

РОССИЙСКИЙ
ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ISSN 1605-8070

Вестник РФФИ

1(81) январь-март 2014

Тематический блок,
посвященный международным
проектам РФФИ

стр.
15



ВЕСТНИК РФФИ

№ 1 (81) январь–март 2014 года

Основан в 1994 году

Зарегистрирован Комитетом РФ по печати,
рег. № 012620 от 03.06.1994 г.

Учредитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Российский фонд фундаментальных исследований»

Главная редакция:

главный редактор В.Я. Панченко,
заместитель главного редактора В.В. Квардаков,
приглашенный редактор А.Г. Габиров

Редакционная коллегия:

В.А. Геловани, Ю.Н. Кульчин, В.П. Матвеевко, Е.И. Моисеев,
А.М. Музафаров, А.С. Сигов, Р.В. Петров, И.Б. Федоров, В.В. Ярмолук,
П.П. Пашинин, Е.Н. Черных, В.А. Шахнов

Редакция:

В.И. Елисеев, Н.А. Карташова, А.П. Локтев

Адрес редакции:

119991, Москва, Ленинский проспект, 32а

Тел.: (495) 952 6053, факс: (495) 952 5541

e-mail: pressa@rfbr.ru



JOURNAL RFBR

Number 1 (81) January-March 2014

Founded in 1994

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media,
reg. Number 012620 of 03.06.1994

The Founder

**Federal State Institution
«Russian Foundation for Basic Research»**

Editor-in-Chief V. Panchenko,
Deputy chief editor V. Kvardakov,
Guest Editor A. Gabibov

Editorial Board:

V. Gelovani, J. Kul'chin, V. Matveenko, E. Moiseev,
A. Muzafarov, A. Sigov, R. Petrov, I. Fedorov, V. Yarmolyuk,
P. Pashinin, E. Chernykh, V. Shakhnov

Editorial:

V. Eliseev, N. Kartashova, A. Loktev

Editorial address:

119991, Moscow, Leninsky Prospect, 32a
Tel.: (495) 952 6053, fax: (495) 952 5541
e-mail: pressa@rfbr.ru

"RFBR Journal"

No 1 (81), January–December 2014 (Supplement to RFBR "Information Bulletin" No 21)

GUEST EDITOR'S COLUMN

About the Editor of the Thematic Section RAS Corresponding Member A. Gabibov.....	6
<i>Gabibov A.G.</i>	
Abstract of the Thematic Section.....	8
<i>Sharov A.N.</i>	
International Relations of the RFBR.....	11
<i>Loktev A.P.</i>	
Publication Efficiency of International Project.....	14

THEMATIC SECTION DEVOTED TO INTERNATIONAL PROJECTS OF RFBR

<i>Korzhenkov A.M., Rogozhin E.A., Shen U., Deyev E.V., Abdiyeva S.V., Muraliyev A.M., Fortuna A.B., Charimov T.A., Yudakhin A.S., Mazheika Y.</i>	
RFBR International Palaeoseismological and Archaeoseismological Research	17
<i>Bumagin N.A., Potkin V.I.</i>	
Homogeneous and Heterogeneous Catalysts With 1,2-Azole Ligands for Cross-Coupling in Aqueous Media (Following the RFBR-supported Russian-Belarusian Project).....	23
<i>Davydov A.A., Veliov V.M.</i>	
Heterogeneity and periodicity in dynamic optimization problems (Following the RFBR-supported Russian-Austrian Project)	34
<i>Laverov N.P., Chizhova I.A., Gozhik P.F., Hrushhev D.P., Galeckij L.S., Kovalchuk M.S., Remezova E.A., Svivalneva T.V., Lalomov A.V., Lobanov K.V., Bochneva A.A., Chefranov R.M., Chefranova A.V., Aleksandrikova M.A.</i>	
Digital structural-litological and geological-dynamic modeling of heavy mineral placer deposits (Following the RFBR-supported Russian-Ukrainian Project).....	39
<i>Kochetkov S.N.</i>	
Approaches to Development of the New Generation of Anti-Hiv Drugs. (Following the RFBR-supported Russian- American Project).....	48
<i>Pestryakov P.E., Fomina E.J., Kutuzov M.M., Hodyreva S.N., Kurmi P., Shrajber V., Ovchinnikov L.P., Lavrik O.I.</i>	
Apurinic/Apyrimidinic Site Repair: Involvement of Poly (ADP-Ribose) Polymerases 1, 2 and Multifunctional Protein YB-1 (Following the RFBR-supported Russian-French Project).....	56
<i>Sabine Wurmehl, Lebedev O., Morozov I.V., Boltalin A.I., Shevelkov A.V.</i>	
New Layered Intermetallic Iron-based Superconductors and Related Compounds: Controlling Physical Properties by Using Iso- and Heterovalent Substitutions. (Following the RFBR-supported Russian-European Project)....	64
<i>Ustjuzhanina N.E., Saksena R.K., Saran S., Usov A.I., Bilan M.I., Gening M.L., Talukdar P., Titov D.V., Tsvetkov Y.E., Ganesh Krishna, Nifantiev N.E.</i>	
Russian-Indian Collaboration in Glycosciences Supported by RFBR.....	78

ANALYTICS

<i>Osipov I.A.</i>	
International Collaboration as a Method to Increase Competitive Strength of the Russian Science.....	83
<i>Andrushchenko V.B., Kiyak B.R., Krasovskaya O.B.</i>	
Collaboration of Ukraine's and Russia's Foundations for Basic Research: a Ukrainian Perspective on the Result of the Competitions.....	87
<i>Rama S. Bansal</i>	
Development of scientific collaboration between India and Russia.....	91
<i>Michel Tararine</i>	
Coopération entre le RFBR et le CNRS: la France et la Russie partenaires privilégiés	96

CONFERENCES

<i>Korshunov Y.M.</i>	
Russian-German Scientific Colloquium in Moscow.....	98

последних 15 лет непосредственно связаны с проблемами иммунофизиологии, патологии, молекулярной иммунологии. Им открыта ДНК-гидролизующая активность аутоантител при системной красной волчанке (СКВ) и высказано предположение об универсальном характере деградации антигенов под действием аутоантител при аутоиммунной патологии (Science, 1992). Эти исследования во многом инициировали работы по природным каталитическим антителам в России и за рубежом. Они продемонстрировали возможности антител не только связывать антигены, но и разрушать их. Габибовым детально

исследован механизм катализа деградации ДНК и белковых аутоантигенов антителами, предложена гипотеза возникновения каталитических антител как антиидиотипических антител к ферментам. Эти работы дали начало новому направлению – созданию «каталитических вакцин-антидотов», в частности, способных акцептировать фосфорорганические яды и их аналоги.

Большое значение Александр Габибович придает международному сотрудничеству в сфере науки. Он является членом комиссии РАН по работе с соотечественниками за рубежом, в 2009 г. избран иностранным членом французской академии фармацевтики, а в 2013 г. награжден медалью института CRSSA "La Tronche Grenoble" за вклад в развитие биохимии и медицинской токсикологии. В том же году Александр Габибович стал вице-президентом Федерации Европейских биохимических Обществ.

ского проекта разработаны методы получения гомогенных и гетерогенных палладиевых катализаторов. Их отличительная черта - отсутствие фосфиновых лигандов. Авторами показано, что при использовании более доступных и, что особенно важно, менее токсичных, по сравнению с фосфинами, лигандов, относящихся к классу оксазолов, могут быть получены катализаторы, превосходящие по своей активности традиционные фосфиновые комплексы палладия.

Большой интерес также представляет статья А.А. Давыдова и В.М. Вельова «Гетерогенность и периодичность в проблемах динамической оптимизации». В ней кратко изложены основные направления исследований, проведенных в рамках выполнения совместного российско-австрийского проекта, и сформулирован ряд полученных фундаментальных результатов. Указаны возможные области применения этих результатов.

Работа Н.П. Лаврова и соавт. «Цифровое структурно-литологическое и геолого-динамическое моделирование россыпных месторождений тяжелых минералов» нашла отклик в заметке профессора Ростовцевой Юлианы Валерьевны.

– Изложенный в статье материал представляет большой научный интерес, как с точки зрения решения фундаментальных задач поисковой геологии, так и с точки зрения современных запросов экономики. Проведенные исследования являются актуальными, так как направлены на оптимизацию поисков, разведки и эксплуатации россыпных месторождений тяжелых минералов, в том числе титано-циркониевых россыпей, так необходимых в технологических процессах ядерной энергетики.

Совместные исследования украинских и российских ученых в рамках этого проекта РФФИ направлены на решение важнейших задач прогнозирования и освоения россыпных промышленных месторождений с ис-

пользованием инновационных технологий, а именно комплексного цифрового структурно-литологического и геолого-динамического моделирования природных объектов. В результате исследований при высокой сходимости фактических и расчетных данных разработаны основы целевых экспертных систем, позволяющих значительно оптимизировать проведение геолого-разведочных работ и эксплуатацию россыпных месторождений тяжелых минералов.

Я посчитал необходимым отметить в своих комментариях работы С. Кочеткова «Подходы к созданию анти-ВИЧ препаратов нового поколения» и О.Лаврик с соавторами «Репарация апуриновых/апирииминовых сайтов: участие поли(АДФ-рибозо)полимераз 1,2 и мультифункционального белка YB-1». Известно, что ВИЧ-инфекция, поразившая человечество в последние два десятилетия, занимает особое место среди наиболее социально значимых заболеваний. Несмотря на то, что в последнее десятилетие наблюдается существенный прогресс в лечении ВИЧ-инфицированных и создано более 25 лекарственных препаратов, действие которых направлено на подавление репликации вируса, нельзя сказать, что это заболевание побеждено. Эффективная стратегия борьбы с ВИЧ должна включать профилактику передачи и/или подавления как ВИЧ, так и его ко-патогенов. В связи с этим перспективным представляется создание микробицидов – средств местного применения, которые предотвращают передачу ВИЧ-1 и копатогенов половым путем. Однако до недавнего времени, микробициды-кандидаты успешно тестировались в клеточных культурах, однако не были эффективными *in vivo*. Целью проекта РФФИ 12-04-91450-НИЗ_а, в работе в рамках которого принимали участие три российских и две американских лаборатории, являлось создание новых эффективных и малотоксичных соединений, способных в дальнейшем служить компонентами микробицидов. Авторами статьи были получены такие соединения и проведены первые биологические тесты в тканевой системе *ex vivo*, позволяющие надеяться на получение в близком будущем анти-ВИЧ препаратов нового типа.

Апуриновые/апирииминовые сайты (АП-сайты) являются одними из наиболее часто возникающих повреждений ДНК, обладающих значительной цитотоксичностью и мутагенным потенциалом. В работе коллектива под руководством О. Лаврик представлены результаты исследования роли представителей семейства поли(АДФ-рибозо)полимераз: PARP1 и PARP2, а также мультифункционального белка YB-1 в процессе репарации АП-сайтов. Описаны представления о механизмах исправления повреждений этого типа. Приведены закономерности взаимодей-

ствия PARP1, PARP2 и YB-1 с поврежденной ДНК и влияние рассматриваемых белков на активность ключевых ферментов эксцизионной репарации оснований.

Свои замечания на статью А.В. Шевелькова и его соавторов. «Новые слоистые бескислородные железосодержащие сверхпроводники и их аналоги: управление физическими свойствами путем изо- и гетеровалентного замещения» подготовил чл.-корр. РАН Евгений Викторович Антипов.

– Сверхпроводимость как уникальное явление всегда привлекала внимание физиков, химиков и материаловедов. Открытие в 2008 году сверхпроводимости в сложных арсенидах железа вызвало новый бум сверхпроводимости, вовлекая в работу многих специалистов в химии и физике твердого тела и низких температур, объединяя их усилия с целью получения новых сверхпроводников, определения особенностей их строения, выявления физических принципов сверхпроводимости и создания новых устройств на их основе. В течение 2-х лет успешные работы в области бескислородных ферроарсенидных и ферроселенидных сверхпроводников проводил коллектив, состоящий из химиков химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, физиков института физики твердого тела в Дрездене (Германия) и микроскопистов лаборатории кристаллического строения и материаловедения в Кане (Франция). Их совместные усилия, поддержанные проектом РФФИ в рамках международной программы ERA.Net, привели к получению принципиально новых результатов, вносящих существенный вклад в развитие синтетических подходов к получению кристаллов сложных сверхпроводящих соединений, выявлению структурных предпосылок возникновения сверхпроводимости. Проведенные исследования также позволили описать фазовое расслоение, приводящее к сосуществованию сверхпроводимости и магнитного упорядочения, и сделать шаги навстречу описанию природы нетипичной сверхпроводимости в некоторых ферроарсенидах. Результаты международного коллектива получили всестороннее международное признание, что выразилось в публикациях в журналах с высокими импакт-факторами и выступлениями с докладами на различных конференциях. Сложившееся международное сотрудничество успешно продолжается и после окончания трехстороннего проекта.

Я посчитал необходимым также поделиться своим мнением с читателями «Вестника РФФИ» о статье Н.Э. Нифантьева «Российско-индийское сотрудничество в области гликонаук при поддержке РФФИ». В статье рассмотрены результаты Российско-Индийского симпозиума по гликонаукам, состоявшегося 13-16 июня 2011 года на базе Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН в Москве и проведенного при поддержке РАН, РФФИ и (Department of Science and Technology, Индия – ДНТ). Кроме того, автор анализирует достижения первых двусторонних проектов РФФИ-ДНТ в области гликонаук, посвященных поиску фукоиданмодифицирующих ферментов, а также синтезу и изучению свойств гликоконъюгатных производных в качестве агентов, способных образовывать трансмембранные ионные каналы. Данные исследования привели к получению значимых научных результатов, которые свидетельствуют о целесообразности продолжения и расширения совместных работ в указанных направлениях.

В этом номере читатели также найдут статьи наших зарубежных партнеров, в частности статью Мишеля Тарарина, директора представительства CNRS в России и некоторые другие материалы по международной научной деятельности фонда.

Надеюсь, что это не последняя наша встреча с читателями Вестника.

*А.Г. Габибов
Член-корреспондент РАН,
Председатель Экспертного совета
по международным научным
проектам РФФИ*

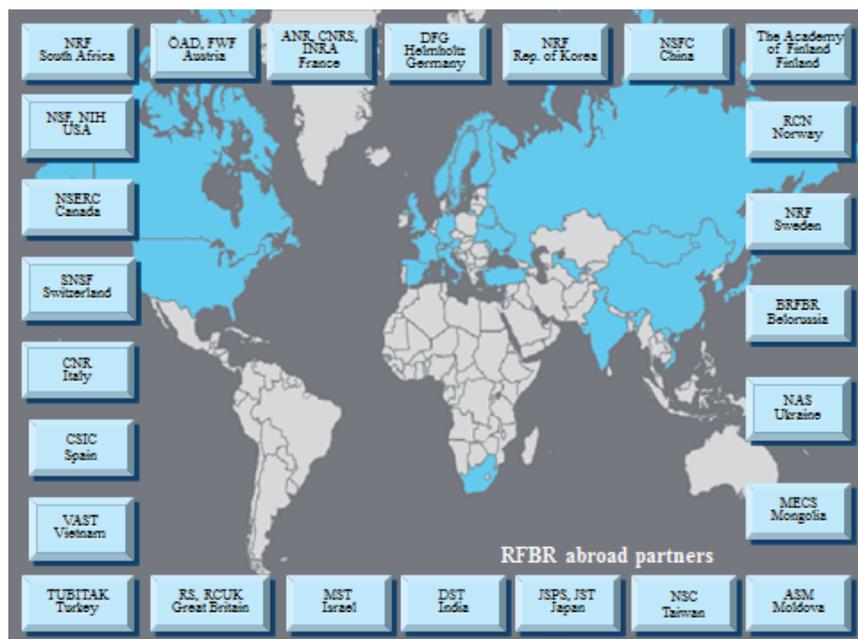


Рис.1. География международных связей РФФИ

СТРАНА	ПРОЕКТЫ	ФИНАНСИРОВАНИЕ (млн руб.)
Украина	149	55,5
Китай	101	54,6
Франция	100	54,5
Германия	71	48,4
США	14	34,9
Беларусь	102	37,0
Тайвань	41	26,1
Индия	49	25,4
Япония	30	17,6
Монголия	23	12,3
Великобритания	20	10,9
Турция	18	10,1
Вьетнам	13	7,0
Норвегия	3	6,3
Армения	17	6,2
Австрия	6	3,3
Абхазия	9	3,0
Республика Корея	3	2,5
Всего	769	415,6

Табл.1. Распределение по странам международных двусторонних проектов РФФИ (2013 г.)

спективных партнеров в Латинской Америке, Азиатско-Тихоокеанском регионе, в странах, где уделяется большое внимание развитию научного сектора и его поддержке со стороны государства.

