки в спектре регистрируемого сигнала появляются две характерные компоненты – на частоте осцилляции и на удвоенной частоте.

Соотношение между амплитудами гармоник зависит от режима фокусировки. Это имеет важное практическое значение и открывает возможность создания быстродействующей системы контроля режима фокусировки электронного пучка при электронно-лучевой сварке.

Библиографический список

1. Башенко В.В., Мауэр К.-О. Импульсный характер потоков заряженных частиц из канала при электронно-лучевой сварке. // Автоматическая сварка. – 1982. – № 3. – С. 62–64.
2. Бельский В.Я., Трушников Д.Н., Шварев А.В. Некоторые аспекты контроля процесса формирования сварного шва при электронно-лучевой сварке со сквозным проплавлением // Сварка и диагностика. –

2010. – № 1. – С. 41–43.
3. *Беленький В.Я., Язовских В.М.* Контроль электронно-лучевой сварки с использованием плазменных явлений в области сварочной ванны // Сварочное производство. – 1997. – № 1. – С. 7–9.
 4. *Зуев И.В.* Обработка материалов концентрированными потоками энергии. – М.: изд-во МЭИ, 1998. – 162 с.
 5. *Зуев И.В., Рыкалин Н.Н., Углов А.А.* Основы электронно-лучевой обработки материалов – М.: Машиностроение, 1978. – 239 с.
 6. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник / *Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, И.В. Зуев, А.Н. Кокора.* – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.
 7. *Миткевич Е.А., Локишин В.Е.* Динамика формирования канала в условиях электронно-лучевой сварки // Автоматическая сварка. – 1980. – № 9. – С. 26–27.
 8. *Назаренко О.К., Кайдалов А.А.* Электронно-лучевая сварка. – Киев: Наук. думка, 1987. – 256 с.
 9. *Патон Б.Е., Лесков Г.И., Нестеренков В.М.* Динамические модели каналов проплавления при электронно-лучевой сварке // Автоматическая сварка. – 1988. – № 1. – С. 1–6.
 10. Получение бездефектных швов при электронно-лучевой сварке / *В.Я. Беленький, В.М. Язовских, Л.Н. Кротов, Д.Н. Трушников* // Наука – производству. – 2000. – № 5. – С. 42.
 11. *Трушников Д.Н.* Применение вейвлет-анализа сигналов вторичного тока для исследования и контроля электронно-лучевой сварки // Сварочное производство. – 2012. – № 4. – С. 15–21.
 12. *Трушников Д.Н., Беленький В.Я.* Исследование формирования сигнала вторичного тока в плазме при электронно-лучевой сварке с осцилляцией электронного пучка // Сварочное производство. – 2012. – № 11. – С. 9–13.
 13. *Трушников Д.Н., Беленький В.Я., Зыков В.В.* Вторично-эмиссионный сигнал из зоны электронно-лучевой сварки и его связь с геометрическими параметрами сварного шва // Интеллектуальные системы в производстве. – 2011. – № 2. – С. 214–221.
 14. *Углов А.А., Селищев С.В.* Автоколебательные процессы при воздействии концентрированных потоков энергии. – М.: Наука, 1987. – 149с.
 15. *Krinberg I.A., Mladenov G.M.* Formation and expansion of the plasma column under electron beam metal interaction // Vacuum. – 2005. – Vol. 77. – P. 407–411.
 16. *Trushnikov D.N., Belenkiy V.Ya., Portnov N.S.* Secondary – Emission signal for weld formation monitoring and control in electron beam welding (EBW) // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – 2012. – Vol. 43. – Is. 10. – P. 892–897.
 17. *Yazovskikh V.M., Trushnikov D.N., Belen'kii V.Y.* The mechanism of secondary emission processes in electron beam welding with the modulation of the electron beam // Welding International. – 2004. – Vol. 8. – № 9. – P. 724–729.

THE STUDY OF INTERACTION PROCESSES OF CONCENTRATED ELECTRON BEAM WITH METAL AT ELECTRON BEAM WELDING

V.Y. Belen'kii, D.N. Trushnikov

Research of oscillation spectrum parameters of non-independent charge current which is formed in plasma in the zone of electron beam welding by the powerful concentrated electron beam is presented. Fluctuations of non-independent charge current are investigated at an oscillation electron beam in various frequency ranges, using a synchronous accumulation method as well.

Keywords: electron beam, electron beam welding, keyhole, electron beam oscillation, non-independent charge in plasma.

Сведения об авторах

Беленький Владимир Яковлевич, доктор технических наук, профессор кафедры «Сварочное производство и технология конструкционных материалов», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: VladimirBelenkij@yandex.ru

Трушников Дмитрий Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной физики, ПНИПУ; e-mail: trdimitr@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 25.06.2013 г.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ С ОПИСАНИЕМ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ*

П.В. Трусов, *Пермский национальный исследовательский политехнический университет*
 А.И. Швейкин, *Пермский национальный исследовательский политехнический университет*
 П.С. Волегов, *Пермский национальный исследовательский политехнический университет*
 Н.С. Кондратьев, *Пермский национальный исследовательский политехнический университет*
 А.Ю. Янц, *Пермский национальный исследовательский политехнический университет*
 Е.С. Макаревич, *Пермский национальный исследовательский политехнический университет*
 И.Ю. Зубко, *Пермский национальный исследовательский политехнический университет*
 Э.Р. Шарифуллина, *Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

Рассматривается двухуровневая модель для описания неупругого деформирования поликристаллических материалов, в том числе эволюции внутренней структуры. Предложен оригинальный вариант согласования определяющих соотношений различных масштабных уровней, который позволяет, в частности, получить однозначное определение независимой от выбора системы отсчета производной тензора напряжений Коши на макроуровне, входящей в определяющее соотношение макроуровня при рассмотрении больших деформаций. На основе физического анализа предложены законы упрочнения и ротации решеток кристаллитов. С использованием разработанных алгоритмов реализации многоуровневых моделей для простых нагружений выполнены численные эксперименты и проанализированы результаты расчетов. Установлено, что эти результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Рассматриваются вопросы, связанные с формированием остаточных мезонапряжений в отдельных зернах поликристалла, остающихся в представительном макрообъеме после его разгрузки.

Ключевые слова: математическое моделирование, двухуровневые модели, интенсивные пластические деформации, микроструктура, дислокация, текстура, упрочнение.

Мезо- и микроструктура материала существенным образом эволюционируют в процессе деформирования (особенно в процессах, сопровождающихся интенсивными пластическими деформациями – ИПД). С одной стороны, макронагружения (макро-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 10-08-96010-р_урал_а, 12-08-01052-а, 12-08-33082-мол_а_вед, 12-01-31094-мол_а, 13-01-96006-р_урал_а), грантов Президента РФ № МК-3989.2012.1, МК-390.2013.1, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (мероприятие 1.2.2, Соглашение 14.В37.21.0382).