Особое место в географии зарубежных связей Фонда занимает партнерство с научными организациями новых независимых государств на постсоветском пространстве. В ряде из них (Украина, Беларусь, Киргизия, Казахстан) созданы аналогичные РФФИ научные фонды, но и без этого успешному решению задач развития, поддержания и возобновления сотрудничества между учеными России и других постсоветских государств способствуют такие факторы, как общая история и схожая система подготовки и формирования научных кадров, сохраняющиеся единые научные школы, единый язык общения, а также ряд других. Этим объясняется большое число поступающих на конкурсы с партнерами из стран СНГ заявок и, естественно, отбираемых из них совместных проектов. В результате в списке зарубежных стран, где РФФИ поддерживает сотрудничество российских исследователей с местными, лидирующие позиции по числу проектов занимают Украина и Беларусь.

Важным элементом системы зарубежных связей РФФИ в последние годы стало сотрудничество с международными научными организациями – региональными (европейскими) и глобальными, в деятельности которых принимают участие десятки таких как РФФИ национальных организаций, в т.ч. те, с которыми РФФИ имеет постоянные двусторонние контакты. Как правило, такое сотрудничество выражается в участии РФФИ в международных многосторонних программах и проектах.

Начало данному направлению положило сотрудничество, налаженное с Европейским центром ядерных исследований (ЦЕРН) и участие в

Публикационная эффективность международных проектов

Российский фонд фундаментальных исследований с 1995 г. проводит международные исследовательские конкурсы и в настоящее время является заметным участником мирового научного процесса. Эффективность поддержки РФФИ международных научных коллективов наиболее наглядно может быть продемонстрирована на примере анализа данных научных статей, опубликованных по результатам проектов, получивших поддержку РФФИ.

№ п/п	Страна	Кол-во статей	Доля от общего количества
1	Германия	912	12,386 %
2	США	703	9,548 %
3	Франция	642	8,719 %
4	КНР	404	5,487 %
5	Украина	368	4,998 %
6	Япония	359	4,876 %
7	Англия	229	3,110 %
8	Италия	224	3,042 %
9	Беларусь	192	2,608 %
10	Польша	146	1,983 %
11	Австрия	136	1,847 %
12	Тайвань	133	1,806 %
13	Финляндия	130	1,766 %
14	Нидерланды	103	1,399 %
15	Испания	103	1,399 %
16	Индия	97	1,317 %
17	Бельгия	93	1,263 %
18	Канада	85	1,154 %
19	Израиль	82	1,114 %
20	Швейцария	79	1,073 %

Табл.1. Распределение публикации по результатам международных конкурсов по странам-партнерам (Топ-20)

В одной из крупнейших мировых реферативных баз данных научных публикаций Web of Science за 2009–2013 гг. было опубликовано 7480 статей (рис. 1), в сведениях о финансировании которых указан номер международного проекта РФФИ. Учитывая, что далеко не все авторы и редакции журналов корректно заполняют и передают данные о финансовой поддержке, можно считать, что полученная оценка является оценкой снизу.

Среднее количество цитирований на одну статью для международных публикаций при поддержке РФФИ составляет 3,97 цитирования на статью, что превышает аналогичный показатель для всех статей, опубликованных при поддержке РФФИ (3,10) за последние пять лет.

География международных конкурсов РФФИ охватывает свыше 25 стран. Разнообразие соавторов российских ученых в рамках публикаций по результатам международных проектов Фонда красноречиво это подтверждает (см. табл. 1). Проводимые совместно с Немецким научно-исследовательским сообществом, Объединением им. Гельмгольца, Европейской лабораторией по молекулярной биологии, фондами-организаторами программы «ASPERA»

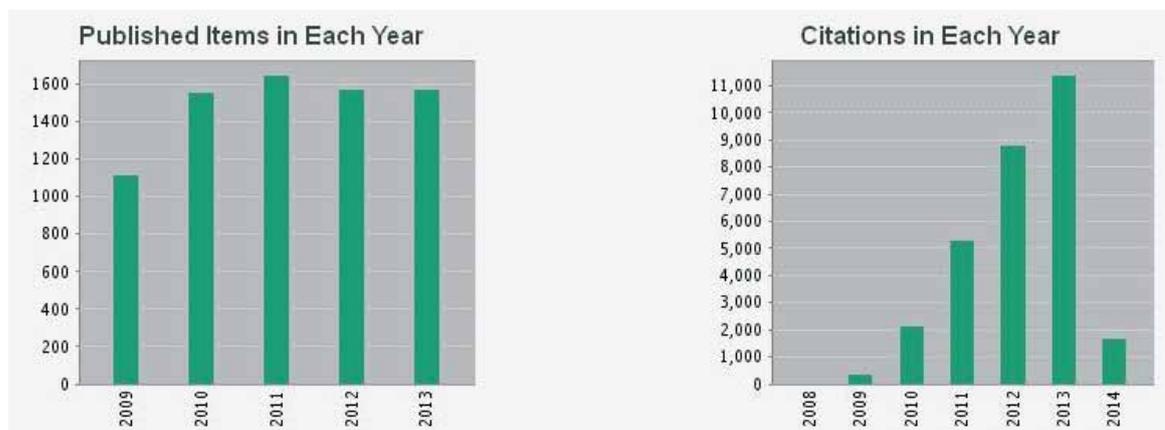


Рис.1. Распределение публикаций по результатам международных конкурсов РФФИ и их цитирований по годам по данным Web of Science

в наноструктурах» под руководством заведующего лабораторией Института теоретической и прикладной электродинамики РАН, доктора физико-математических наук А.Л. Рахманова. Данный конкурс проводится совместно с Японским обществом продвижения науки, в качестве партнера российских ученых выступил коллектив под руководством Ф. Нори из научно-исследовательского института RIKEN в Японии.

38 статей были написаны по результатам исследований, поддержанных РФФИ в рамках совместного конкурса российско-австрийских проектов № 09-02-92105 «Дуальность в современной теории струн и ее приложения» под руководством член-корр. РАН А.Ю. Морозова, главного научного специалиста Института Теоретической и Экспериментальной Физики. Полный список проектов, по результатам которых в Web of Science опубликованы более 20 статей, приведен в табл. 3. Необходимо уточнить, что публикации, ссылающиеся на перечисленные в таблице проекты, а также на многие из международных проектов РФФИ, в нее не попавшие, были профинансированы не только Фондом, но и другими институтами поддержки со всего мира. В основном эти публикации были созданы в рамках крупных многосторонних исследовательских проектов, направленных на решение передовых мировых научных задач, что делает участие РФФИ в подобных начинаниях особенно ценным.

В завершении обзора отметим наиболее значимые публикации по результатам многосторонних исследований при поддержке РФФИ. Как и в случае с наиболее «продуктивными» грантами, такие статьи обычно публикуются по результатам исследований крупных международных исследовательских групп, что, однако, не умаляет роль участвующих в них российских ученых. Наибольшее количество цитирований за последние пять лет (281) приходится на статью «Heavy quarkonium: progress, puzzles, and

opportunities», опубликованную в European Physical Journal C в 2011 г. Статья ссылается на проект № 08-02-91969 «Теория квантовоэлектродинамических эффектов и эффектов сильных взаимодействий для прецизионных расчетов водородоподобных атомов» коллектива ученых под руководством доктора физико-математических наук С.Г. Каршенбойма, поддержанный в рамках совместного с Немецким научно-исследовательским сообществом конкурса.

210 раз была процитирована публикация «Fluorescent Proteins and Their Applications in Imaging Living Cells and Tissues» в журнале Physiological Reviews. Статья была подготовлена при поддержке РФФИ в рамках совместного с Королевским Обществом конкурса, проект № 09-04-92603 «Генетически кодируемые кальциевые сенсоры на основе флуоресцентных белков» под руководством доктора биологических наук Д.М. Чудакова, заведующего лабораторией Института биорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН.

А.П. Локтев

*кандидат экономических наук,
начальник управления
издательских проектов
и публикационных программ РФФИ*

Палеосейсмологические и археосейсмологические исследования по международным проектам РФФИ *

Корженков А.М., Рогожин Е.А., Шен Дж., Деев Е.В., Муралиев А.М., Фортуну А.Б., Чаримов Т.А., Юдахин А.С., Мажейка Й.

Нами была прослежена зона потенциальных очагов землетрясений из Джунгарского Тянь-Шаня до южного обрамления Иссык-Кульской впадины. В 2013 г. были проведены полевые палеосейсмологические и археосейсмологические исследования в южном Прииссыккулье (Кыргызстан), которые выявили очень сильные сейсмические события, произошедшие в недалеком геологическом прошлом. По замеренным вертикальным амплитудам одноактных смещений в сейсмогенном уступе Тегерекского разлома было установлено, что магнитуда породивших их землетрясений составляла $M=7,0-7,5$. Возраст подвижек средне- или/и раннеголоценовый. Сейсмогенные конволюции, обнаруженные в отложениях раннеголоценовой озерной террасы, свидетельствуют о многочисленных событиях сейсмических сотрясений большой интенсивности (не менее $I=8$ баллов). Двукратное разрушение стен средневековых Караханидских крепостей, произошедшее в период времени VIII-X века н.э., соответствует интенсивности сотрясений $I=8-9$ баллов по макросейсмической шкале MSK-64. Следовательно, сильнейшие землетрясения происходили здесь раз от нескольких сотен лет или раз в одну тысячу лет. Полученные данные должны быть учтены при составлении новой карты сейсмической опасности Кыргызстана.

Ключевые слова: археосейсмология, палеосейсмология, оценка сейсмической опасности, Тянь-Шань, Иссык-Куль, Караханиды, повторяемость землетрясений.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-05-91168-ГФЕН_а, 14-05-00091а)

Палеосейсмологические и археосейсмические методы являются передовыми и востребованными во всех

развитых странах при работах по оценке сейсмической опасности [1–7 и многие другие]. Широко используются методы «тренинга» – исследование строения зон активных разломов в траншеях, геолого-геоморфологический метод выявления палео-сейсмодислокаций, а также метод экстраполяции результатов «тренинга» на смежные области и большие глубины на основе применения георадарного просвечивания – получения глубинной модели строения на основе приповерхностного радиолокационного зондирования. Главными



КОРЖЕНКОВ Андрей Михайлович
доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией Института физики Земли имени О.Ю. Шмидта РАН.



РОГОЖИН Евгений Александрович
доктор геолого-минералогических наук, профессор, заместитель директора по науке Института физики Земли имени О.Ю. Шмидта РАН.



ШЕН Джун
доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий отделом Института по предотвращению катастроф в Китае.



ДЕЕВ Евгений Викторович
кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института нефтегазовой геологии и геофизики имени А.А.Трофимюка СО РАН.



АБДИЕВА Светлана Викторовна
кандидат сельскохозяйственных наук, старший научный сотрудник Кыргызско-Российского славянского университета имени Б.Н.Ельцина.



ФОРТУНА Алла Борисовна
кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Кыргызско-Российского славянского университета имени Б.Н.Ельцина.



МУРАЛИЕВ Абдирашит Миркамолевич
доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией Кыргызско-Российского славянского университета имени Б.Н.Ельцина.



ЧАРИМОВ Тулеген Абдышевич
старший научный сотрудник Кыргызско-Российского славянского университета имени Б.Н.Ельцина.



ЮДАХИН Александр Сергеевич
научный сотрудник Кыргызско-Российского славянского университета имени Б.Н. Ельцина.



МАЖЕЙКА Йонас
доктор физических наук, профессор, заведующий лабораторией Государственного исследовательского института «Центр Естественных Наук» Литвы.

результатами таких исследований являются сведения о силе древних землетрясений доинструментального периода, времени их возникновения и характере подвижки в очаге. Это позволяет составить адекватное представление об уровне сейсмичности той или иной территории, основываясь на ее длительной, доинструментальной сейсмической истории. В СССР и Российской Федерации была создана своя школа палеосейсмологов и специалистов в области археосейсмичности [3, 4, 8, 9 и многие другие].

Развитие и применение методов палеосейсмологии и археосейсмологии включены в заявки и отчеты ряда грантов РФФИ последних лет. Разрабатываются эти направления и в международных проектах. Авторы настоящей статьи широко применяют такие подходы в российско-монгольском проекте 11-05-92202 Монг_а [10, 11] и российско-китайском проекте 13-05-91168-ГФЕН_а [12].

Интересные результаты были получены осенью 2013 г. при проведении совместных работ российскими и китайскими участниками последнего проекта в приграничной области Киргизии и КНР в сейсмогенных структурах Джунгарского и Северного Тянь-Шаня. Здесь авторами статьи были обнаружены и изучены следы древних землетрясений, позволяющие пролить свет на нерешенный вопрос о трассировании сейсмогенерирующих структур с территории Западного Китая в район озера Иссык-Куль.

Сеймотектоническая обстановка региона

Для приграничной области стран Центральной Азии и Западного Китая была составлена карта потенциальных очагов землетрясений (ПОЗ) и выявлена максимальная возможная магнитуда ожидаемых в этих очагах сейсмических событий (рис. 1).

На территории северо-западного Китая в Восточ-

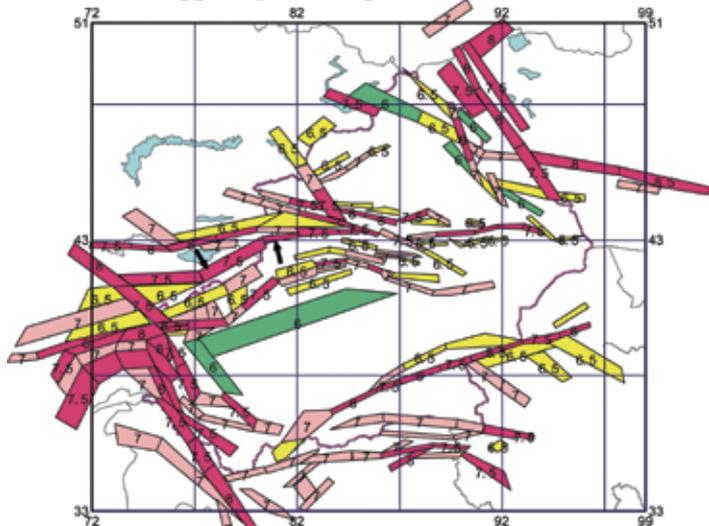


Рис. 1. Карта потенциальных очагов землетрясений приграничной области стран Центральной Азии и Западного Китая (по материалам [13]). Цифрами показана Mmax. Черными стрелками показаны исследованные районы: западная – Южно-Иссык-кульский, восточная – Джунгарский

ном Тянь-Шане на местности геолого-геоморфологическим и палеосейсмологическим методами был изучен потенциальный очаг землетрясения с $M_{max} \geq 7,5$, выделенный с применением внерегионального сеймотектонического метода в 90-х гг. XX в. Проведенные авторами настоящей статьи [12] полевые исследования позволили соотнести этот ПОЗ с очагом высокомагнитудного Аксуйского землетрясения 1716 (1715) г. на Джунгарском Тянь-Шане. Здесь в бассейне р. Текес к востоку от меридиана 82°в.д. и чуть севернее линии 43°с.ш. располагается изученный потенциальный очаг.

Однако остается неясной его связь с потенциальными очагами по северной и южной периферии оз. Иссык-Куль. На северном борту впадины озера в историческое время имели место несколько высокомагнитудных землетрясений, среди которых сильнейшими были события Кеминское с $M=8,2$ (1911 г.) и Чиликское с $M=8,3$ (1889 г.). Их впечатляющие многокилометровые сейсморазрывы видны по настоящий день. На южном борту сведения о таких событиях отсутствуют, хотя современные землетрясения малых и умеренных магнитуд трассируют данный ПОЗ. За период с 2009 г. по наши дни в южной части Иссык-Кульской впадины произошло более десяти толчков с $M=3,8-6,1$.

В ходе полевых исследований осенью 2013 г. в пределах ПОЗ на юго-восточной части впадины были обнаружены многочисленные следы древних сильных землетрясений – первичные и вторичные сейсмодислокации, которые были изучены палеосейсмологическими и археосейсмологическими методами.

Исследования сейсмодислокаций в Южном Прииссыккулье

Нами были выявлены:

- сейсмоуступ по подножию гор Тегерек,
- деформации в траншее, пройденной через стену в средневековой крепости в урочище Каджи-Саз,

- деформации в траншее, пройденной через стену в средневековой крепости на западной окраине села Тоссор,

- сейсмогенные конволюции в раннечетвертичной – «Тюпской» озерной террасе к западу от села Тоссор.

Исследования сейсмоуступа по подножию гор Тегерек. Горы Тегерек являются передовым поднятием Срединного Тянь-Шаня, высоким предгорьем, входящим в систему Терской хребта. Сейсмоуступ по южному подножию гор Тегерек (рис. 2) является отражением интенсивной новейшей сейсмической и тектонической активности по Южно-Тегерекскому разлому. Эти подвижки привели к образованию предгорной синклинальной структуры – Каджи-Сазской впадины.

Длина сохранившейся части субширотного сейсмоуступа около 400 м. Высота уступа составила 4,5 м (рис. 3). Уступ имеет двуступенчатое строение, что говорит о его двукратном сейсмическом обновлении. Возраст событий может быть определен лишь косвенным – археологическим методом. В западной своей части сейсмоуступ перекрыт молодым конусом выноса. Его минимальный возраст может быть определен по возрасту захоронений на поверхности конуса. Это могилы сакского (VI–II в. до н.э.), усуньского (II в. до н.э.–V в. н.э.) и тюркского (V–VIII вв. н.э.) времени. Следовательно, возраст уступов еще более древний – среднеили/и раннеголоценовый.

Была пройдена траншея через сейсмоуступ (рис. 4) вкост его простирается. Ее длина составила 30 м, глубина 2–4 м. На стенках выработки был выявлен сложный комплекс дизъюнктивных деформаций и коллювиальных клиньев, характерных для вышедших на поверхность очагов сильных землетрясений.

Археосейсмологическое исследование средневековых крепостей в Каджи-Сазской впадине. Низменные части впадины заболочены. В подножье Тегерекского хребта были



Рис. 2. Южный склон Каджи-Сазской внутригорной впадины. Сейсмоуступ в зоне Южно-Тегерекского разлома показан стрелками. Вид на юг



Рис. 3. Две ступени на склоне сейсмоуступа. Участники проекта стоят у подножия обеих ступеней. Нижняя – молодая ступень имеет высоту 2,5 м; верхняя – более древняя ступень высотой в 2,0 м. Две ступени означают два сейсмических события



Рис. 4. Документация траншеи, пройденной через сейсмоуступ



Рис. 5. Остатки стен Каджи-Сазских средневековых крепостей, охранявших горный проход через одноименное ущелье. Расположены в настоящее время на болоте, сформировавшемся здесь из-за тектонического подпора хребта Тегерек (на заднем плане). Вид на СВ

обнаружены остатки двух крепостей, охранявших в средневековье горный проход на одной из ветвей на Великом шелковом пути (рис. 5). Относительный возраст крепостей был определен местным археологом Д.Ф. Винником по подъемной керамике как Караханидский (VIII–X вв. н.э.).

Нами была пройдена траншея через восточную стену западной крепости (рис. 6). В южной стенке траншеи было установлено, что стена состоит из двух ча-

ных конволюций, зачастую даже не разделенных недеформированными прослоями (рис. 9). Этот факт свидетельствует о наличии нескольких периодов сильнейших сейсмических сотрясений и малых временных интервалах между сильными землетрясениями, а также о близости источников сейсмических колебаний.

Заключение

Проведенные палеосейсмологические и археосейсмологические исследования на южном обрамлении впадины оз. Иссык-Куль позволяют заключить, что в недалеком геологическом прошлом здесь имели место очень сильные сейсмические события. По амплитуде одноактных смещений в сейсмогенном уступе Тегерекского разлома можно заключить, что магнитуда породивших их землетрясений могла составить 7,0–7,5. Возраст подвижек средне- или/и раннеголоценовый. Сейсмичность, обнаруженная в отло-

жениях раннеголоценовой озерной террасы на южном борту Иссык-Кульской впадины, говорят о многочисленных актах сейсмических сотрясений большой интенсивности (не менее 8 баллов). Двукратное разрушение стен Караханидских крепостей, произошедшее в период времени VIII–X вв. н.э., соответствует интенсивности сотрясений 8–9 баллов по макросейсмической шкале MSK-64. Следовательно, сильнейшие землетрясения происходили здесь раз в нескольких сотен лет или раз в одну тысячу лет. Поставленный в начале статьи вопрос, таким образом, можно решить на основании анализа собранных материалов. Высокомагнитудная сейсмогенерирующая зона, включающая ПОЗ Джунгарского Тянь-Шаня, вполне может быть прослежена до южного обрамления Иссык-Кульской впадины.

Из всех изученных объектов авторами были отобраны образцы на радиоуглеродное датирование. После получения результатов анализа представится возможность уточнить эти предварительные оценки.

Авторы благодарят В. Кольченко и Д. Лужанского за их помощь при полевых исследованиях и при анализе полученных результатов.

Литература

- 1. Archaeoseismology. Ed. S. Stiros and R.E. Jones.** British School at Athens. Fitch Laboratory Professional Paper 7. – 1996. – 268 p.
- 2. Palaeoseismology. Ed. J.P.** McCalpin. - San Diego: Academic Press, 1996. – 588 p.
- 3. Nikonov A.A.** On the methodology of archaeoseismic research on historical monuments // Proceed. of the Intern. Symp. on engineering geology of ancient works, monuments and historical sites. Rotterdam, 1988a. – Vol. 3. – P. 1315–1320.
- 4. Nikonov A.A.** Reconstruction of the main parameters of old large earthquakes in Soviet Central Asia using the paleoseismogeological method // Tectonophysics. 1988b. – Vol. 147, No. 3/4. – P. 297–313.
- 5. Korzhenkov A.M., Mazor E.** Structural reconstruction of seismic events: Ruins of ancient buildings as fossil seismographs // Science and New Technologies. – 1999, No. 1. – P. 62–74.
- 6. Корженков А.М.** Сейсмогеология Тянь-Шаня (в пределах территории Кыргызстана и прилегающих районов). – Бишкек: Илим. – 2006. – 290 с.
- 7. Рогожин Е.А.** Очерки региональной сеймотектоники. – М.: ИФЗ РАН. – 2012. – 340 с.
- 8. Солоненко В.П.** Палеосейсмогеология // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1973. – № 9. – С. 3–16.
- 9. Имаев В.С., Имаева Л.П., Козьмин Б.М.** Сейсмодислокации в сейсмических поясах Якутии // Геотектоника. – 1995, № 1. – С. 79–92.
- 10. Дэмбэрэл С., Имаев В.С., Рогожин Е.А., Смекалин О.П., Улзийбат М., Чипизубов А.В.** К уточнению сейсмической опасности г.Улан-Батор (Монголия) // Вопросы инженерной сейсмологии. – 2013. – Т. 40, №1. – С. 19–32.
- 11. Рогожин Е.А., Ларьков А. С., Дэмбэрэл С., Баттулга Б.** Повторяемость сильных землетрясений в зоне активного разлома Ховд на Монгольском Алтае // Геотектоника. – 2013. – № 5. – С. 36–47.
- 12. Рогожин Е.А., Шен Юун, Чен Кюифу, Шен Ксюхей.** Палеосейсмодислокации в потенциальном очаге сильных землетрясений на Джунгарском Тянь-Шане // Вопросы инженерной сейсмологии. – 2014. – Т. 41, №1. – С. 5–18.
- 13. Xu X, Deng Q.** Nonlinear characteristics of paleoseismicity in China. J. Geoph. Res. – 1996. – Vol. 101, No. B3. – P. 6209–6231.

English

Palaeoseismological and Archaeoseismological Investigations on RFBR International Projects *

Andrey M. Korzhenkov –

Doctor of Science, Head of Laboratory, Schmidt Institute of Physics of the Earth, RAS; Russia, 123995 Moscow, B. Gruzinskaya str., 10, e-mail: korzhenkov@ifz.ru

Evgeny A. Rogozhin –

Doctor of Science, Professor, Scientific director Schmidt Institute of Physics of the Earth, RAS; Russia, 123995 Moscow, B. Gruzinskaya str., 10, e-mail: eurog@ifz.ru

Evgeny V. Deev –

PHD, senior researcher, A.A. Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Russia, 630090, Novosibirsk, Akademika Koptyuga Prosp., 3, e-mail: deeev@ngs.ru

Svetlana V. Abdieva –

PHD, senior researcher, Institute of Communications and Information Technologies, Kyrgyz-Russian Slavic University, Kievskaya str. 44, Bishkek, 720000, Kyrgyzstan, e-mail: elma-kg@mail.ru

Abdirashit M. Muraliev –

Doctor of Science, Professor, head of Laboratory, Institute of Communications and Information Technologies, Kyrgyz-Russian Slavic University, Kievskaya str. 44, Bishkek, 720000, Kyrgyzstan, e-mail: abmuraliev@mail.ru

Alla B. Fortuna –

PHD, senior researcher, Institute of Communications and Information Technologies, Kyrgyz-Russian Slavic University, Kievskaya str. 44, Bishkek, 720000, Kyrgyzstan, e-mail: alla-fortuna0@rambler.ru

Tulegen A. Charimov –

senior researcher, Institute of Communications and Information Technologies, Kyrgyz-Russian Slavic University, Kievskaya str. 44, Bishkek, 720000, Kyrgyzstan, e-mail: alla-fortuna0@rambler.ru

Aleksandr S. Yudakhin –

researcher, Institute of Communications and Information Technologies, Kyrgyz-Russian Slavic University, Kievskaya str. 44, Bishkek, 720000, Kyrgyzstan, e-mail: sapyr@mail.ru

Jonas Mazeika –

Doctor of Science, Professor, State Research Institute Nature Research Centre, Akademijos str. 2, LT-08412, Vilnius, Lithuania, e-mail: mazeika@geo.lt

Jun Shen –

Doctor of Science, Professor, Head of Department of earthquake sciences, Institute of disaster prevention of China, Xueyuanjie, Yanjiao, Sanhe, Hebei province, 065201, China, e-mail: shenjuneq@qq.com, shenjuneq@263.net

Abstract

We have traced a zone of potential earthquake foci from the Dzungar Tien Shan to southern mountain frame of the Issyk-Kul Lake depression. In 2013 there were conducted field investigations in the southern part of the Issyk-Kul Lake region (Kyrgyzstan) which have revealed very strong seismic events occurred in recent geological past. According to measured vertical amplitude of one event displacement there was revealed that magnitudes of causative earthquakes were $M=7.0-7.5$. Ages of the displacements are Mid- or Early-Holocene. Seismic convolutions, revealed in deposits of Early-Holocene lacustrine terrace, testify on numerous events of the seismic oscillations of high intensity (not less $l=8$). Twofold destruction of medieval walls of the Karakhanide fortresses, occurred during period of VIII-X centuries AD, correspond to seismic intensity $l=8-9$ (MSK-64 Scale). Thus, strongest earthquakes occurred here once in few hundreds or once in one thousand years. Obtained data have to be used for compilation of a new Map of seismic hazard of Kyrgyz Republic.

Keywords: archaeoseismology, paleoseismology, seismic hazard assessment, the Tien Shan, Issyk-Kul Lake, Karakhanides, earthquake reoccurrence.

References

1. *Archaeoseismology*. Ed. S. Stiros and R.E. Jones. British School at Athens. Fitch Laboratory Professional Paper 7. 1996.
2. *Palaeoseismology*. Ed. J.P. McCalpin. - San Diego: Academic Press, 1996
3. *Nikonov A.A.* Proceed. of the Intern. Symp. on engineering geology of ancient works, monuments and historical sites. Rotterdam, 1988a, 3: 1315-1320.
4. *Nikonov A.A.* Tectonophysics. 1988b, 147, 3/4: 297-313.
5. *Korzhenkov A.M., Mazor E.* Science and New Technologies. 1999, 1: 62-74.
6. *Korzhenkov A.M.* Seismogeologiya Tyan'-Shanya. Bishkek, Ilim, 2006.
7. *Rogozhin E.A.* Ocherki regional'noi seismotectoniki. Moscow, OIFZ RAN, 2012.
8. *Solonenko V.P.* Izvestiya AN SSSR. Fizika Zemli. 1973, 9: 3-16
9. *Imaev V.S i dr.* Geotectonika. 1995, 1: 79-92
10. *Demberel S. i dr.* Voprosy inzhenernoi seismologii. 2013, 40, 1: 19-32
11. *Rogozhin i dr.* Geotectonika. 2013, 5: 36-47
12. *Rogozhin i dr.* Voprosy inzhenernoi seismologii. 2014, 41, 1: 5-18.
13. *Xu X, Deng Q. J.* Geoph. Res. 1996, 101, B3: 6209-6231.

*

The work was financially supported by RFBR (projects No 13-05-91168-GFEN_a, 14-05-00091a)

Гомогенные и гетерогенные катализаторы с 1,2-азольными лигандами для реакций кросс-сочетания в водных средах *

Бумагин Н.А., Поткин В.И.

На основе 1,2-азольных гетероциклов разработаны гомогенные и гетерогенные палладиевые катализаторы для процессов кросс-сочетания. Отличительной особенностью новых катализаторов является высочайшая каталитическая активность, возможность многократного использования и способность эффективно вести катализ в водных средах. Исследованы дизайн и синтез изоксазольных лигандов, их комплексов с Pd(II), методы нековалентной функционализации азолами мезопористых оксидов [MO₂, M=Si, Ti и Al] и углеродных носителей, способы нанесения Pd(II) и Pd(0) (Pd nanoparticles) на полученные гибридные материалы. Гетерогенные катализаторы на их основе могут быть использованы многократно – до 10 раз в реакции каждого типа без видимой потери активности. Показано, что применение воды и ее смеси с метанолом в качестве реакционной среды приводит к значительной интенсификации каталитического процесса по сравнению с традиционными органическими растворителями – каталитические реакции осуществляются с практически количественными выходами, их продолжительность сокращается на порядок и более. Найдено, что в 50% водном метаноле эффективность новых гетерогенных катализаторов настолько высока, что реакции завершаются за 20–30 минут уже при комнатной температуре с высокими выходами целевых продуктов. При этом количество введенного с катализатором Pd не превышает 0,1 мол%, т.е. в 1000 раз меньше количества реагентов. Отсутствие побочных продуктов дает возможность исключить из технологической цепочки трудоемкие и дорогостоящие хроматографические методы выделения и очистки целевых соединений. Полученные фундаментальные данные представляются перспективной и реальной основой для разработки эффективных и экологичных нанотехнологий синтеза таких практически важных типов соединений, как полифункциональные биарилы, арилированные олефины, ацетилены и их гетероциклические аналоги.

Ключевые слова: изоксазолы, комплексы палладия, мезопористые оксидные и углеродные носители, гомогенный и гетерогенный катализ, реакции кросс-сочетания, водные реакционные среды.

*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-08-90025-Бел_а)

Катализируемые палладием процессы образования связи углерод-углерод (реакции кросс-сочетания) являются эффективными методами получения функциональных биариллов, арилированных олефинов и ацетиленов в современном органическом синтезе [1-3]. О важности исследований в этой области свидетельствует присуждение Нобелевской премии по химии 2010 г. профессорам Негиши, Сузуки и Хеку за пионерские исследования реакций кросс-сочетания.

Важнейшим параметром, определяющим эффективность реакций

кросс-сочетания, является природа лиганда в комплексе палладия, используемого в качестве катализатора. С учетом современных требований по защите окружающей среды вполне объяснима тенденция вместо токсичных, легко окисляющихся кислородом воздуха и дорогих, традиционных триорганодифосфинов использовать другие типы лигандов. В качестве таких лигандов предложены азотсодержащие соединения различных классов, но 1,2-азольные лиганды изучены мало. Недавно нами было показано, что производные изоксазола и изотиазола способны образовывать комплексы с Pd(II), которые проявляют высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания в водных средах («зеленая химия») [4–6]. Инкапсулирование изоксазольных и изотиазольных комплексов палладия в матрицу силикаге-



БУМАГИН

Николай Александрович
профессор, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник МГУ имени Ломоносова.



ПОТКИН

Владимир Иванович

профессор, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, заведующий отделом органической химии Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси.

му типу атомами азота гетероцикла и экзоциклической оксимной группы с образованием пятичленного металлацикла. В комплексе L1PdCl₂ нафтильный фрагмент развернут на 48,1° относительно остальной части молекулы, которая практически плоская. В комплексе L2PdCl₂ удаленный фенильный остаток также повернут на 48° относительно плоскости молекулы, тогда как во фрагменте изоксазол-фенил выход бензольного кольца из общей плоскости не превышает 0,2°.

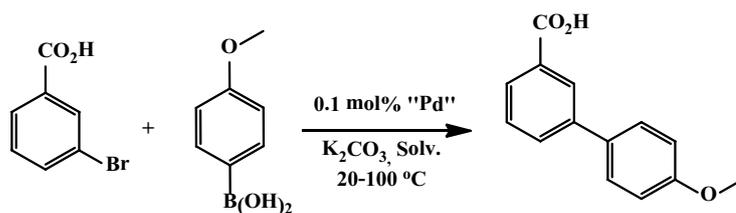
В узле PdN₂Cl₂ выход атомов из плоскости не превышает 1,7° для комплекса L1PdCl₂ и 0,14° для комплекса L2PdCl₂. Структурные характеристики гетероциклических и оксимных фрагментов лигандов для обоих комплексов очень близки и незначительно отличаются от соответствующих параметров для комплексов 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбальдегидоксима с дихлоридом меди(II), определенных методом РСА. В частности, отличия в длинах связей гетероцикла составляют не более 0,05 Å.