деформации) являются источником, движущей силой изменения мезо- и микро-структуры; с другой стороны, эволюция мезо- и микро-структуры является фактором, определяющим поведение материала на макроуровне. Таким образом, управляя внутренней структурой, можно управлять свойствами материалов на макроуровне. Поэтому в настоящее время при разработке математических моделей технологических процессов, в нелинейной механике деформируемого твердого тела (МДТТ) одной из наиболее актуальных проблем является построение моделей, описывающих эволю-

цию мезо- и микро-структуры поликристаллических материалов [2, 13].

Следует отметить, что экспериментальные методы разработки технологических процессов, использующих ИПД, требуют существенных материальных и временных затрат, причем изучение эволюции свойств и структуры материала в ходе процесса не представляется возможным (можно только анализировать состояние структуры на момент окончания воздействия), поэтому при решении такого рода задач особенно важную роль играют методы математического моделирования.

1. СТРУКТУРА ДВУХУРОВНЕВОЙ МОДЕЛИ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

При моделировании неупругого деформирования поликристаллических металлов будет использоваться многоуровневый подход [1, 7, 8]; при этом иерархию масштабных уровней можно определить следующим образом: макроуровень – мезоуровень (уровень кристаллита (зерна, субзерна, фрагмента)) – микроуровень (дислокационная структура) (рис. 1). Структуру конститутивных соотношений рассмотрим на примере двухуровневой (макро- и мезоуровни) модели неупругого изотермического деформирования поликристаллических материалов.

На макроуровне рассматривается представительный объем поликристаллического металла, состоящий из совокупности кристаллитов – элементов мезоуровня.

Конститутивная модель макроуровня представляется следующей совокупностью соотношений (здесь и далее параметры макроуровня обозначаются заглавны-

ми буквами, соответствующие параметры мезоуровня – аналогичными строчными):

$$\left\{ \begin{aligned} \Sigma^t &\equiv \dot{\Sigma} + \Omega^T \cdot \Sigma + \Sigma \cdot \Omega = \mathbf{P} : \mathbf{D}^e = \\ &= \mathbf{P} : (\mathbf{D} - \mathbf{D}^{in}), \\ \Omega &= \Omega(\omega_{(i)}, \mathbf{n}_{(i)}, \sigma_{(i)}), i = 1, \dots, N, \\ \mathbf{P} &= \mathbf{P}(\mathbf{n}_{(i)}, \mathbf{o}_{(i)}), i = 1, \dots, N, \\ \mathbf{D}^{in} &= \mathbf{D}^{in}(\mathbf{d}_{(i)}^{in}, \mathbf{n}_{(i)}, \omega_{(i)}), i = 1, \dots, N, \end{aligned} \right. \quad (1)$$

где Σ – тензор напряжений Коши, \mathbf{P} – тензор модулей упругости, \mathbf{D} , \mathbf{D}^e , \mathbf{D}^{in} – тензор деформации скорости, его упругая и неупругая составляющие, индекс «t» означает независимую от выбора системы отсчета производную, Ω – тензор, описывающий движение подвижной системы координат, относительно которой определяется собственно деформационное движение на макроуровне; $\mathbf{n}_{(i)}$, $\sigma_{(i)}$, $\mathbf{d}_{(i)}^{in}$, $\omega_{(i)}$, $\mathbf{o}_{(i)}$ – тензоры модулей упруго-

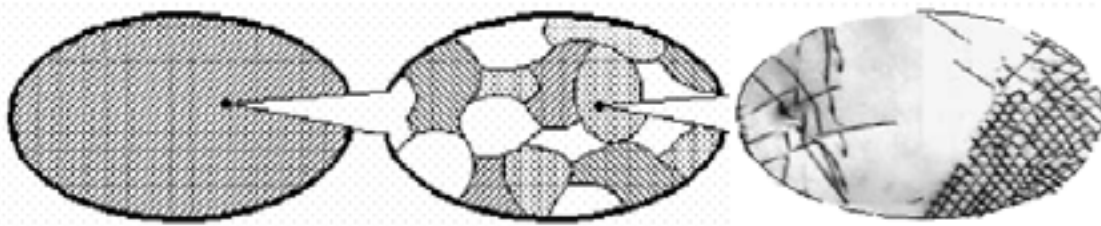


Рис. 1. Схематическое представление иерархии масштабных уровней при моделировании поликристаллических металлов (слева направо: макроуровень, мезоуровень, микроуровень)

сти, напряжений, неупругой составляющей деформации скорости, спина и ориентации i -го кристаллита, N – число кристаллитов, образующих представительный макрообъем.

На мезоуровне в качестве элемента принимается кристаллит (зерно, субзерно, фрагмент) с определенным типом решетки (рассматриваются ГЦК, ОЦК, ГПУ-металлы), обладающий соответствующими анизотропными упругими свойствами и набором внутризеренных систем скольжения. Для моделирования взаимодействия зерен кристаллиту приписываются характеристики его границ. Ориентация кристаллической решетки описывается тремя углами Эйлера или кватернионом, задающими ориентацию кристаллографической системы координат (КСК) относительно фиксированной лабораторной системы координат (ЛСК). Поведение кристаллитов описывается моделью мезоуровня, явно учитывающей физические механизмы деформирования.

На уровне кристаллита в двухуровневой модели используется следующая система соотношений (номер кристаллита опущен):

$$\left\{ \begin{array}{l} \boldsymbol{\sigma}^r \equiv \dot{\boldsymbol{\sigma}} - \boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\omega} = \mathbf{n} : \mathbf{d}^e = \\ = \mathbf{n} : (\mathbf{d} - \mathbf{d}^{\text{in}}), \\ \mathbf{d}^{\text{in}} = \sum_{i=1}^K \dot{\gamma}^{(i)} \mathbf{m}_{(S)}^{(i)}, \\ \dot{\gamma}^{(i)} = \dot{\gamma}_0 \left| \frac{\tau^{(i)}}{\tau_c^{(i)}} \right|^{1/n} H(\tau^{(i)} - \tau_c^{(i)}), \quad i = 1, \dots, K, \\ \dot{\tau}_c^{(i)} = f(\gamma^{(j)}, \dot{\gamma}^{(j)}), \quad i, j = 1, \dots, K, \\ \text{соотношения для определения} \\ \text{спина } \boldsymbol{\omega}, \text{ по которому из уравнения} \\ \dot{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \boldsymbol{\sigma}^T = \boldsymbol{\omega} \text{ определяется тензор} \\ \text{ориентации } \mathbf{o}, \\ \hat{\nabla} \mathbf{v} = \hat{\nabla} \mathbf{V}, \end{array} \right. \quad (2)$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ – тензор напряжений Коши, \mathbf{n} – тензор четвертого ранга упругих свойств кристаллита, \mathbf{d} , \mathbf{d}^e , \mathbf{d}^{in} – тензор деформации скорости, его упругая и неупругая