Для испытания комплексов L1PdCl₂ и L2PdCl₂ в качестве катализаторов реакции Сузуки были получены их устойчивые суспензии в метаноле (0,01 М). Исходя из стоящих перед нами задач по адаптации новых катализаторов к водным средам и разработке основ экологически безопасных процессов, при выборе растворителей для реакции мы ориентировались на воду или водно-спиртовые среды. В качестве модельной реакции Сузуки была выбрана реакция склонной к протодеборированию 4-метоксифенилборной кислоты с 3-бромбензойной кислотой. Испытания проводили в 50% водном метаноле при 20°C и 75 °C или в воде при 100°C в присутствии 0,1 мол% комплексов палладия и карбоната калия в качестве основания. Все изученные реакции осуществляли на воздухе в отсутствие инертной атмосферы. При внесении катализатора в реакционную смесь уже при

комнатной температуре через 2–3 мин. наблюдалось полное растворение суспензий с видимым изменением исходного цвета комплексов, и реакции осуществлялись в гомогенных условиях. Результаты испытания каталитической активности комплексов представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Данные по испытанию комплексов палладия L1PdCl₂ и L2PdCl₂ в реакции 3-бромбензойной кислоты с 4-метоксифенилборной кислотой¹



Опыт	Pd	T ² , °C	Время, мин	Выход ^{3,4} %
1	L1PdCl ₂	20	15	99
2	L1PdCl ₂	75	2	100
3	L1PdCl ₂	100	1	98
4	L2PdCl ₂	20	20	100
5	L2PdCl ₂	75	2	99
6	L2PdCl ₂	100	1	100
7	Na ₂ PdCl ₄	20	10 4 ч	89 92
8	Na ₂ PdCl ₄	100	5	99

1. ArBr (0,5 ммоль), Ar'B(OH)₂ (0,6 ммоль), K₂CO₃ (1,25 ммоль), по 2,5 мл H₂O и MeOH или 5 мл H₂O

2. Указаны данные при 20°C и 75°C в водном метаноле, при 100°C в воде

3. Выход по данным спектров ЯМР 1H относительно 0,5 ммоль тетрачлорэтана

4. Наблюдалось образование 4,4'-диметокси-1,1'-бифенила в следовых количествах (1–2%)

Как следует из полученных данных, комплексы L1PdCl₂ и L2PdCl₂ при повышенной температуре (75°C или 100°C) проявляют высокую каталитическую активность. Реакции завершаются за 1–2 мин. с образованием целевой 4'-метокси[1,1'-бифенил]-3-карбоновой кислоты с выходом 98–100 % (опыты 2, 3, 5 и 6), и до окончания реакций ни в одном случае не наблюдалось образования палладиевой черни. После окончания реакции происходило осаждение весьма крупных агрегатов Pd, поэтому за ходом реакций легко следить визуально. Анализ реакционных смесей методом ТСХ в момент выделения черни всегда показывал отсутствие арилгалогенида. Сам раствор при этом оставался практически бесцветными, что косвенно свидетельствует о низком содержании коллоидного (наноразмерного) палладия в растворе и продуктах реакций. Палладиевая чернь легко отделяется от продуктов реакции простым фильтрованием или

В качестве источника окиси титана использовался тетраизопронат титана. Алкоголяты титана значительно легче взаимодействуют с водой, чем алкоксиды кремния, поэтому кислотный катализ стадии гидролиза не потребовался. Не использовался также и катализатор гелеобразования. Золь-гель процесс с участием $Ti(i-PrO)_4$ проводили при температуре 5–10°C при таком же соотношении реагентов, что и в случае получения золь-гель силикагеля.

Важно отметить, что в ходе оптимизации золь-гель процесса мы обнаружили, что азольные лиганды, будучи введенными золь-гель методом в матрицу силикагеля или оксида титана, удерживаются в ней достаточно прочно и не переходят в раствор. Так, оксим 5-(нафталин-1-ил)изоксазол-3-карбальдегида (лиганд L^1), инкапсулированный в силикагель золь-гель методом в количестве 0,3 ммоль/г, практически не экстрагируется кипящим метанолом в течение 2 ч (потеря веса не превышала 1% от веса исходного лиганда). Однако если нанесение провести методом обычной пропитки при постепенном испарении растворителя, то с такого образца азольный модификатор смывается спиртом в течение нескольких минут уже при комнатной температуре практически нацело. Прочное удерживание 1,2-азольных лигандов в матрице силикагеля, полученного золь-гель методом, открывает еще один путь получения композитных материалов для катализа. Этот подход основан на процессе обмена лигандов, находящихся в координационной сфере комплексов Pd(II) или Pd(0), на другие более координирующиеся лиганды. Данный метод широко используется для получения комплексов различных переходных металлов. Следует отметить, что комплексы палладия с 1,2-азольными лигандами получены нами именно таким способом – обменом хлоридных лигандов в Na_2PdCl_4 . Обмен лигандами в случае комплексов Pd(0) протекает не так однозначно, поскольку далеко не все

лиганды, координирующиеся по палладию в степени окисления ноль, способны его стабилизировать в достаточной степени. Например, молекулы диметилформамида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО) легко образуют устойчивые комплексы с Pd(II) – $(HCONMe_2)_2PdCl_2$, $(Me_2SO)_2PdCl_2$. Однако при растворении в этих растворителях комплекса Pd(0) с π -акцепторным олефиновым лигандом, $Pd(dba)_2$ (dba – дибензилиденацетон), в результате быстрого обмена лигандами dba быстро переходит в раствор, а получающиеся комплексы Pd(0) с ДМФА и ДМСО неустойчивы и разлагаются с образованием мелкодисперсной Pd-черни. Аналогичный процесс происходит также при действии на $Pd(dba)_2$ 1,2-азольных лигандов в растворе. Если азольный лиганд гетерогенизирован на поверхности носителя, то первичный обмен лигандами с $Pd(dba)_2$ приводит к осаждению атомом палладия на азольные лиганды. Далее на этих атомах палладия, как центрах кристаллизации, происходит образование кластеров палладия определенного размера. Таким образом, формирование наночастиц палладия будет происходить на поверхности модифицированного 1,2-азолами силикагеля, а не в растворе, как в большинстве современных методов получения мелкодисперсных переходных металлов. Поэтому ожидалось, что таким путем можно добиться высокой дисперсности нанесенного палладия, а образующиеся кластеры палладия будут прочно связаны с носителем (рис. 2).

Каталитические композиты на основе наночастиц палладия и модифицированного азолами силикагеля были получены по методике, аналогичной получению образцов с азольными комплексами палладия (моль-

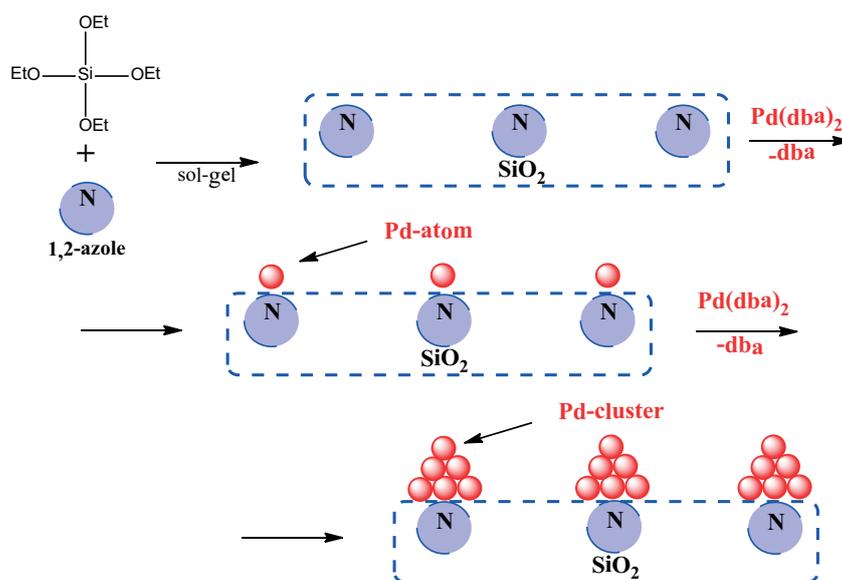


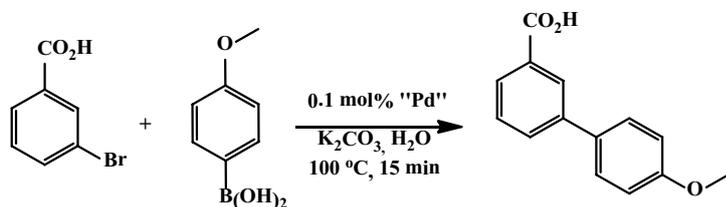
Рис.2. Схема осаждения наночастиц Pd на модифицированный 1,2-азолами золь-гель силикагель

заметен, и количество палладия в растворе после завершения реакции нередко превышает 20 м.д. Возможно, что в случае мезопористых носителей с инкасулированными и нанесенными азольными комплексами палладия процесс перехода палладия в раствор, участие в каталитическом цикле кросс-сочетания и его последующее осаждение на подложку (по азольным центрам) происходят обратимо. Поскольку азольные лиганды удерживаются в порах оксидного носителя достаточно прочно, то изменения количества центров кристаллизации («зародышей») по ходу реакций не происходит, и размер кластеров меняется незначительно. Можно предположить, что именно поэтому активность разработанных каталитических композитов не меняется даже после 10 рециклов. Сравнение сопоставимых данных по гомогенному и гетерогенному катализу (табл. 1 и 2) косвенно подтверждает предположение о квазигетерогенном характере новых катализаторов.

В реакции Хека 3-бромбензойной кислоты с акриловой кислотой и в реакции Соногаширы 3-бром-

Таблица 2.

Данные по многократному использованию $LPdCl_2@MO_2$, $PdNP/L1@SiO_2$, $L2PdCl_2/SiO_2$, $L1PdCl_2/Al_2O_3$ и $L1PdCl_2/UT$ в реакции 3-бромбензойной кислоты с 4-метоксибензиловой кислотой¹



Рецикл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pd	Выход ² , %									
$L1PdCl_2@SiO_2$	93	94	91	92	97	93	93	96	95	93
$L2PdCl_2@SiO_2$	96	92	94	95	94	96	96	94	94	95
$L1PdCl_2@TiO_2$	91	94	96	96	94	94	92	95	98	96
$L2PdCl_2@TiO_2$	94	94	95	96	97	98	97	96	92	94
$PdNP/L^1@SiO_2$	97	94	93	94	95	96	99	94	96	98
$L2PdCl_2/SiO_2$	92	96	92	93	94	92	93	95	93	94
$L1PdCl_2/Al_2O_3$	95	97	92	93	96	97	95	95	97	96
$L1PdCl_2/UT$	95	96	97	97	98	97	97	95	93	96

1. 0,5 ммоль Ar-Br, 0,6 ммоль Ar'-B(OH)₂, 1,25 ммоль K₂CO₃, 5 мл воды, 100 °C, 15 мин.
2. Preparative yields (yields by data 1H NMR spectroscopy ~100%)

бензойной кислоты с фенилацетиленом синтезированные композиты $LPdCl_2@MO_2$, $PdNP/L1@SiO_2$, $L2PdCl_2/SiO_2$, $L1PdCl_2/Al_2O_3$ и $L1PdCl_2/UT$ также показали высокую каталитическую активность, которая сохранялась на постоянном уровне после 10 рециклов в реакции каждого типа.

Поскольку новые гетерогенные катализаторы совершенно устойчивы и выдерживают нагревание в водной среде в течение 10 рециклов, планировалось оптимизировать полученные на модельных реакциях данные для получения практически важных соединений в условиях, позволяющих сократить количество нежелательных отходов, отказаться от использования органических растворителей в качестве реакционной среды и тем самым уменьшить вредное воздействие на природу при масштабном применении реакций кросс-сочетания. Поскольку все разработанные каталитические композиты продемонстрировали одинаково высокую эффективность, то при выборе для этих целей катализатора мы исходили из синтетической доступности азольных лигандов, стоимости оксидного материала носителя и технологичности его синтеза. По этим критериям в качестве объекта испытаний был выбран композит $L1PdCl_2@SiO_2$ на основе оксима 5-(нафталин-1-ил)изоксазол-3-карбальдегида и мезопористого силикагеля, получаемого по разработанному нами модифицированному золь-гель методу. Тестирование композита проводилось на трех типах реакций кросс-сочетания с целью синтеза соединений, имеющих практическое значение, а также дополнительной оптимизации каталитической системы с привлечением «проблемных» субстратов.

Проблемными в реакции Сузуки являются, как отмечалось выше, арилборные кислоты, склонные к протодеборированию. В результате часть арилборной кислоты подвергается гидролизу с образованием соответствующего арена, т.е. расходуется нецелевым образом. Как правило, снижение температуры проведения реакции позволяет уменьшить этот процесс до минимума. По этой причине разработка для реакции Сузуки каталитических систем, работающих при невысокой температуре, а оптимально, при комнатной температуре, является в настоящее время

очень актуальной задачей (JACS, 130, 6686, 2008; Chem. Sci., 4, 916, 2013). Однако при невысокой температуре большинство арилборных кислот плохо растворимы в воде даже в присутствии оснований средней силы (карбонаты и фосфаты щелочных металлов), а применение сильных оснований – щелочей – при наличии в субстратах чувствительных функциональных групп нежелательно. По этой причине была предпринята попытка замены воды на водно-органический растворитель, при этом мы ориентировались на растворитель, минимально отличающийся по составу от молекулы воды. Таким растворителем, очевидно, является метанол. Оказалось, что в смеси вода-метанол (1:1 по объему) при комнатной температуре хорошо растворимы все компоненты реакционной смеси: арилгалогенид, арилборная кислота и карбонат калия. Температура кипения такой смеси составляет ~ 75 °С. При этой температуре при катализе $L1PdCl_2@SiO_2$ (0,1 мол% Pd) модельная реакция Сузуки 4-метоксифенилборной кислоты с 3-бромбензойной кислотой завершалась за 1-2 мин. с образованием продукта кросс-сочетания с количественным выходом. Такой мощный эффект активации по сравнению с проведением реакции в воде (100°C, 15 мин.) побудил нас провести испытания катализатора при комнатной температуре. Тот факт, что реакция протекала при комнатной температуре, особого удивления не вызвал, в литературе известно несколько примеров эффективного проведения реакции Сузуки на гетерогенном катализаторе при невысоких температурах [J. Phys. Chem. C, 115, 15772, 2011; Pd-nanoparticles @porous SiO_2 yolk-shell, катализатор типа «желток в оболочке» (не ядро-оболочка); 0,1 мол% Pd, ДМФА-вода (20:1), 20°C, 6 ч, 100 %]. Необычной оказалась продолжительность процесса кросс-сочетания на $L1PdCl_2@SiO_2$ (0,1 мол% Pd) – всего 20 мин. Регенерированный катализатор был использован повторно в синтезах

5-арилсалициловых кислот и их гетероциклических аналогов из соответствующих арилборидов и арилборных кислот. Полученные результаты представлены на *рис. 4*. Среди синтезированных биариллов и гетероаналогов арилированные салициловые кислоты, тиофены и фураны.

Так, из 2,4-дифторфенилборной кислоты и 5-бромсалициловой кислоты при катализе регенерированным $L1PdCl_2@SiO_2$ с количественным выходом была получена 2',4'-дифтор-4-гидрокси[1,1'-бифенил]-3-карбоновая кислота (дифлунизал) – нестероидное противовоспалительное лекарственное средство (НПВС) с анальгетическим и жаропонижающим действием значительно более эффективное, чем аспирин.

Высокая каталитическая активность композита $L1PdCl_2@SiO_2$ в водном метаноле позволила значи-

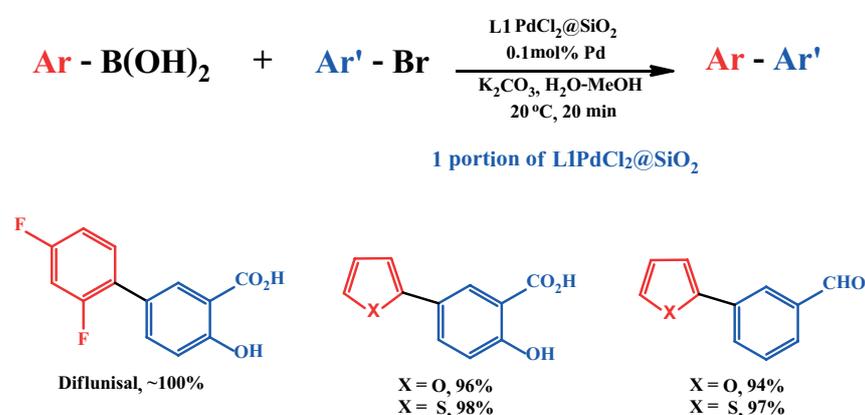


Рис.4. Катализ реакции Сузуки композитом $L1PdCl_2@SiO_2$ при комнатной температуре

тельно интенсифицировать процесс кросс-сочетания и в реакции Хека арилборидов с акриловой кислотой, бутилакрилатом и стиролом. Все представленные на *рис. 5* синтезы выполнены на одной порции катализатора после регенерации. В отличие от процесса в воде, в данном случае для активации катализатора при первом использовании добавки формиата натрия не требуются. Роль активатора-восстановителя в этих условиях выполняет метанол.