составляющие на мезоуровне, $\gamma^{(i)}$, $\tau_c^{(i)}$ – накопленный сдвиг и критическое напряжение сдвига по i -й системе скольжения (СС), $\mathbf{m}_{(S)}^{(i)}$ – симметричная часть ориентационного тензора i -й системы скольжения, $\mathbf{m}_{(S)}^{(i)} = 1/2(\mathbf{b}^{(i)} \mathbf{n}^{(i)} + \mathbf{n}^{(i)} \mathbf{b}^{(i)})$, $\mathbf{b}^{(i)}$, $\mathbf{n}^{(i)}$ – единичные векторы в направлении вектора Бюргерса и нормали к плоскости скольжения; $\dot{\gamma}_0$, n – константы материала: характерная скорость сдвигов при равенстве касательных напряжений на СС критическим и константа скоростной чувствительности материала, $\tau^{(i)}$ – действующее в i -й системе скольжения касательное напряжение, $\tau^{(i)} = \mathbf{b}^{(i)} \mathbf{n}^{(i)} : \boldsymbol{\sigma}$, $H(\cdot)$ – функция Хэвисайда, K – число систем скольжения для рассматриваемого типа решетки, \mathbf{o} – тензор текущей ориентации кристаллографической системы координат кристаллита относительно фиксированной лабораторной системы координат.

В качестве определяющего соотношения (уравнения состояния) на мезоуровне выступает закон Гука в скоростной форме (2₁), при этом учитывается геометрическая нелинейность: квазитвердое движение на мезоуровне связывается с поворотом решетки (кристаллографической системы координат); в коротационной производной тензора напряжений Коши $\boldsymbol{\sigma}^r$ фигурирует тензор спина $\boldsymbol{\omega}$, характеризующий скорость вращения кристаллической решетки.

Для передачи воздействия, осуществляемого на макроуровне, на низшие масштабные уровни в модели применяется обобщенная гипотеза Фойгта, согласно которой градиент скорости перемещений для каждого кристаллита совпадает с градиентом скорости перемещений макроуровня $\hat{\nabla} \mathbf{v} = \hat{\nabla} \mathbf{V}$.

Ключевым вопросом при построении многоуровневых моделей является связь внутренних переменных верхнего масштабного уровня с переменными мезоуровня. Авторами предлагается подход к определению этих связей на основе обес-

печения полного согласования определяющих соотношений и характеристик напряженно-деформированного состояния на различных масштабных уровнях (напряжений и скоростей деформаций, упругих свойств), согласно которому однозначно определяются скорости неупругих деформаций и конкретизируется вид независимой от выбора системы отсчета производной на верхнем масштабном уровне.

Рассмотрена задача согласования определяющих соотношений различных масштабных уровней в двухуровневых моделях неупругого деформирования, одним из результатов решения которой явилось определение квазитвердого движения на макроуровне Ω и неупругой составляющей тензора скорости деформации на макроуровне \mathbf{D}^{in} , обеспечивающих выполнение априори принимаемых условий согласования:

$$\mathbf{\Pi} = \langle \mathbf{n} \rangle, \quad \Sigma = \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle, \quad \mathbf{D} = \langle \mathbf{d} \rangle. \quad (3)$$

Показано, что для выполнения условий (3) в совокупности с системами уравнений (1), (2), тензоры спина Ω и неуп-

ругой составляющей тензора деформации скорости \mathbf{D}^{in} следует определить соотношениями [1]:

$$\Omega = \langle \boldsymbol{\omega} \rangle, \quad (4)$$

$$\mathbf{D}^{in} = \langle \mathbf{d}^{in} \rangle + \mathbf{\Pi}^{-1} : \langle \mathbf{n}' : \mathbf{d}^{in'} \rangle - \mathbf{\Pi}^{-1} : (\langle \boldsymbol{\omega}' \cdot \boldsymbol{\sigma}' \rangle - \langle \boldsymbol{\sigma}' \cdot \boldsymbol{\omega}' \rangle), \quad (5)$$

где штрихами обозначены отклонения соответствующих величин от их средних значений по представительному макрообъему.

Разработанную методику можно применить для широкого класса конститутивных моделей с использованием внутренних переменных (когда соотношения являются дифференциальными, например для соотношений максвелловского типа).

Из результатов, приведенных на рис. 2, видно, что условия согласования обеспечивают полное соответствие между макронапряжениями и осредненными напряжениями мезоуровня, в то время как при использовании «обычного» осреднения спинов и неупругих частей скорости деформации отклонения значительны и возрастают с ростом интенсивности деформаций.

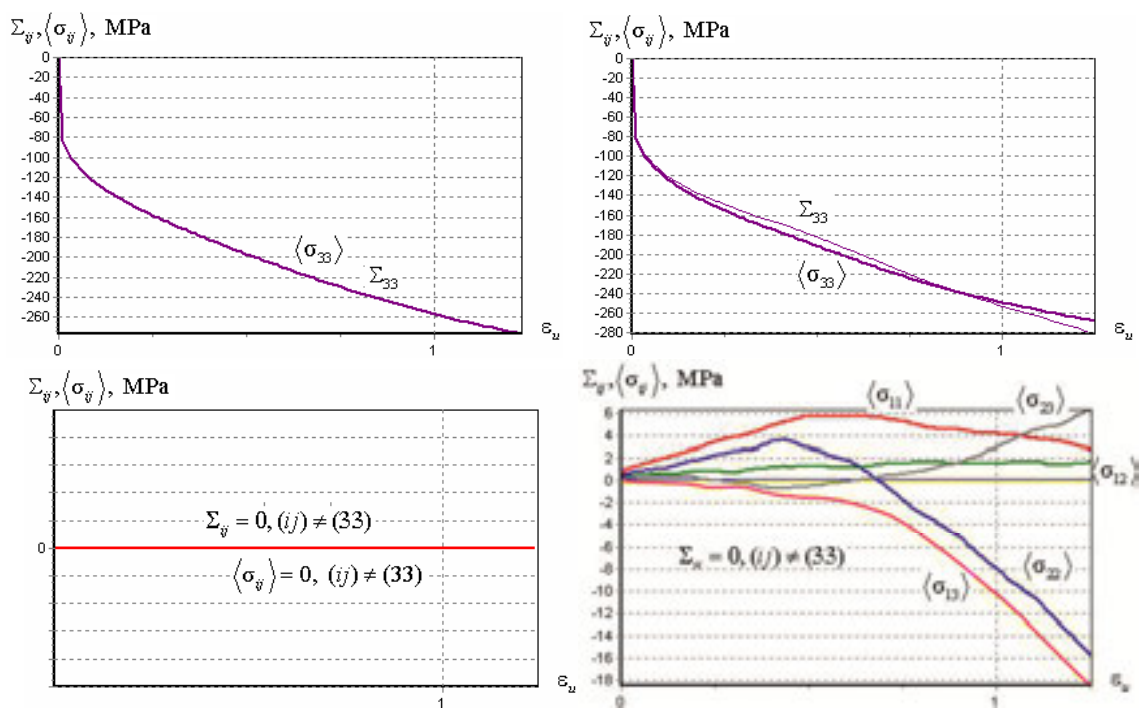


Рис. 2. Эволюция напряжений на макроуровне и осредненных напряжений мезоуровня при использовании условий согласования (слева) и при их отсутствии (справа)

2. ОПИСАНИЕ УПРОЧНЕНИЯ В МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛАХ

Одним из важнейших направлений развития многоуровневых моделей является усовершенствование моделей мезоуровня. Одним из ключевых факторов, определяющих поведение материала, является изменение в процессе деформирования критических напряжений сдвигов по внутризеренным системам скольжения, определяемым соотношением (24) мезоуровня двухуровневой конститутивной модели (1)–(2). Соответствующие соотношения, описывающие скорость изменения критических сдвиговых напряжений от параметров, характеризующих микроструктуру материала, принято называть законами упрочнения. Эти законы по сути своей отражают эволюцию мезо- и микроструктуры материала, а точнее – эволюцию дефектной структуры при неупругом деформировании, в первую очередь – изменения в дислокационной структуре деформируемого материала. Изменение вида законов упрочнения (и значений входящих в него материальных констант) существенным образом влияет на результаты моделирования, поэтому в этих соотношениях важно учитывать по возможности большее число механизмов неупругого деформирования (существенных для исследуемого процесса) на мезо- и микроуровне.

Здесь, следуя [5, 6, 14], предлагается подход к описанию упрочнения в моно- и поликристаллах, связанный с физическим анализом механизмов взаимодействия дислокаций друг с другом и с границами зерен. Рассматриваются некоторые физические механизмы упрочнения, предлагается разделить упрочнение на неориентированное и ориентированное. Первое описывает упрочнение независимо от направления деформирования (образование пересечений дислокаций, жгутов, кос, барьеров Ломера–Коттрелла); такое упрочнение приводит к увеличению критического напряжения сдвига сразу на многих СС. Второе связано с накоплением упругой энергии на «поджатых дислока-

циях» (на различных барьерах), эта энергия может высвободиться при «развороте» направления деформирования. Запасаемая на микродефектах энергия, в свою очередь, разделяется на два типа: не высвобождаемая на микро- и мезодеформациях и высвобождаемая; доля «высвобождаемости» зависит от сложности нагружения. Рассматриваемые механизмы упрочнения являются в значительной степени независимыми, в силу чего принимается гипотеза об аддитивности «вкладов» от различных механизмов в изменение критических напряжений сдвига СС.

В качестве основного слагаемого в законе упрочнения рассматривается степенной закон вида

$$\begin{aligned} \dot{\tau}_{c\ b}^{(k)} &= f^{(k)}(\gamma^{(i)}, \dot{\gamma}^{(i)}) = \\ &= \psi E \left[\sum_{i=1}^{24} a_i^{(k)} \left(\frac{\gamma^{(i)}}{\sum_{j=1}^{24} \gamma^{(j)}} \right)^{\psi-1} \dot{\gamma}^{(i)} \right], \quad (6) \\ k &= \overline{1, 24}, \quad \psi > 1, \quad \gamma^{(i)} \geq 0, \\ \tau_{c\ b}^{(k)}(0) &= \tau_{c\ b 0}^{(k)}, \end{aligned}$$

учитывающий взаимодействие дислокаций леса и модифицированный с целью учета сложности предшествующего нагружения.

В рамках указанной выше гипотезы об аддитивности скоростей критических напряжений сдвига, степенной закон (6) дополняется слагаемыми, учитывающими основные механизмы возникновения препятствий движению дислокаций при пластическом деформировании, не учтенными первым (степенным) слагаемым:

$$\begin{aligned} \dot{\tau}_c^{(k)} &= f^{(k)}(\gamma^{(i)}, \dot{\gamma}^{(i)}) + \\ &+ f_{ЛК}^{(k)}(\gamma^{(i)}, \dot{\gamma}^{(i)}; \alpha_1^{(i)}, \alpha_2^{(i)}, \dots, \alpha_n^{(i)}) + \\ &+ f_{ан}^{(k)}(\gamma^{(i)}, \dot{\gamma}^{(i)}; \beta_1^{(i)}, \beta_2^{(i)}, \dots, \beta_m^{(i)}) + \\ &+ f_{3ГУ}^{(k)}(\gamma^{(i)}, \dot{\gamma}^{(i)}; \delta_1^{(i)}, \delta_2^{(i)}, \dots, \delta_p^{(i)}), \\ i, k &= \overline{1, 24}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\alpha_1^{(i)}, \alpha_2^{(i)}, \dots, \alpha_n^{(i)}$; $\beta_1^{(i)}, \beta_2^{(i)}, \dots, \beta_m^{(i)}$ и $\delta_1^{(i)}, \delta_2^{(i)}, \dots, \delta_p^{(i)}$ – наборы внутренних переменных, характеризующих соответствующие механизмы (вообще говоря, принимающие различные значения в каждый момент деформирования для разных систем скольжения) [14]. Здесь слагаемое $f_{ЛК}^{(k)}(\gamma^{(i)}, \dot{\gamma}^{(i)}; \alpha_1^{(i)}, \alpha_2^{(i)}, \dots, \alpha_n^{(i)})$ описывает дополнительное упрочнение за счет реакций на расщепленных дислокациях (с образованием барьеров Ломера–Коттрелла), $f_{ан}^{(k)}(\gamma^{(i)}, \dot{\gamma}^{(i)}; \beta_1^{(i)}, \beta_2^{(i)}, \dots, \beta_m^{(i)})$ учитывает уменьшение критических напряжений при реверсивном скольжении за счет аннигиляции дислокаций, $f_{ЗГВ}^{(k)}(\gamma^{(i)}, \dot{\gamma}^{(i)}; \delta_1^{(i)}, \delta_2^{(i)}, \dots, \delta_p^{(i)})$ отвечает за дополнительное упрочнение, возникающее при взаимодействии внутризеренных дислокаций с границами зерен.