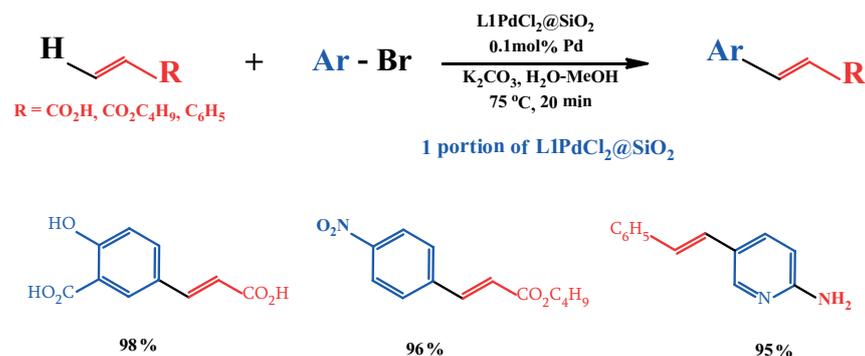


Рис.5. Катализ реакции Хека композитом $L1PdCl_2@SiO_2$ в водном метаноле

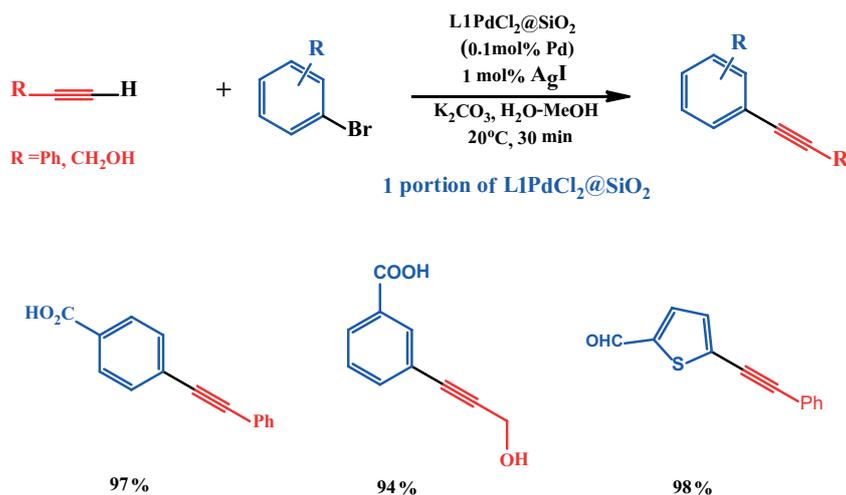


Рис.6. Катализ реакции Соногаширы регенерированным из реакции Хека композитом L1PdCl₂@SiO₂ при комнатной температуре

Заключение

Таким образом, выполненное совместное исследование позволило на основе азольных лигандов разработать несколько типов новых гомогенных и многоазольных гетерогенных катализаторов, которые проявляют высокую эффективность в реакциях кросс-сочетания с привлечением широкого круга арилгалогенидов, арилборных кислот, терминальных олефинов и ацетиленов, включая гетероциклические аналоги. Полученные фундаментальные данные могут быть использованы в экономичных и экологически безопасных технологиях тонкого органического синтеза.

Литература

1. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* / ed. F. Diederich, P. J. Stang. New York: Wiley-VCH, 1998. – P. 203.
2. *Topics in Current Chemistry – Cross-Coupling Reactions* / ed. N. Miyaura. Heidelberg: Springer, 2002. – Vol. 219. – P. 131.
3. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* / ed. E. Negishi. New York: John Wiley and Sons, 2002. – Vol. 1. – P. 1051.
4. Поткин В.И., Бумагин Н.А., Зеленковский В.М., Петкевич С.К., Зубенко Ю.С., Ливанцов М.В., Белов Д.С. Синтез и структура комплексов палладия(II) с оксимом 5-(*p*-толил)изоксазол-3-карбальдегида и 4,5-дихлоризоксазол-3-карбоксилатным фрагментом // Доклады НАН Беларуси. – 2011. – Т. 55. – С. 52–57.
5. Potkin V.I., Bumagin N.A., Petkevich S.K., Lyakhov A.S., Rudakov D.A., Livantsov M.V., Golantsov N.E. 5-(*p*-Tolyl)isoxazol-3-amine-Palladium(II) Complex- Preparation, Structure, and Catalytic Application in the Suzuki-Miyaura Reaction in Water // *Synthesis*. – 2012. – Vol. 44. – PP. 151–157.
6. Бумагин Н.А., Петкевич С.К., Клецков А.В., Ливанцов М.В., Голанцов Н.Е., Поткин В.И. Изоксазол-3-ил(изотиаол-3-ил)-1,2,4-триазолы, тетразолы и 1,3,4-оксадиазолы: синтез, комплексы с палладием, использование в катализе // *Химия гетероциклических соединений*. 2013. – № 10. – С. 1633–1649.
7. Поткин В.И., Бумагин Н.А., Петкевич С.К., Клецков А.В., Зубенко Ю.С., Голанцов Н.Е., Ливанцов М.В., Белов Д.С., Веселов И.С. Катализаторы на основе комплексов палладия(II) с изоксазолами и изотиазолами для реакции Сузуки // Доклады НАН Беларуси. – 2013. – Т. 57. – С. 67–73.

Гетерогенность и периодичность в проблемах динамической оптимизации *

Вельов В.М., Давыдов А.А.

В заметке кратко изложены основные направления исследований, проведенных в рамках выполнения совместного российско-австрийского проекта, и сформулирован ряд полученных фундаментальных результатов. Указаны возможные области применения этих результатов.

Ключевые слова: динамическая оптимизация, оптимальное управление, гетерогенность, принцип максимума, периодичность.

*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-01-91004-АНФ-а).

Математическое моделирование процессов различной природы приводит к анализу управляемых динамических систем, в которых одна или несколько переменных имеют характерную черту неоднородности. Эта черта – важная особенность большинства современных моделей популяционных, экономических и социальных процессов. В человеческой популяции, например, параметрами неоднородности могут быть возраст, предпочтения, состояние здоровья, достаток и т.п. В чисто экономическом контексте неоднородность может отражать разнообразие существующих технологий или продуктов. Понятно, что это разнообразие зависит от инвестиций в научные исследования и опытные разработки, что в итоге приводит к динамическим моделям изучаемых процессов, в которых сама область неоднородности становится управляемой. Аналогичные модели возникают и в развивающейся с недавних пор пространственной экономике.

Анализ и оптимизация управляемых динамических систем с присущей им неоднородностью были одними из основных направлений исследований в рамках совместного австрийско-российского проекта «Внутренняя неоднородность и периодичность в проблемах динамической оптимизации» (проект 10-01-91004-АНФ-а). В части из этих моделей неоднородность представляла собой «возраст» агентов, который в конкретных приложениях может иметь различное смысловое значение. Одна из моделей систем с возрастной структурой, которые изучались в проекте, задается следующей сильно нелинейной системой уравнений:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial a} \right) y(t, a) &= f(t, a, y(t, a), z(t), u(t, a), v(t)) \\ y(t, 0) &= \varphi(t, z(t), v(t)), \quad y(0, a) = y_0(a) \\ z(t) &= \int_0^{\omega} h(t, a, y(t, a), u(t, a), v(t)) da \\ u(t, a) &\in U, \quad v(t) \in V \end{aligned}$$

где $t \in [0, T]$ – время, a – возраст, $y(t, a)$ $z(t)$, – характеристики состояния системы, $v(t)$ – управления, удовлетворяющие заданным ограничениям. Промежутки $[0, T]$ управления процессом может быть как конечным так и бесконечным, а функционал качества управления этой системой может иметь вид

$$\int_0^T \int_0^{\omega} g(t, a, y(t, a), z(t), u(t, a), v(t)) da dt$$

Цель управления – максимизация этого функционала.

Одним из центральных результатов современной математической теории оптимального управления является открытый в конце 50-х гг. XX в. Л.С.Понтрягиным и его учениками знаменитый принцип максимума, доставляющий общее необходимое условие оптимальности управления. Однако серьезные трудности при анализе многих экономических задач оптимального управления связаны с тем обстоятельством, что такие задачи, например, задачи анализа процессов экономического роста, естественно формулируются как задачи оптимального управления на бесконечном интервале времени. Появление бесконечного интервала планирования приводит к различным «патологическим» эффектам в соотношениях принципа максимума для таких задач. В частности, здесь могут нарушаться



ВЕЛЬОВ

Владимир Михайлович

профессор, кандидат физико-математических наук, глава исследовательского объединения ORCOS, Венский технологический университет, Австрия.



ДАВЫДОВ

Алексей Александрович

доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.

стандартные условия трансверсальности на бесконечности, характеризующие асимптотическое поведение сопряженной переменной. Попытки прояснить характер этого поведения предпринимались во многих исследованиях, однако основные результаты в этом направлении были получены в основном или при весьма обременительных предположениях выпуклости или весьма сильных предположениях на характер сходимости интегрального функционала полезности.

Для рассматриваемой выше задачи необходимые условия оптимальности в форме принципа максимума Понтрягина известны в случае конечно-го промежутка времени управления. Для задач с бесконечным горизонтом управления такие условия получены, как отмечено только что, при весьма сильных предположениях. Одним из важных теоретических достижений исследований в рамках проекта является весьма общий вариант необходимых условий оптимальности для второго класса задач – задач с бесконечным горизонтом управления. Основные идеи здесь были заложены в работах [1,2] при исследовании задач управления для моделей с обыкновенными дифференциальными уравнениями. Такие исследования также проводились в рамках совместного проекта.

Особенность полученных условий оптимальности состоит в явном представлении «правильного» решения сопряженной системы, для которого выполнен принцип максимума Понтрягина. Оказалось, что этот результат охватывает и более общий случай, когда оптимальное значение функционала качества может быть бесконечным. Это существенно поднимает значимость этого результата, поскольку делает его применимым к ряду прикладных экономических задач. В этом случае используется понятие обгоняющей оптимальности.

В частности, важной областью применения полученных для общей модели результатов является экономика народонаселения. Возраст в соответ-

ствующих моделях является одним из ключевых параметров, поскольку ожидаемый срок жизни людей является решающим фактором для принятия экономических решений. Например, эластичность замещения труда, распределенная по возрасту и образованию, определяет влияние демографических факторов на уровень образования (на основе отдельных решений об инвестициях в образование) в краткосрочной и в долгосрочной перспективе [3]. Полученные результаты отчасти объясняют эмпирически наблюдаемую корреляцию между различиями в оплате низко и высококвалифицированного труда при помощи чисто демографических факторов. Похожая модель, но с инвестициями в здравоохранение (а не в образование), изучалась в [4], где определена общественная и личностная «ценность жизни» и проанализирована роль социальных выплат.

В рамках проекта разрабатывались инструменты и методы их приложения и к ряду других задач прикладного характера. Среди них отметим задачу об изменении избирательной иммиграционной политики принимающей страны таким образом, чтобы улучшить коэффициент зависимости населения, то есть, отношение между количеством людей в нерабочем и рабочем возрасте (с данными для Австрии). Исследование показало, что при определенных реалистичных предположениях оптимальная избирательная иммиграционная политика не зависит ни от времени, ни от текущей возрастной структуры населения [5]. Рисунок (рис. 1) ниже иллюстрирует, как оптимальное измене-

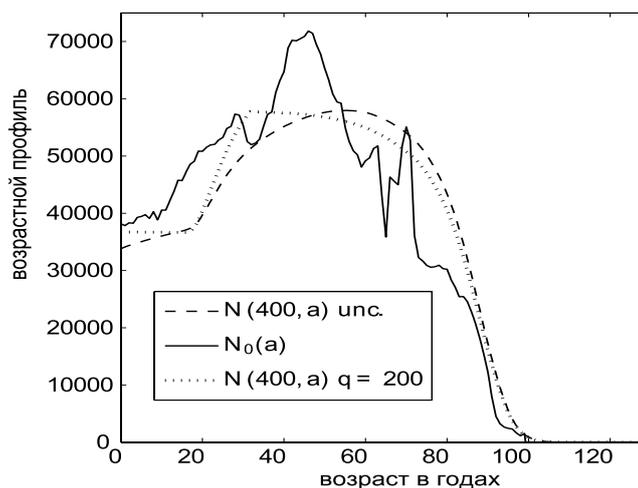


Рис.1. Влияние иммиграционной политики на возрастную структуру населения

ние текущей возрастной картины иммиграции влияет на возрастную структуру населения в долгосрочной перспективе (штриховая и пунктирная линии на рисунке соответствуют имеющемуся неконтролируемому и контролируемому возрастному распределению иммиграции), а на рисунке (рис. 2) представлена эволюция коэффициента зависимости для этих двух случаев (пунктирная и сплошная линии соответственно).

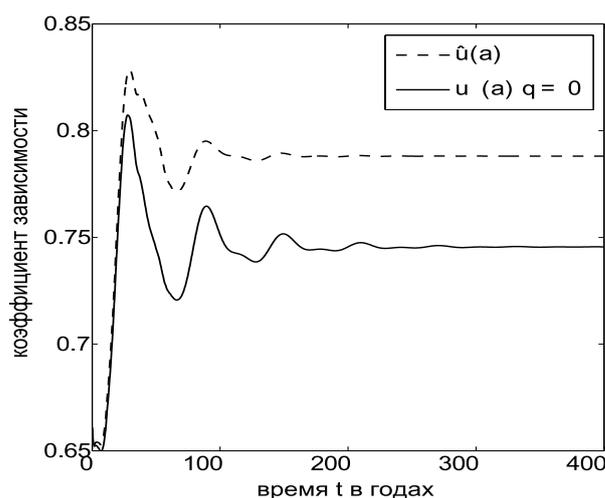


Рис. 2. Эволюция коэффициента зависимости

Другой важной областью применения разработанных подходов к моделям с возрастной структурой являются задачи устойчивого использования биологических ресурсов. В условиях явного сокращения ряда из этих ресурсов, при понятном желании максимально сохранить или даже увеличить получаемую экономическую выгоду от их эксплуатации (с одновременным сохранением или даже улучшением экологических параметров окружающей среды), задачи рационального использования биоресурсов становятся областью активных исследований.

В этой ситуации простой, на первый взгляд, вопрос, как лучше собирать урожай для получения большей экономической выгоды в долгосрочной перспективе (например, постоянно или периодически?) приводит к серьезным дискуссиям и интересным теоретическим и прикладным исследованиям, значительное внимание которым уделяется различными исследовательскими группами, в том числе, в Международном Институте Прикладного Системного Анализа. Например, наблюдаемые генетические изменения в эксплуатируемых популяциях рыб в районах интенсивного промышленного лова рассматривается как возможная причина, по которой периодический лов рыбы, включающий периоды восстановления популяции, может быть экономически выгоднее. Например, только наличие относительной возрастной структуры рыб уже может привести к преимуществу периодической стратегии лова, при условии, что отлов является выборочным, при котором из популяции изымаются лишь особи больше заданного размера. В работе [6] этот факт обоснован проверкой слабого условия оптимальности второго порядка, полученного для рассматриваемой задачи. При общем же отлове установлено, что в долгосрочной перспективе оптимальна постоянная стратегия.

Другим важным классом задач проекта является анализ моделей, для которых области неоднородности систем эндогенны и зависят от управляющей

переменной. К таким случаям относится модель следующего вида:

$$\max \int g(t, q, y(t, q), Q(t), z(t), u(t, q), v(t)) dq dt,$$

при выполнении следующих уравнений и условий

$$\dot{Q}(t) = l(t, Q(t), z(t), v(t)), \quad Q(0) = Q^0 \geq 0, \quad t \in [0, T],$$

$$z(t) = \int_0^{Q(t)} h(t, q, u(t, q)) dq, \quad y(0, q) = y^0(q), \quad q \in [0, Q^0],$$

$$\frac{d}{dt} y(t, q) = f(t, q, y(t, q), Q(t), z(t), u(t, q), v(t)),$$

$$y(t, Q(t)) = \varphi(t, v(t)), \quad u(t, q) \in U, \quad v(t) \in V, \quad t \in [0, T].$$

Здесь область неоднородности – отрезок $[0, Q(t)]$ и $Q(t)$ – переменная состояния, зависящая от управления v и неявно (через z) от управления u . Распределенная переменная состояния $y(t, q)$ определена на области неоднородности и ее динамика представлена семейством связанных дифференциальных уравнений. Для этой общей задачи в работе [7] получены условия оптимальности с дифференциальными включениями для сопряженной переменной, соответствующей распределенной переменной состояния. В последующей работе [8] эта модель модифицируется для экономической задачи, в которой область неоднородности $[0, Q(t)]$ представляет собой набор доступных технологий в момент времени, зависящий от инвестиций в научные исследования и опытные конструкторские разработки, а $y(t, q)$ – капитал, участвующий в технологии q . Для этой задачи условия оптимальности сведены к принципу максимума Понтрягина, разработаны эффективные численные алгоритмы для исследования соотношения инвестиций в физический капитал к инвестициям в научные исследования и опытные конструкторские разработки, а также для анализа процесса старения технологий.