Подход к описанию неориентированного упрочнения иллюстрируется на примере описания дополнительного упрочнения за счет образования барьеров Ломера–Коттрелла. Определяются внутренние переменные, дополнительная функция упрочнения $f_{ЛК}^{(i)}$ принимается в виде

$$f_{ЛК}^{(i)}(\gamma_{ЭДУ}, \dot{\gamma}^{(i)}, \gamma^{(j)}) = \xi_1 \tau_c^{(i)} \left(1 - \frac{\gamma_{ЭДУ}}{\gamma_{ЭДУ}^*} \right) \times \\ \times H \left(1 - \frac{\gamma_{ЭДУ}}{\gamma_{ЭДУ}^*} \right) \left(\int_0^t f_{ЛК}^{(i)} d\tau + f_0^{(i)} \right)^{-1} \times \\ \times \dot{\gamma}^{(i)} \left(\sum_{j \neq i}^{N^*} \gamma^{(j)} + \gamma_0^b \right), \quad (8)$$

где $\gamma_{ЭДУ}$ – энергия дефекта упаковки (ЭДУ) исследуемого материала, $\gamma_{ЭДУ}^*$ – критическое значение ЭДУ материала, при превышении которого данный механизм полагается малозначимым, N^* – число СС, сопряженных к данной (т.е. СС, дислокации которых могут реагировать с дислокациями рассматриваемой СС с образованием барьеров Ломера–Коттрелла), $\tau_c^{(i)}$ – текущее критическое напряжение, γ_0^b – ма-

лая константа, ξ_1 – материальная константа, H – функция Хэвисайда.

Рассматривается ориентированное упрочнение за счет аннигиляции дислокаций, «поджатых» на препятствиях, при смене направления деформирования, а также за счет взаимодействия внутризеренных дислокаций с границами зерен в случае деформирования поликристалла, для чего подробно рассмотрены физика процесса аннигиляции и факторы, влияющие на уменьшение критического касательного напряжения на данной СС в результате аннигиляции дислокаций [5]. Для учета высвобождаемой упругой энергии в соотношении для $f_{ан}^{(i)}$ введен дополнительный множитель, учитывающий сложность нагружения по всем СС (здесь рассматривается ГЦК-решетка):

$$f_{ан}^{(i)}(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \frac{d\tau_{ан}^{(i)}}{dt} = \\ = -\xi_2 \tau_{ан}^{(i)} \frac{\dot{\gamma}^{(i)}}{\sum_j \dot{\gamma}^{(j)}} (\gamma^{(i+12)} + \gamma_0^a), \quad (9)$$

$$\tau_{ан}^{(i)} \Big|_{t=0} = \tau_{c0}^{(i)}, \quad i = \overline{1, 24},$$

где $\sum_j \dot{\gamma}^{(j)}$ – суммарный накопленный сдвиг, γ_0^a – малый параметр, ξ_2 – материальная константа.

При описании зернограницного упрочнения принимается модель прохождения дислокации через границу с образованием в ней дислокации ориентационного несоответствия, затрудняющей в дальнейшем движение решеточных дислокаций. Дополнительное зернограницное упрочнение описывается при помощи соотношения

$$f_{ЗГВ}^{(i)}(\gamma^{(i)}, \dot{\gamma}^{(i)}, \xi) = \eta \gamma^{(i)} \dot{\gamma}^{(i)} \sum_{k=1}^P \frac{S_k}{V_0} \xi_{ik}, \quad (10)$$

где S_k – площадь зерна, «приходящаяся» на данную СС, V_0 – объем зерна, P – количество плоских участков (фасеток), аппроксимирующих границы зерна, мера разориентации ξ_{jk} определяется по мини-

мальному значению для рассматриваемой СС данного зерна j , плоского участка границы k и всех СС l соседнего зерна:

$$\xi_{jk} = \min_{l=1,24} \{ N^{(k)} \cdot (b^{(l)} - b^{(j)}) \}, \text{ где } N^{(k)} - \text{нормаль к плоскому участку границы.}$$

3. ОПИСАНИЕ РОТАЦИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Наиболее популярными моделями поворота решетки являются модель стесненного поворота Тейлора, определяющая спин решетки как разность тензора вихря и антисимметричной части тензора пластических сдвигов, и модель, идентифицирующая ротацию решетки с поворотом, определяемым ортогональным тензором \mathbf{R}^e , входящим в полярное разложение градиента упругой деформации ($\mathbf{F}^e = \mathbf{R}^e \cdot \mathbf{U}^e$).

В работе [11] показано, что при квазистатическом деформировании рассмотренные модели поворотов решетки в силу малости упругих деформаций будут давать незначительно отличающиеся результаты, что и подтверждается многочисленными результатами по моделированию текстурообразования.

В качестве серьезного недостатка этих моделей следует отметить отсутствие в них учета взаимодействия соседних зерен в поликристалле; по существу, зерна рассматриваются обособленно. При рассмотрении поликристаллических материалов, для которых можно пренебречь взаимодействием дислокаций в соседних зернах, например, при наличии «толстых» границ аморфного строения в полимерных полукристаллических материалах, применение данных моделей достаточно обосновано. Однако для металлов экспериментально подтверждено (например, в работах [4, 9]), что существенную роль в поворотах решетки играет несовместность скольжения дислокаций в соседних зернах. В связи с этим рассмотрим модель ротации решеток зерен, основанную на явном учете последней.

Скорость поворота (спин) решетки ω представляется суммой двух составляющих. Первая составляющая ω_1 описывает поворот решетки вместе с материалом зерна при наложенном кинематическом

воздействии. Связывая материальный поворот с ортогональным тензором, сопровождающим упругую деформацию, данную составляющую предлагается определять как $\omega_1 = \mathbf{w}_{R^e} = \dot{\mathbf{R}}^e \cdot \mathbf{R}^{eT}$. Вторая составляющая скорости поворота ω_2 характеризует ротацию собственно решетки кристаллита, обусловленную взаимодействием с окружением.

Для характеристики взаимодействия кристаллита (зерна, субзерна, фрагмента) с окружением для каждого кристаллита вводится еще одна внутренняя переменная – действующий на него момент сил, определяемый тензором (2-го ранга) моментных напряжений μ . Предполагается аддитивность скоростей изменения моментных напряжений

$$\mu^r = \sum_{m=1}^M (\mu^r)^m, \quad (11)$$

где $(\cdot)^r$ – коротационная производная (со спином подвижной системы координат ω , т.е. скоростью вращения кристаллической решетки), $(\mu^r)^m$ – составляющая скорости моментных напряжений в результате несовместности сдвига в данном кристаллите со сдвигами в соседнем m -м кристаллите, M – число соседних кристаллитов. Эволюция вектора-момента \mathbf{m} (индекс опущен), ассоциированного с тензором μ^m ($\mathbf{m} = \frac{1}{2} \mathbf{\epsilon} : \mu$, $\mu = -\mathbf{\epsilon} \cdot \mathbf{m}$, $\mathbf{\epsilon}$ – тензор Леви–Чивита), определяется из анализа несовместности движения дислокаций на границе кристаллитов следующим соотношением [5]:

$$\mathbf{m}^r = \mu \mathbf{N} \times \left[\sum_i^K \dot{\gamma}^i \mathbf{n}^i \mathbf{b}^i - \sum_j^K \dot{\gamma}^{j(m)} \mathbf{n}^{j(m)} \mathbf{b}^{j(m)} \right] \cdot \mathbf{N}, \quad (12)$$

где $\mu = \lambda G$ – параметр модели, характе-

ризирующий реакцию системы на несовместность сдвигов, G – модуль сдвига, λ – экспериментально определяемый (безразмерный) параметр, $\dot{\gamma}^i, \dot{\gamma}^{j(m)}$ – скорости сдвигов, $\mathbf{b}^i, \mathbf{b}^{j(m)}$ – единичные векторы вдоль векторов Бюргера, $\mathbf{n}^i, \mathbf{n}^{j(m)}$ – нормали для систем скольжения в исследуемом и соседнем кристаллитах соответственно, K – число систем скольжения, \mathbf{N} – внешняя для анализируемого кристаллита нормаль к границе с соседним кристаллитом ($\mathbf{N} = \mathbf{q}^m$), эволюция нормалей к границам определяется известным соотношением [3] для нормалей к материальным площадкам $\dot{\mathbf{N}} = (\mathbf{N} \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{N})\mathbf{N} - \hat{\nabla} \mathbf{v} \cdot \mathbf{N}$.

Составляющая спина решетки ω_2 определяется соотношением

$$\omega_2 = \begin{cases} \frac{1}{A} \boldsymbol{\mu}^r + \frac{1}{H} \boldsymbol{\mu}, & \text{при } \|\boldsymbol{\mu}\| = \mu_c \\ & \text{и } \boldsymbol{\mu} : \boldsymbol{\mu}^r \geq 0, \\ \frac{1}{A} \boldsymbol{\mu}^r, & \text{в противном случае,} \end{cases} \quad (13)$$

где $\|\boldsymbol{\mu}\| = \sqrt{\boldsymbol{\mu} : \boldsymbol{\mu}}$ – интенсивность тензора моментных напряжений, $\mu_c = \mu_c(\Psi)$ – текущее критическое моментное напряжение, определяемое экспериментально,

$\Psi = \int_{\tau=0}^t \sqrt{\boldsymbol{\omega} : \boldsymbol{\omega}} d\tau$ – накопленный решеточ-

ный поворот.

Согласно (13), составляющая спина решетки ω_2 характеризует вращение решетки кристаллита, инициированное несовместностью движения дислокаций в соседствующих кристаллитах.

Предложенные соотношения (11)–(13) замыкают двухуровневую модель неупругого деформирования поликристаллических металлов. В работе [5] предлагается развитие модели (11)–(13) для описания реальной кинематики пластических разворотов и фрагментации кристаллитов от границ.

Одной из ключевых характеристик эволюционирующей структуры является функция распределения ориентаций (ФРО) решеток кристаллитов (ориентаций кристаллографических систем координат кристаллитов относительно фиксированной лабораторной системы координат), которая определяет анизотропию свойств на макроуровне. На рис. 3 приведены характеризующие ФРО прямые полюсные фигуры, полученные при моделировании, и соответствующие экспериментальные данные.

Анализируя рис. 3, можно отметить, что полученные результаты находятся в удовлетворительном соответствии с опытными данными: тенденция текстуробразования улавливается четко.

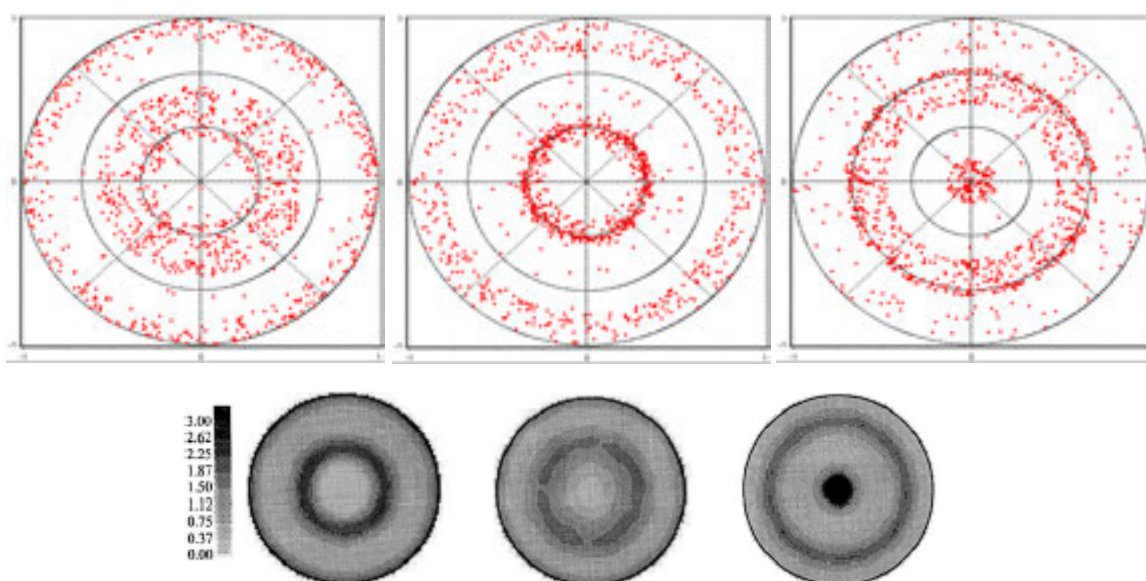


Рис. 3. Прямые полюсные фигуры после осадки ($\epsilon_u = 1$) для направлений $[111], [100], [110]$ (проецирование с Ox_3) при использовании условий согласования и соответствующие опытные данные [13]

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ МЕЗОНАПРЯЖЕНИЙ В ЗЕРНАХ

Остаточные напряжения (ОН) возникают почти при всех технологических процессах термической и механической обработки: обработки металлов давлением (прокатке, волочении), закалке, сварке, литье, физико-термической обработке, многих видах обработки резанием и т.д. [3].

Остаточными напряжениями принято называть такие напряжения, которые существуют и уравновешены внутри тела после устранения воздействий, вызвавших их появление (поверхностные и массовые силы, температурные воздействия, фазовые превращения и т.д.) [10]. Они связаны с анизотропией кристаллов, ориентацией кристаллографических плоскостей, наличием различных фаз и т.д.