Значительное место в исследованиях по проекту было уделено оптимальным стационарным и циклическим режимам эксплуатации возобновляемых ресурсов. Здесь рассматривались три класса моделей.

В первых двух классах процесс моделировался управляемой системой

на окружности с положительным набором скоростей, а плотность распределения ресурса на окружности предполагалась либо стационарной, зависящей от точки окружности, либо восстанавливающийся независимо в каждой точке по логистическому закону. Первый из этих случаев соответствует полному восстановлению ресурса к следующему проходу по циклу, а во втором лишь частичному восстановлению – оба типа моделей имеют естественные прототипы (например, в виде сезонного сбора ягод в лесу или периодического использования земельных угодий). Управление здесь состоит в выборе допустимого движения по циклу (то есть, по окружности), доставляющего наибольшую среднюю временную выгоду за один цикл. В рамках естественных предположений в работах [9], [10] были доказаны теоремы существования оптимальных циклических режимов и предложены алгоритмы их поиска. В моделях с неполным восстановлением популяции была выявлена необходимость временной задержки (отдыха) перед следующим циклом, если интегрированная характеристика процесса восстановления популяции была недостаточно хороша [9].

Для первого типа моделей в однопараметрическом случае были найдены типичные особенности получаемой выгоды и установлена их устойчивость

[11], в том числе, при наличии дисконтирования получаемой выгоды и/или прилагаемых усилий. Первый тип дисконтирования относится к хорошо известным характеристикам экономических процессов. Дисконтирование же по усилию можно мотивировать желанием учесть или приобретение опыта отбора ресурса к последующим циклам, что, естественно, увеличивает доход, или ростом усталости при проходе по циклу, что должно вести к снижению получаемого дохода.

Третий класс моделей относился к моделированию эксплуатации структурированных по размеру популяций в стационарном режиме. В общем случае динамика популяции здесь описывается сильно нелинейным транспортным уравнением, а ограниченное управление характеризует постоянно отбираемую долю плотности индивидуумов и зависит лишь от их размеров. Приток новых индивидуумов (нулевого размера) в популяцию определяется естественным воспроизведением и постоянной промышленной высадкой. К таким моделям относятся некоторые модели лесопользования. В работах [12], [13] (при различных предположениях о влиянии конкуренции в популяции) доказано существование допустимых режимов эксплуатации, доставляющих наибольшую выгоду на соответствующем стационарном состоянии популяции, найдены необходимые условия оптимальности, предоставляющие возможность численного поиска оптимального режима эксплуатации.

Подводя итоги исследований российских и австрийских ученых, проведенных в рамках выполнения совместного проекта, следует отметить, что нам удалось не только получить новые востребованные в приложениях теоретические результаты и предложить методы их применения к анализу конкретных процессов различной природы, но и создать хороший задел для будущих совместных исследований.

Литература

1. *Aseev S., Veliov V.M.*
Maximum principle for problems with dominating discount. *Dynamics of Continuous, Discrete and Impulsive Systems*, ser. B, 19(1–2): 43–63, 2012
2. *Aseev S., Veliov V.M.*
Needle variations in infinite-horizon optimal control. To appear in *Contemporary Mathematics* (AMS), 2014. Research Report 2012-04, ORCOS, TU Wien, 2012
3. *Prskawetz A., Tsachev T., Veliov V.M.*
Optimal education in an age-structured model under changing labor demand and supply. *Macroeconomic Dynamics*, 16 (2): 1–15, 2012.
4. *Kuhn M., Wrzaczek S., Prskawetz A., Feichtinger G.*
Externalities in a life-cycle model with endogenous survival. *Journal of Mathematical Economics*, 47: 627–641, 2011.
5. *Simon C., Skritek B., Veliov V.M.*
Optimal immigration age-patterns in populations of fixed size. *J. Math. Anal. and Appl.*, 405(1): 71–89, 2013.
6. *Belyakov A., Veliov V.M.*
Constant versus periodic fishing: age structured optimal control approach. To appear in *Mathematical Modelling of Natural Phenomena*, 2014. Research Report 2014–01, ORCOS, TU Wien, 2014.
7. *Belyakov A., Tsachev T., Veliov V.M.*
Optimal control of heterogeneous systems with endogenous domain of heterogeneity. *Applied Mathematics and Optimization*, 64: 287–311, 2011.
8. *Skritek B., Tsachev T., Veliov V.M.*
Optimality conditions and the Hamiltonian for a distributed optimal control problem on controlled domain. *Applied Mathematics and Optimization*, to appear in 2014, DOI 10.1007/s00245-014-9237-5.
9. *Belyakov A.O., Davydov A., Veliov V.M.*
Optimal cyclic exploitation of renewable resources. Research Report 2013-07, ORCOS, TU Wien, 2013
10. *Давыдов А.А., Шуткина Т.С.*
«Единственность цикла с дисконтированием, оптимального по средней временной выгоде», Тр. ИММ УрО РАН, 17, № 2. – 2011. – С. 80–87.
11. *Davydov A., Shutkina T.*
Generic Profit Singularities of One-Parameter Cyclic Processes with Discount//*Journal of Mathematical Sciences*, December 2013. – Vol. 195, Issue 3. – PP. 288–298.
12. *Davydov A.A., Platov A.S.*
Optimal Stationary Solution in Forest Management Model by Accounting Intra-Species Competition// *MMJ*. – Vol. 12 (2012). – No. 2. – 269–273
13. *Panesh A.A., Platov A.S.*
Optimization of size-structured population with interacting species // *Journal of Mathematical Sciences*, January 2013. – Vol. 188, Issue 3. – PP. 293–298.

Цифровое структурно-литологическое и геолого-динамическое моделирование россыпных месторождений тяжелых минералов *

*Лаверов Н.П., Чиждова И.А., Гожик П.Ф., Хрущев Д.П., Галецкий Л.С., Ковальчук М.С.,
Ремезова Е.А., Свивальнева Т.В., Лаломов А.В., Лобанов К.В., Бочнева А.А.,
Чефранов Р.М., Чефранова А.В., Александрикова М.А.*



ЛАВЕРОВ
Николай Павлович
академик, доктор геолого-минералогических наук, научный руководитель Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии.



ЧИЖОВА
Ирина Александровна
доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии.



ГОЖИК
Петр Феодосиевич
академик НАН Украины, доктор геолого-минералогических наук, директор Института геологических наук НАН Украины.



ХРУЩЕВ
Дмитрий Павлович
профессор, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологических наук НАН Украины.



ГАЛЕЦКИЙ
Леонид Станиславович
профессор, доктор геологических наук, заведующий отделом геологии полезных ископаемых Института геологических наук НАН Украины.



КОВАЛЬЧУК
Мирон Степанович
доктор геологических наук, заведующий отделом литологии Института геологических наук НАН Украины.



РЕМЕЗОВА
Елена Александровна
доцент, доктор геологических наук, старший научный сотрудник Института геологических наук НАН Украины.



СВИВАЛЬНЕВА
Татьяна Вячеславовна
младший научный сотрудник Института геологических наук НАН Украины.



ЛАЛОМОВ
Александр Валерианович
доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии.



ЛОБАНОВ
Константин Валентинович
доктор геолого-минералогических наук, заместитель директора Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии.



БОЧНЕВА
Анна Александровна
кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии.



ЧЕФРАНОВ
Роман Михайлович
кандидат геолого-минералогических наук, младший научный сотрудник Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии.



ЧЕФРАНОВА
Анна Викторовна
кандидат геолого-минералогических наук, младший научный сотрудник Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии.



АЛЕКСАНДРИКОВА
Марина Андреевна
инженер Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-04-90413-Укр_а).

- Подготовка их к использованию в соответствующих целевых экспертных системах.

Методологическая основа разработки

Методологической основой выполняемого проекта является объединение принципов структурно-литологического (разработки украинской рабочей группы), геолого-динамического (разработки российской рабочей группы) моделирования и использование технологии разработки гибридных экспертных систем для прогноза и поисков месторождений (разработки российской рабочей группы).

Результатом такого объединения является обеспечение разномасштабности моделирования, при котором геолого-динамическое моделирование обеспечивает отображение характеристик объектов и процессов россыпеобразования мелкой, средней и частично крупной масштабности, а структурно-литологическое моделирование – в основном – объектов средней и крупной масштабности. При этом главным эффектом является повышение прогнозности функции и разрешающей способности получаемых объединенных моделей.

Методология цифрового структурно-литологического моделирования [3] базируется на авторских принципах расчленения геологических объектов по широким комплексам литологических, геохимических, металлогенических и других признаков. В результате компьютерной обработки целевых баз данных, подготовленных на основе этих принципов, используя программы, разработанные авторами, строится цифровая структурно-литологическая модель, которая представляет собой наиболее адекватное объемное отображение структурных и вещественных характеристик геологического объекта с отражением пространственного распределения любого из элементов его строения и состава, в том числе, характеристик

оруденения, технологических характеристик и т.д.

Модель является высокотехнологичной, поскольку обеспечивает мгновенное получение широкого ряда производных картографических материалов по массивам введенных данных, а также некоторых вторичных производных – автоматических подсчетов запасов и оценки ресурсов, прогнозирования различных функциональных свойств по определенным характеристикам на основе регрессивных зависимостей и т.д.

Методология геолого-динамического моделирования россыпей тяжелых минералов [4] базируется на исследовании динамических механизмов основных стадий процессов россыпеобразования от мобилизации в источниках питания к отложению в конечном бассейне.

Опираясь на физику гидро- и литодинамических процессов в благоприятных для россыпеобразования фациальных условиях, исследователи прогнозируют состав и строение рудных тел, выявляют фациально-литодинамический контроль россыпной металлоносности.

Модели начального класса базируются на методе «баланса масс»: исходные дифференциальные уравнения составляются на основе анализа закономерностей поступления и ухода рудного и нерудного вещества в элементарную ячейку моделирования, расположенную в активной зоне вдольберегового потока наносов. Решения этих уравнений аппроксимируют поведение признака $f(x)$ в виде аналитической функции $f(x, \Theta)$, параметр Θ которой требует оценки по исследовательским данным. Эти модели позволяют описывать распределение полезного компонента россыпей в двумерном пространстве с точностью, достаточной на этапе поисково-оценочных работ.

Общефизическая диффузионно-конвективная модель миграции трассера, адаптированная к описанию поведения тяжелых минералов во вдольбереговом потоке наносов, дает трехмерное описание зоны россыпеобразования. Она требует расширенного набора вводных данных, но более точно прогнозирует структуру объекта и применяется на детальных этапах геологоразведочных работ.

Технология гибридных экспертных систем [5] наилучшим образом отвечает требованиям, предъявляемым к разработке целевых экспертных систем для прогноза и оценки россыпных объектов на базе цифровых моделей, поскольку обеспечивает использование совокупности знаний об объекте исследования, представленных в различных формах, допускающих их автоматизированное использование в процессе работы экспертной системы.

В качестве простейших моделей перспективных участков используются логико-информационные модели, получаемые в результате логико-информа-

ционного анализа базы данных описательных многофакторных многопризнаковых моделей россыпных объектов [6]. Логико-информационные модели представляют собой набор признаков, информативных для решаемой задачи с количественной оценкой степени их важности для решения проблемы. База знаний экспертной системы (ЭС) содержит решающие правила, построенные на основе полученных оценок. Цифровые модели россыпных объектов обеспечивают представление значимых информативных признаков в наглядной форме, что значительно облегчает формирование экспертных заключений.

База знаний ЭС включает также базу данных свойств объекта исследования; комплекс математических методов для обработки данных и получения детерминированных или статистических моделей объектов; различные количественные показатели, используемые в процессе процедуры принятия решений. Лежащая в основе геологической ЭС цифровая модель объек-

та позволяет получать необходимые практические решения (определение морфологии рудных тел и их пространственного распределения, взаимосвязей минерализации и литофаций, фаций и формы рельефа; прогноз и оценка месторождений конкретных геолого-промышленных типов на сходных территориях и т.п.).

Построение комплексных цифровых структурно-литологических (с геолого-динамическим наполнением) моделей является принципиально новым направлением моделирования, которое реализуется в виде комплексных моделей с мощными информационно-аналитическими и прогнозными возможностями.

Статическое моделирование обладает ограниченным прогнозным потенциалом: на основании формальных признаков оно позволяет интерполировать имеющуюся матрицу геологоразведочных данных и достоверно экстраполировать ее на величину половины шага геологоразведочной сети. Геолого-динамическая модель обладает большим прогнозным потенциалом, поскольку опирается на генетические фациально-литодинамические параметры месторождения, но первичный материал для моделирования она берет из статической модели. Таким образом, эти элементы взаимно дополняют и мультипликативно усиливают прогнозный потенциал каждого вида моделирования по отдельности.

Анализ современного положения вопроса в России и за рубежом показывает, что, несмотря на широкое распространение как различных типов структурных, так и динамических моделей, они используются по отдельности. Примеры полноценного комплексного объединения статического моделирования геологических объектов с геолого-динамическим наполнением в мировой практике неизвестны.

Кроме того, предложенные модели являются постоянно действующими, с возможностью пополнения их новыми данными с соответствующими

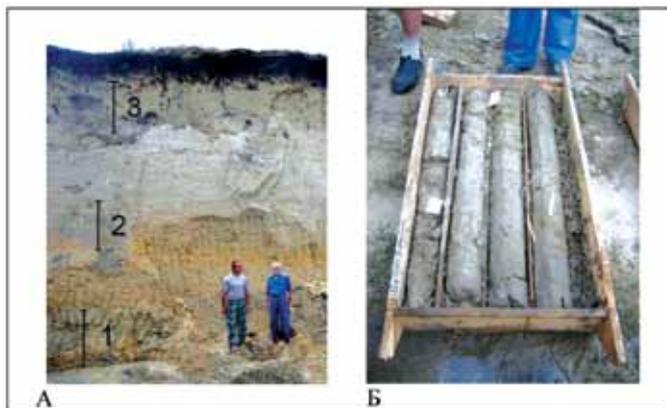


Рис. 1. А – разрез продуктивной толщи месторождения Центральное 1, 2, 3 – положение продуктивных горизонтов; Б – керн скважин колонкового бурения

Литолого-фациальные зоны	Ильменит	Рутил	Циркон
А			
В			
С			
С2			

Рис. 2. Морфология зерен россыпных минералов в различных литолого-фациальных зонах Малышевской россыпи Украины: А – аллювиально-дельтовая, В – литоральная, С – мелководно-морская, С2 – внешний край мелководной зоны

корректировками введенного массива информации.

Получены модели по ряду месторождений намеченных типов.

Сбор геологического материала и математический анализ данных

Для построения опытных моделей россыпей были изучены опубликованные и фондовые источники по редкометалльно-титановым россыпям Украины и России (14 источников).

Описаны разрезы продуктивных отложений Малышевской и Краснокутской россыпей Украины (6 разрезов), и месторождения Центральное, Тамбовская область (8 разрезов).

На объектах Самотканского россыпного района Украины (Малышевская и Краснокутская россыпи) и месторождении Центральное (Тамбовская область) были проведены полевые работы с отбором образцов и установлением их фациальной принадлежности (рис. 1).

Отобраны 74 пробы из четырех литолого-фациальных типов отложений (аллювиально-дельтовый, литоральный, мелководно-морской и донно-эоловый).

Составлены генерализованные планы и разрезы с использованием предшествующих и новых полученных данных, которые послужили основой для составления модели месторождения.

Для точной реконструкции палеофациальных обстановок, необходимо исследование состава россыпных ассоциаций и типоморфизма россыпеобразующих минералов. Для аналитических работ были выбраны пробы по наиболее представительным разрезам, с максимальным разнообразием литолого-фациальных типов отложений. Всего проанализировано: гранулометрическим анализом – 64 пробы, разделение в тяжелой жидкости – 42 объединенные пробы по гранулометрическим классам (0,05–0,1 мм и 0,1–0,25 мм) из разных лито-фациальных зон, полуколичественный минералогический анализ (42 пробы), фотографии на электронном микроскопе (рис. 2) (200 зерен основных россыпеобра-

зующих минералов: ильменита, рутила, циркона и лейкоксена) с определением энерго-дисперсионных спектров (230 определений). Для исследования внутренней структуры подготовлены образцы россыпных минералов в полированных шашках (рис. 3) для исследования на микрозонде (80 зерен).

Аналитическое исследование образцов позволило установить литолого-фациальные особенности продуктивных отложений, необходимые для составления геолого-динамических моделей россыпеобразования россыпей в различных фациально-гидродинамических обстановках.

Был проведен статистический анализ полученных результатов, выявлены вариации исследуемых параметров в различных литолого-фациальных зонах, определены комплексные критерии для различных зон.