В конечном счете, остаточные напряжения любого масштабного уровня оказывают значительное влияние на прочностные характеристики изделия; в зависимости от знака компонент ОН и условий работы детали в составе конструкции остаточные напряжения могут оказывать как позитивное, так и негативное влияние, поэтому определение остаточных напряжений является крайне важным. Как было сказано выше, остаточные напряжения возникают при различных технологических процессах, но, в конечном счете, их появление связано с несовместностью упругих деформаций, которые вызваны различными факторами (в том числе различной ориентацией кристаллических решеток зерен). Отметим, что исследуемые в настоящей работе ОН не попадают под общепринятую классификацию, так как они уравновешены на масштабе представительного объема материала, поэтому их уровень (по приведенной классификации) выше 2-го, то есть они сосредоточены на масштабах, больших размера зерна, но ниже 1-го – локализованы на масштабе ниже масштаба изделия, заготовки. Исходя из этого для их обозначения в дальнейшем будет использоваться термин «остаточные мезонапряжения» (ОМН).

При оценке уровня ОМН, возникающих

в процессах нагрузки-разгрузки, необходимо разработать численную процедуру снятия напряжений на макроуровне. Отметим особенность, которая возникает при численной реализации разгрузки представительного объема при использовании гипотезы Фойгта. На практике разгрузка реализуется устранением всех распределенных нагрузок на границах образца. В силу использования гипотезы Фойгта прямая численная реализация вышеприведенного способа не представляется возможной. В связи с этим разгрузка реализуется с применением пошаговой процедуры, описанной ниже, на каждом шаге которой определяется тензор деформации скорости, в таком случае условие завершения процесса разгрузки выглядит следующим образом: $\Sigma = \mathbf{0}$ (осредненные по представительному макрообъему напряжения равны нулевым). Стоит отметить, что вопрос о траектории, по которой макронапряжения могут быть приведены к нулю, остается открытым, поэтому в рассматриваемой процедуре реализуется простейший способ – лучевая траектория в пространстве напряжений.

Остановимся подробнее на итерационной процедуре. Допустим, при произвольном предшествующем этапе нагружения были достигнуты макронапряжения Σ в представительном макрообъеме, тогда для реализации очередной итерации разгрузки необходимо выполнение следующего условия:

$$D : \{\dot{\Sigma} = C : (D - D^m) - \Sigma \cdot \Omega + \Omega \cdot \Sigma = -\lambda \Sigma, \lambda > 0\}, \quad (14)$$

то есть необходимо подобрать такое D (в силу того, что при использовании гипотезы Фойгта нет возможности варьировать непосредственно напряжения), чтобы тензор скорости напряжений $\dot{\Sigma}$ был пропорционален текущим напряжениям Σ , взятых с обратным знаком. Найденная из (14) скорость деформирования D используется в соотношениях мезоуровня (модель мезоуровня) для определения неупругих деформаций, по которым восста-

навливается тензор спина для текущего кристаллита, далее из условий согласования уровней определяются спин квазитвердого движения на макроуровне. Зная текущий тензор макронапряжений, спин системы координат, связанной с представительным объемом, находим скорость макронапряжений и, окончательно, проводится интегрирование для определения напряжений на новой итерации:

$$\Sigma^{(k+1)} = \Sigma^{(k)} + \dot{\Sigma}^{(k)} \Delta t = (1 - \lambda \Delta t) \Sigma^{(k)}. \quad (15)$$

Рассмотренная процедура позволяет итерационно привести все компоненты напряжений на макроуровне к значению машинного нуля. Коэффициент пропорциональности λ имеет размерность c^{-1} и определяет скорость изменения напряжений.

На рис. 4, вверху, представлено распределение интенсивностей напряжений в кристаллитах непосредственно после упругой разгрузки представительного объема по алгоритму (14)–(15). Заметно,

что в кристаллитах присутствуют напряжения при полной упругой разгрузке ПО, таким образом, можно говорить о формировании остаточных мезонапряжений.

На рис. 4, внизу, изображена гистограмма распределения интенсивностей напряжений в кристаллитах после упругой разгрузки ПО при учете ротации. В этом случае распределение становится более гладким, с выраженным пиком, при этом интервал распределения сужается относительно случая без ротации (ширина без учета ротации – 32 МПа, с учетом – 20 МПа). Стоит отметить, что среднее значение интенсивности остаточных напряжений при учете ротации ниже на ~15 %, несмотря на то, что интенсивности напряжений в ходе нагружения постепенно стягиваются к максимальному значению в 74 МПа. Также было замечено, что пик распределения интенсивности остаточных напряжений смещается в область меньших значений.

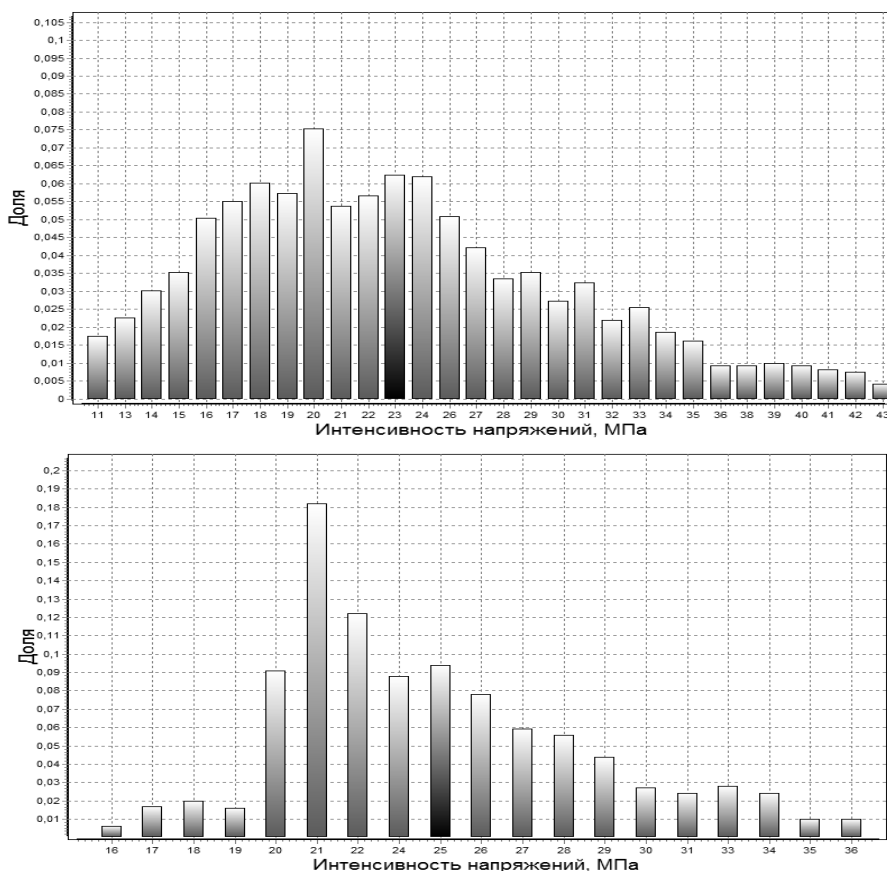


Рис. 4. Гистограмма распределения интенсивности напряжений в кристаллитах после разгрузки: вверху – без учета ротаций, внизу – с учетом ротаций зерен (черным цветом обозначено среднее значение)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной статье рассмотрена двухуровневая модель поликристаллических металлов, построенная в рамках общей идеологии многоуровневого моделирования, для которой на основе физического анализа предложены законы упрочнения, учитывающие все наиболее важные механизмы дислокационных взаимодействий. Для поликристаллических металлов предложена модель ротаций решеток кристаллитов, учитывающая несовместность скольжения дислокаций в соседних зернах.

Разработана методика установления связей параметров различных масштабных уровней, основанная на согласовании определяющих уравнений на этих уровнях и обеспечивающая соответствие мер напряженного и деформированного состояний на них. Предложенный подход приводит к конкретизации вида определяющего соотношения на макроуровне (и в частности – вида независимой от выбора системы отсчета производной). По су-

ществу, соотношения низшего уровня «транспортируются» на верхний, разрешая вопрос корректной их формулировки для геометрически и физически нелинейной задачи.

Результаты моделирования показывают необходимость применения предложенных условий межуровневого согласования, удовлетворительное соответствие экспериментальным данным.

Показано, что в случае нагружения до достижения глубоких пластических деформаций и последующей полной упругой разгрузки для представительного макрообъема в целом в отдельных кристаллитах присутствуют значительные (по величине) остаточные мезонапряжения; проанализировано распределение этих напряжений для различных видов нагружения. Можно отметить, что рассмотрение остаточных мезонапряжений открывает широкие возможности для проведения уточненного прочностного анализа материалов и конструкций.

Библиографический список

1. Многоуровневые модели неупругого деформирования материалов и их применение для описания эволюции внутренней структуры / П.В. Трусов, А.И. Швейкин, Е.С. Нечаева, П.С. Волегов // Физическая мезомеханика. – 2012. – Т. 15. – № 1. – С. 33–56.
2. Моделирование эволюции структуры поликристаллических материалов при упругопластическом деформировании / П.В. Трусов, В.Н. Ашихмин, П.С. Волегов, А.И. Швейкин // Ученые записки Казанского университета. Физико-математические науки. – 2010. – Т. 152. – № 4. – С. 225–237.
3. Поздеев А.А., Няшин Ю.И., Трусов П.В. Остаточные напряжения: теория и приложения. – М.: Наука, 1982. – 232 с.
4. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
5. Трусов П.В., Волегов П.С., Швейкин А.И. Конститутивная упруговязкопластическая модель ГЦК-поликристаллов: теория, алгоритмы, приложения: монография. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 147 с.
6. Трусов П.В., Волегов П.С., Янц А.Ю. Описание внутризеренного и зернограничного упрочнения моно- и поликристаллов // Научно-технические ведомости СПбГПУ, сер. «Физико-математические науки». – 2010. – № 2(98). – С. 110–119.
7. Трусов П.В., Швейкин А.И. Многоуровневые физические модели моно- и поликристаллов. Прямые модели // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14. – № 5. – С. 5–30.
8. Трусов П.В., Швейкин А.И. Многоуровневые физические модели моно- и поликристаллов. Статистические модели // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14. – № 4. – С. 17–28.
9. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2 т. / В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, П.В. Макаров [и др.] – Новосибирск: Наука. Сибирская изд. фирма РАН, 1995. – Т. 1. – 298 с. Т. 2. – 320 с.
10. Фридман Я.Б. Механические свойства металлов. 3-е изд. В 2 ч. – М.: Машиностроение, 1974. – 472с.
11. Швейкин А.И., Ашихмин В.Н., Трусов П.В. О моделях ротации решетки при деформировании металлов // Вестник ПГТУ. Механика. – 2010. – № 1. – С. 111–127.

12. *Anand L.* Single-crystal elasto-viscoplasticity: application to texture evolution in polycrystalline metals at large strains // *Computer methods in applied mechanics and engineering*. – 2004. – Vol. 193. – P. 5359–5383.
13. Constitutive relations and their application to the description of microstructure evolution / *P.V. Trusov, V.N. Ashikhmin, P.S. Volegov, A.I. Shveykin* // *Physical Mesomechanics*. – 2010. – Vol. 13. – Is. 1–2. – P. 38–46.
14. *Trusov P.V., Volegov P.S.* Internal variable constitutive relations and their application to description of hardening in single crystals // *Physical Mesomechanics*. – 2010. – Vol. 13. – Is. 3–4. – P. 152–158.

**MATHEMATICAL MODELING OF THE INTENSIVE PLASTIC DEFORMATION
WITH THE DESCRIPTION OF MICROSTRUCTURE EVOLUTION**

P.V. Trusov, A.I. Shveykin, P.S. Volegov, N.S. Kondratyev, A.Yu. Yanz,
E.S. Makarevich, I.Yu. Zoubko, E.R. Sharifullina

The article deals with the statement of the two-level model of polycrystalline materials inelastic deformation, including the description of the internal structure evolution. The paper puts forward the original version of the agreement conditions for defining relations of different scale levels, the proposed method of coordination also allows unambiguous definition derivative Cauchy stress tensor at the macro level which is independent of the reference system choice, and it is necessary for the formulation of constitutive relations for large deformations. Based on the physical analysis hardening laws and relations for crystal lattices rotations of crystallites are proposed. With the use of the developed algorithms on multi-level models for simple load cases experiments have been performed and the results of the calculations have been analyzed. It was found that these results are in good agreement with the experimental data. The problems associated with the formation of residual mesostresses in individual grains in the case of polycrystalline left in macro volume after its stress release are studied.

Keywords: mathematical modeling, intensive plastic deformation, microstructure, dislocation, texture, hardening.

Сведения об авторах

Трусов Петр Валентинович, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой математического моделирования систем и процессов, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: trv@matmod.pstu.ac.ru

Швейкин Алексей Игоревич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического моделирования систем и процессов, ПНИПУ; e-mail: alexsh59@bk.ru

Волегов Павел Сергеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического моделирования систем и процессов, ПНИПУ; e-mail: crocinc@mail.ru

Кондратьев Никита Сергеевич, ассистент кафедры математического моделирования систем и процессов, ПНИПУ; e-mail: kondratevns@gmail.com

Янц Антон Юрьевич, аспирант кафедры математического моделирования систем и процессов, ПНИПУ; e-mail: maximus5.59@gmail.com

Макаревич Елена Сергеевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического моделирования систем и процессов, ПНИПУ; e-mail: helen_ses@perm.ru

Зубко Иван Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического моделирования систем и процессов, ПНИПУ; e-mail: zoubko@list.ru

Шарифуллина Эльвира Ривгатовна, аспирант кафедры математического моделирования систем и процессов, ПНИПУ; e-mail: elvira16_90@mail.ru

Материал поступил в редакцию 01.07.2013 г.