Опытные образцы структурно-литологических (с геолого-динамическим наполнением) моделей россыпных месторождений тяжелых минералов.

Полученные закономерности легли в основу структурно-литологической (с геолого-динамическим наполнением) трехмерной модели месторождения Центральное. Методы практического применения моделей изложены в монографии [4].

Корреляционный анализ показал удовлетворительную сходимость фактических и расчетных данных: коэффициент корреляции составил 0,74 для прибрежно-морского комплекса и 0,62 для эолового; предельное значение для достоверной вероятности 0,99 равно 0,25. Таким образом, предлагаемая модель может быть использована для прогнозирования структуры комплексных редкометалльно-титановых прибрежно-морских (с элементами эоловой переработки) россыпей.

Разработанная методология построения структурно-литологических (с геолого-динамическим наполнением) моделей россыпных месторождений тяжелых минералов позволила получить опытные образцы, которые показали высокий уровень их прогнозной функции. Ниже приведены примеры структурно-литологической (с геолого-динамическим наполнением) трехмерной модели титано-циркониевого россыпного месторождения Центральное (Тамбовская область) (рис. 4–6).

Логико-информационные модели россыпных месторождений

Описательные многофакторные многопризнаковые модели золотых россыпных объектов (на примере россыпей золота юго-восточной части Алданского щита) проанализированы логико-информационными методами и получены модели перспективных участков с целью их дальнейшего использования при построении

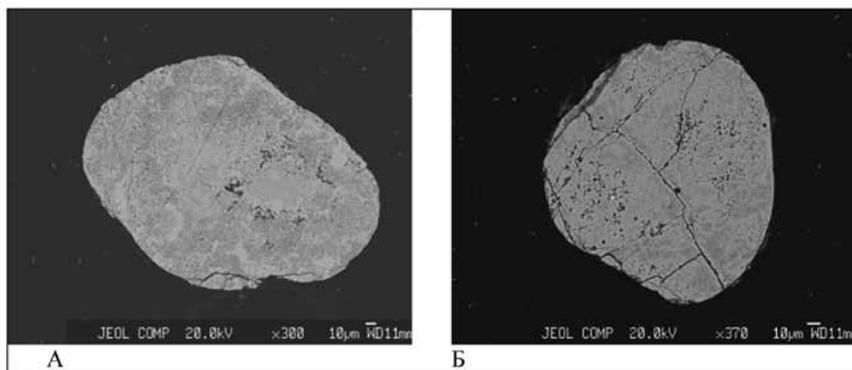


Рис.3. Внутренняя структура зерен ильменита (А) и рутила (Б) в шлифованных шайбах из Малышевской россыти (Самотканский россыпной район)

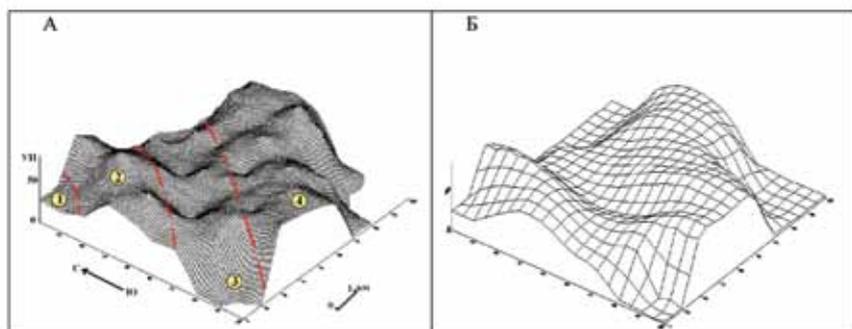


Рис.4. Блок-диаграммы распределения условного ильменита месторождения Центральное, прибрежно-морской комплекс (горизонт 170 м), фактические (А) и модельные (Б) данные. Фациальные зоны: 1 – дельтовая, 2 – литоральная, 3 – прибрежно-морская с активной гидродинамикой, 4 – прибрежно-морская с умеренной гидродинамикой

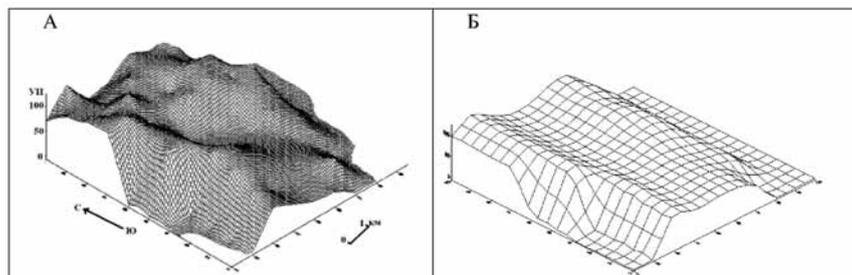


Рис.5. Блок-диаграммы распределения условного ильменита месторождения Центральное, дюнно-золотой комплекс (горизонт 180 м), фактические (А) и модельные (Б) данные

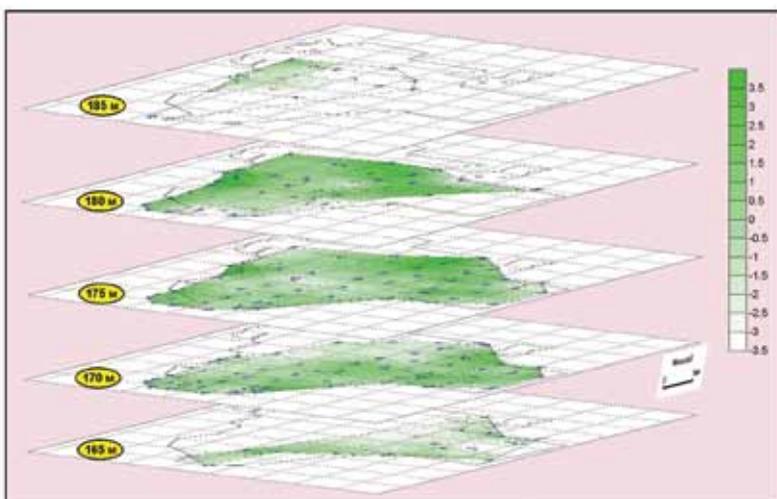


Рис.6. 3D-модель распределения значений 1 главной компоненты, характеризующих общую упорядоченность минеральных ассоциаций и направленность рудного процесса, на титаноциркониевом россыпном месторождении Центральное (Тамбовская область)

баз знаний целевых экспертных систем для поиска и оценки россыпных объектов.

Оценка перспективности участка проводилась путем последовательного решения следующих задач: оценка возможности обнаружения перспективного участка, а в случае выявления перспективного участка – оценка продуктивности перспективного участка.

Например, при решении первой задачи, получена модель «перспективная площадь» как набор 14 признаков из метапризнаков: основание, руда, морфоструктура, вещество, структура долин – с весами в диапазоне от 0,046 до 0,058. Решающее правило, построенное на основе полученных оценок, позволило с высокой степенью надежности правильно оценить все россыпные месторождения золота из базы данных.

Заключение

1. Проведено обобщение методологических подходов и методических приемов цифрового структурно-литологического и геолого-динамического моделирования с целью создания методологической базы сочетания цифрового структурно-литологического моделирования, как существенно статического, с подходами геолого-динамического моделирования.
2. Построена принципиальная схема проектируемой модели: определено, что структурно-литологическая составляющая описывает вещественные характеристики объекта, геолого-динамическая опирается на фациально-литодинамические реконструкции среды россыпеобразования и раскрывает его генетическую природу.
3. Разработана методика применения полученных моделей с учетом их опережающего применения по отношению к стадиям геологоразведочного исследования месторождений.
4. Получены образцы моделей типовых перспективных объектов

по трем объектам: титано-циркониевым, золотоносным, касситеритовым россыпям на территории России и Украины.

5. Разработаны теоретические основы создания целевых гибридных экспертных систем, предназначенных для информационно-аналитического обеспечения прогнозирования, поисков, геологической разведки и эксплуатации намеченных геолого-промышленных типов россыпных месторождений.
6. Полученные теоретические результаты обеспечат принципиальную оптимизацию информационно-аналитической и прогнозной функции результирующей комплексной структурно-литологи-

ческой (с геолого-динамическим наполнением) модели и, соответственно, результативность целевых экспертных систем, которые будут создаваться на основе таких моделей как конечный продукт для пользователя.

Дальнейшее развитие предложенного метода моделирования возможно в направлении увеличения мерности моделей, включения в них дополнительных характеристик россыпей и факторов россыпеобразования, использования новых цифровых алгоритмов и статистических моделей, адаптированных к процессам формирования россыпей.

По результатам работ подготовлена коллективная монография “Цифровое структурно-литологическое геолого-динамическое моделирование россыпных месторождений тяжелых минералов” (в печати).

На разных этапах работы по проекту с украинской стороны принимали участие С.П. Василенко, Ю.В. Кирпач, Е.А. Кравченко, Ю.В. Крошко, Л.С. Романюк, Ю.С. Цымбал.

Литература

1. **Быховский Л.З., Тигунов Л.П.**
Титановое сырье России // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV, № 2. – С. 73–86.
2. **Рихванов Л.П.**
Титан-циркониевые пески месторождений Западной Сибири - как потенциальный источник металлов для развития ядерно-энергетического комплекса / Л. П. Рихванов // Россыпи и месторождения кор выветривания: современные проблемы исследования и освоения. — Новосибирск, 2010. – С. 591–595.
3. **Хрущев Д.П., Лобасов А.П.**
Принципы разработки цифровых структурно-литологических моделей осадочных формационных подразделений // Геологический журнал. – 2006. – № 213. – С. 90–102.
4. **Лаломов А.В., Таблич С.Э.**
Локальные геолого-динамические факторы формирования комплексных прибрежно-морских россыпей тяжелых минералов. – М.: ГЕОС. – 2013. – 223 с.
5. **Чижова И.А.**
Особенности построения интеллектуальных экспертных систем для прогнозной экспресс-оценки перспективных площадей // Электронная Земля: использование информационных ресурсов и современных технологий для повышения достоверности научного прогноза на основе моделирования решений в интегральных информационных полях / Под ред. Ю.М.Арсого, Е.П.Велихова, А.Б.Жижченко, Н.П.Лаверова, А.И.Савина. – М.: ВИНТИ РАН. – 2009. – С. 323–331.
6. **Чижова И.А.**
Логико-информационное моделирование при прогнозно-металлогеническом анализе перспективных площадей // Труды Учреждения Российской академии наук Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН: новая серия / Учреждение Российской академии наук Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН. – М. – 1995 – Вып. 4: Современные проблемы рудной геологии, петрологии, минералогии и геохимии – М.: ИГЕМ РАН. – 2010. – С. 59–84.

Abstract

The main research target is to develop the principles of digital predictive structural-lithological (with geological and dynamic content) modeling of heavy mineral placer deposits (titanium, zirconium, tin, gold, etc.), as the basis for the creation of innovative targeted expert systems for information and analytical support to all phases of research and work aimed at forecasting, prospecting, exploration and exploitation of deposits.

The results, equally important for Russia and Ukraine, are the following:

- there have been developed the principles of digital structural lithological (with geological and dynamic content) modeling for identified geological-industrial types of heavy mineral placer deposits (primary intellectual product of scientific development);
- there have been built models of typical experimental samples of promising geological objects (the first stage of development application);
- there have been developed the basis for the creation of targeted expert systems for information and analytical support to forecasting, prospecting, geological exploration and exploitation of planned geological-industrial types of placer deposits (the expert system is developed as the final product for the user).

The examples of the methodology application for model construction for the largest titanium-zirconium placer deposits in Russia (Centralnoe, Tambov region) and Ukraine (Malyshevskoe, Samotkanskoye placer district) are considered.

Keywords: heavy mineral placer deposits, structural-lithological modeling, geological-dynamic modeling, logical-information modeling, digital models, forecasting of placer deposits, expert systems.

References

1. **Bykhovsky L.Z., Tigonov L.P.**
Russia's raw titanium // Russian Chemical Journal. – 2010. – Vol. LIV, № 2. – P. 73–86.
2. **Rikhvanov L.P.**
Titanium-zirconium sands of the West Siberian deposits as a potential source of metals for the development of a nuclear power complex / L. P. Rikhvanov // Placers and deposits of weathering crusts: Contemporary problems of research and exploitation. — Novosibirsk, 2010. – P. 591–595.
3. **Khrushchov D.P., Lobasov A.P.**
Principles of digital structural-lithological modeling of sedimentary stratigraphic units // Geological Journal. – 2006. – № 213. – P. 90–102.
4. **Lalomov A.V., Tabolich S.E.**
Local dynamic geologic factors of formation of complex coastal heavy mineral placers. – M.: GEOS. – 2013. – 223 p.
5. **Chizhova I.A.**
Formation specifics of intellectual expert systems for forecasting express assessment of promising areas // The electronic Earth: Using information resources and modern technologies to increase precision of scientific forecast by means of modeling solutions in integral information fields / Editors: Arsky Yu.M., Velikhov E.P., Zhizhchenko A.B., Laverov N.P., Savin A.I. – M.: RAS All-Russian Institute for Scientific and Technical Information. – 2009. – P. 323–331.
6. **Chizhova I.A.**
Logic-information modeling for prospecting metallogenic analysis of promising areas // Research papers published by the RAS Institute for Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry: new series / RAS Institute for Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM). – M. – 1995 – Issue 4: Current problems of ore geology, petrology, mineralogy and geochemistry – M.: IGEM RAS. – 2010. – P. 59–84.

В отсутствие вакцин против ВИЧ, помимо поиска новых эффективных и малотоксичных лекарств, большое значение имеет создание препаратов, предотвращающих сексуальную передачу ВИЧ и ко-патогенов от человека к человеку. В связи с этим, во всем мире большое внимание уделяется разработке противовирусных вагинальных микробицидов – средств местного применения, предотвращающих передачу вирусных инфекций половым путем. В состав анти-ВИЧ микробицида должны входить компоненты, во-первых, инактивирующие вирус во влагалище и, во-вторых, не повреждающие здоровую ткань, служащую барьером для ВИЧ. В настоящее время проводятся испытания микробицидов на основе различных классов соединений: нуклеозидных и ненуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы (ОТ); соединений, блокирующих проникновение вируса в клетки, ингибиторов интегразы и др. Так, было показано, что ациклический нуклеозидный аналог тенофовир существенно уменьшает одновременно трансмиссию ВИЧ и вируса герпеса. В клинической практике находится другой нуклеозидный аналог – 5F-L-2',3'-дидезокси-3'-тиацитидин, подавляющий ВИЧ и препятствующий его трансмиссии. Недавно в лаборатории профессора Л. Марголиса (Eunice Kennedy Shriver National Institute of Child Health and Human Development, National Institutes of Health, далее NICHD) в экспериментах на тканевых образцах шейки матки было показано, что депо-форма известного антигерпетического препарата ацикловира подавляет трансмиссию как ВИЧ, так и вируса герпеса [3–5]. По предварительным данным, соединение также уменьшает количество вируса *in vivo* и замедляет начало заболевания. Следует отметить, что, несмотря на прогресс в создании микробицидов, многие известные ингибиторы репликации вирусов в культуре клеток оказались неэффективными для предотвращения трансмиссии ВИЧ,

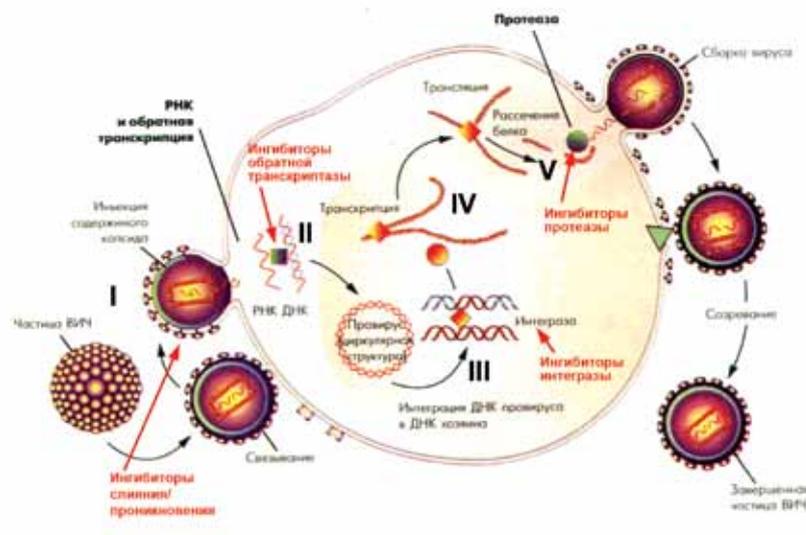


Рис.1. Жизненный цикл ВИЧ. Красным обозначены основные классы препаратов, применяемых в терапии СПИД

I – Слияние/проникновение. Вирус связывается со специфическими рецепторами на поверхности клетки, сливается с клеточной мембраной, и внутрь клетки проникает сердцевина вируса

II – Обратная транскрипция. В цитоплазме на вирусной РНК с помощью обратной транскриптазы синтезируется одна из цепей ДНК-копии, которая затем удваивается, образуя кольцевую ДНК провируса

III – Интеграция. ДНК-копия перемещается в ядро клетки, далее с помощью вирусной интегразы происходит встройка провируса в геном клетки хозяина. В неактивном виде провирус может сохраняться в ядре в течение нескольких лет

IV – Транскрипция. Под воздействием какой-либо вторичной инфекции происходит активация провируса, начинается процесс транскрипции, и синтезируются вирусная матричная РНК. РНК покидает ядро клетки и в цитоплазме на рибосомах происходит синтез вирусных белков в виде полипептидных предшественников

V – Процессинг и самосборка. Вирусная протеаза расщепляет белки-предшественники до зрелых форм. Далее идет процесс самосборки вируса и выход вирусных частиц из клетки, который сопровождается ее гибелью

а у наиболее удачных из них эффективность составляет всего 50–60%. Эти обстоятельства вызывают необходимость проведения дальнейшего поиска новых эффективных и малотоксичных агентов в составе микробицидов.

Еще одной проблемой при создании новых микробицидов, да и анти-ВИЧ препаратов в целом, является недостаточная адекватность применяемых модельных систем. Антивирусная активность и токсичность большинства предложенных соединений были изучены на культурах клеток, инфицированных ВИЧ. Следует отметить, что такие клеточные системы не могут адекватно отражать протекание процессов *in vivo*, так как все основные события по предотвращению трансмиссии вирусов происходят в тканях. Поэтому перед дорогостоящими клиническими испытаниями необходимо проводить лабораторные испытания потенциальных микробицидов в тканевой системе *ex vivo*. Такая система была разработана одним из участников проекта, доктором Л. Марголисом [4], и в настоящее время является уникальной и максимально приближенной к условиям *in vivo*.

Благодаря активной деятельности РФФИ и NIH и проведенной встрече между потенциальными

участниками совместных проектов, были сформированы соответствующие команды и намечены планы сотрудничества, получившие свое оформление в виде совместных проектов НИЗ_а. Наш проект был запланирован как комплексное исследование, конечной целью которого являлось создание новых эффективных и малотоксичных микробицидов, предотвращающих трансмиссию ВИЧ (а также и вируса герпеса) половым путем от человека к человеку. В проекте приняло участие пять исследовательских групп: три российских и две американских, каждая из которых имела значительные заделы в своих научных областях. В лаборатории С.Н.Кочеткова (Институт молекулярной биологии им. В.А.Энгельгардта РАН) ранее были разработаны методы химического синтеза ряда производных известных анти-ВИЧ препаратов – нуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы ВИЧ с улучшенными фармакокинетическими и фармакодинамическими свойствами (т.н. депоформ, *рис. 2*).

Другим типом кандидатных соединений, полученных в этой лаборатории, являлись метилен-бисфосфонаты – аналоги неорганического пиродифосфата, способные подавлять активности как обратной транскриптазы, так и интегразы ВИЧ. В лаборатории Л.Марголиса (NICHD) была создана система *ex vivo* на основе лимфоидной ткани, которую можно инфицировать ВИЧ в контролируемых лабораторных условиях, причем степень инфицирования можно контролировать методом проточной цитфлуориметрии. Эта система в настоящее время является наиболее адекватной для оценки эффективности кандидатных микробицидов. В группе М.Б. Готтих (НИИ Физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского, МГУ им. М.В. Ломоносова,

далее НИИФХБ) было обнаружено, что короткие модифицированные олигонуклеотиды, содержащие объемные гидрофобные заместители, способны с высокой избирательностью подавлять активность интегразы ВИЧ как *in vitro*, так и в инфицированных клетках. В лаборатории С.Ле Гриси (National Cancer Institute, National Institutes of Health, далее NCI) были получены модифицированные медь-содержащие пептиды, способные блокировать активность интегразы посредством внесения разрывов полипептидной цепи интегразы в месте ее взаимодействия с эффекторным клеточным белком LEDGF (lens epithelium-derived growth factor). Наконец, группа профессора А.П.Козлова (Научно-исследовательское учреждение «Биомедицинский центр», СПб) имела в своем распоряжении когорту больных СПИД, необходимых для дальнейших работ.

Таким образом, в рамках проекта были поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать депо формы анти-ВИЧ препаратов AZT и ЗТС и антигерпетического препарата ацикловира в количествах, достаточных для испытаний в системе *ex vivo* (ИМБ РАН).
2. Синтезировать серию метиленбисфосфонатов и испытать их в системе *in vitro* с обратной транскриптазой ВИЧ дикого и мутантного типа, а также интегразой ВИЧ (ИМБ РАН).
3. Разработать схему синтеза и получить конъюгаты олигонуклеотидов с олигопептидами или низкомолекулярными веществами, способными координировать ионы меди и вызывать затем направленное расщепление пептидных связей в интегразе и ОТ (НИИФХБ).
4. Выделить генитальные жидкости у ВИЧ-инфицированных в количествах, необходимых для проведения испытаний *ex vivo* (Биомедицинский центр).
5. Отработать систему *ex vivo* на лимфоидной ткани, инфици-

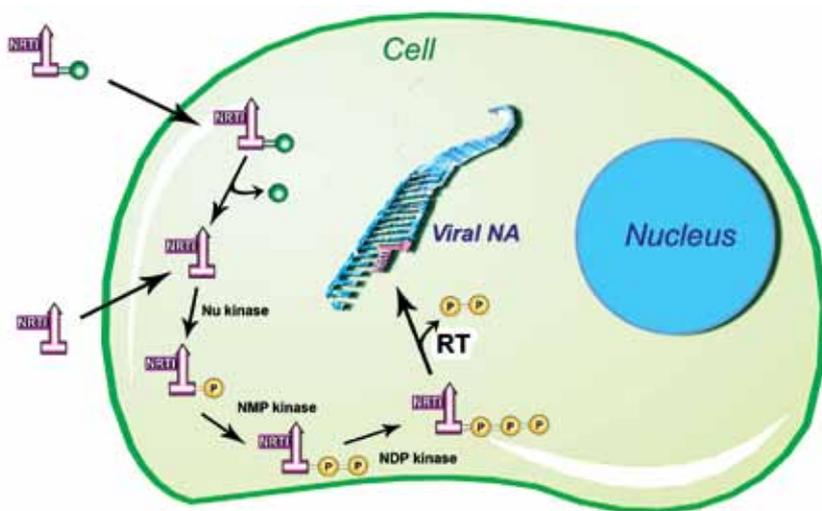


Рис. 2. Механизм действия депо-форм нуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы ВИЧ

- рованной ВИЧ для испытаний антивирусных агентов (NICHD).
- Оценить анти-ВИЧ и антигерпетическую активности в тканевой системе *ex vivo* соединений, синтезированных российскими участниками (NICHD).
 - Испытать ингибиторы ВИЧ РНКазы и Н/интегразы, полученные в НИИФХБ, в системах, разработанных в (NCI).
 - Исследовать эффекты полученных соединений на трансмиссию ВИЧ в ткани шейки матки *ex vivo*, инкубированной с генитальными жидкостями, нарабатанными в Биомедицинском центре. Полученные результаты оценить с точки зрения возможностей применения соединений как активных микробицидов.

Следует отметить, что за один год работы невозможно было выполнить план в полном объеме, но сотрудничество продолжается. Ниже приводятся наиболее интересные результаты, работы, которые уже носят в достаточной степени законченный характер, а именно, данные, полученные по пунктам 1,5,6 и 3,7.

Синтез депо форм и проведение их испытаний в тканевой системе *ex vivo* были синтезированы и протестированы на культуре ткани три 5'-фосфонатных депо-формы азидотимидина: 5'-Н-фосфонат азидотимидина (1), применяющийся в терапии ВИЧ под торговым названием Никавир (разработан в ИМБ РАН); 5'-аминокарбонилфосфонат азидотимидина (2), находящийся на I стадии клинических испытаний, и O-(L-2',3'-дидеокси-3'-тиацитидин-5'-ил)-O'-(3'-азидо-3'-дезокситимидин-5'-ил)аминокарбонилфосфонат (3), являющийся депо-формой одновременно двух анти-ВИЧ препаратов АЗТ (зидовудин или ретровир) и ЗТС (ламивудин), применяемых в высоко активной антиретровирусной терапии совместно, в виде коктейля «Комбивир» (рис. 3).

Соединения 1 и 2 были получены, как описано ранее [6,7], а для синте-

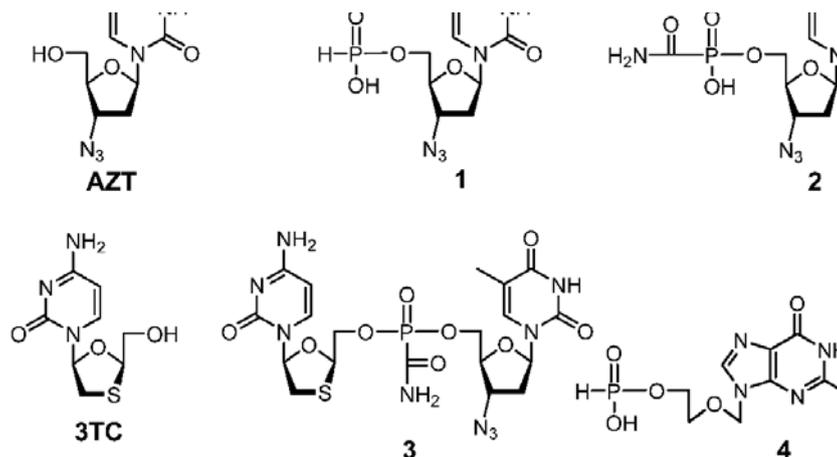


Рис. 3 Формулы синтезированных депо-форм

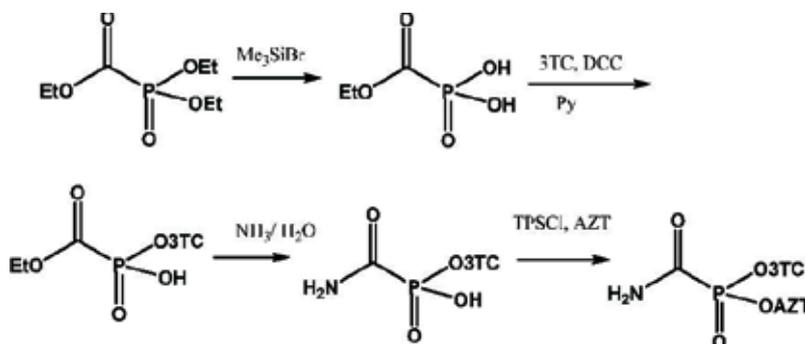


Рис. 4. Формулы синтезированных депо-форм

за гибридной молекулы 5 фосфоната 3 была предложена следующая схема [8]: (рис. 4).

Целевое соединение 3 (далее гетеродимер) было выделено с выходом 37% и охарактеризовано методами ^1H , ^{31}P -ЯМР спектроскопии.

Был также получен Н-фосфонат ацикловира (4), образующий при конверсии в клеточных культурах как и ацикловир, так и его монофосфат [9,10]. Анти-ВИЧ активность самого ацикловира, являющегося наиболее широко используемым антигерпетическим препаратом, была недавно показана на культуре ткани. Активность ацикловира в этом случае связана с образованием его монофосфата, обусловленным наличием в культуре ткани не только ВИЧ-инфекции, но и коинфекции вирусов группы герпеса. Полученные соединения были переданы в NICHD, причем одна из российских участниц проекта (И.Л.Карпенко) работала в лаборатории профессора Марголиса, непосредственно принимая участие в экспериментах.

Тестирование соединений 1-4 проводили на ткани миндалин. Этот тип лимфоидной ткани наибо-

лее широко используется в подобных экспериментах из-за относительной доступности и отсутствия трудностей при инфицировании. Схема проведения эксперимента позволяет изучить как возможную активность препаратов по защите от инфицирования, так и развитие патогенного эффекта вируса в течение двух недель. Анализ проб «тканевой» культуральной среды, содержащей вирус, проводили методом ImmunoFluorescent Cytometric Bead Assay, основанном на объединении «сэндвич» иммуноферментного анализа и проточной цитометрии с использованием магнитных микросфер [11]. На рис. 5 представлены кривые развития вируса в присутствии соединений 1-4, построенные на основании полученных данных.

Из приведенных на рис. 5 кривых подавления репликации ВИЧ-1 депо-формами АЗТ видно, что соединения 1 и 3 подавляли развитие вируса на 50% при концентрациях ниже 3 мкМ. Оценочное значение ED50 для соединения 2 составило более 10 мкМ. Данные, полученные для соединений 1 и 2, и их соотношение соответствуют эффекту, показанному этими соединениями на различных культурах клеток, а для соединения 1 и клиническим данным [12]. Эффективность соединения 3, впервые тестируемого на анти-ВИЧ активность, коррелировало с данными о его химическом и ферментативном гидролизе с образованием АЗТ, ЗТС, соединения 2 и 5'-аминокарбонилфосфоната ЗТС. Соединение 4 (Н-фосфонат ацикловира) не показало высокой активности и подавляло развитие вируса на 50% при концентрациях близких к 10 мкМ, что по данным [5] соответствовало ED50 для ацикловира. Значимое различие в эффективности препарата при концентрациях выше 30 мкМ через 9 суток после инфицирования на тканях, взятых от разных доноров, может быть обусловлено как эффективностью развития инфекции, индивидуальной для каждого образца культуры ткани, так и скоростью образования монофосфата ацикловира, связанных с наличием у донора вирусов группы герпеса или анти-

герпетической терапией. Для более точного определения значений ED50 соединений 1-3 последние были исследованы в более низких концентрациях. В качестве контролей для соединений 1 и 2 был использован АЗТ, а для соединения 3 – АЗТ, ЗТС и соединение 2 (данные не приводятся). Наиболее значимыми можно считать результаты, полученные при определении активности соединения 3, которое подавляло развитие ВИЧ-инфекции практически полностью в концентрации 0,1 мкМ. Сравнение с данными, полученными для использованных в контроле АЗТ, ЗТС и соединения 2, показало, что эффективность соединения 3 превышает таковую для АЗТ, ЗТС и соединения 2.

Предварительные эксперименты по изучению токсичности в ткани соединений 1-3 с использованием метода FACS и показано, что значения CD50 для всех соединения превышают 10 мкМ, что коррелирует с данными, полученными на культурах клеток [3,4,11].

Таким образом, в рамках выполнения проекта было показано, что применение культуры ткани для изучения активности и токсичности депо-форм анти-ВИЧ препаратов нуклеозидной природы является удобной и воспроизводимой системой, позволяющей *ex vivo* определить эффективность препарата и его влияние на репликацию вируса в течение двух недель.

Полученные данные и их сравнение, как между собой, так и с имеющимися результатами исследований на культурах тканей и лентивирусной системе, предполагают возможность дальнейшего использования культуры ткани для поиска и разработки анти-ВИЧ препаратов, в том числе, для создания микробицидов. Следует отметить, что дальнейшие исследования соединения 3 в культуре ткани в настоящее время близки к завершению, и соответствующая статья направлена в печать [8].

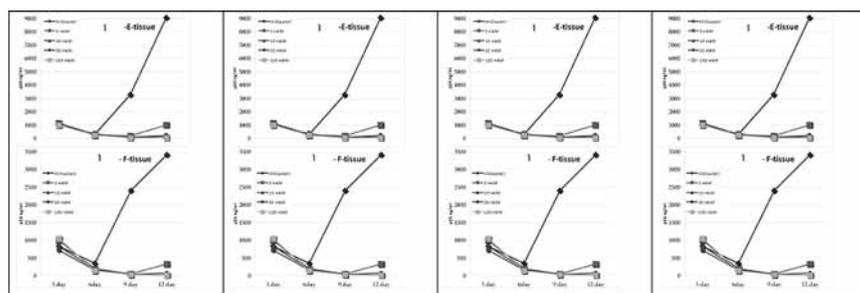


Рис. 5. Развитие ВИЧ-инфекции на культурах ткани двух доноров в присутствии (А) соединения 1 (ткани E,F); (В) соединения 2 (ткани C,D); (С) соединения 3 (ткани C,D), (D) соединения 4 (ткани E,F). Кривые HIV – контроль без препарата. 3 мкМ, 10 мкМ, 30 мкМ, 100 мкМ – концентрации соединения

Получение конъюгатов олигонуклеотидов с олигопептидами, способными координировать ионы меди и вызывать направленное расщепление пептидных связей в интегразе и обратной транскриптазе ВИЧ

Ранее в лаборатории одного из координаторов проекта С.Ле Гриса (NCI) были получены модифицированные медь-содержащие пептиды, содержащие фрагмент Gly-Gly-His (ATCUN), и способные блокировать активность интегразы посредством внесения разрывов полипептидной цепи фермента в месте ее взаимодействия с эффекторным клеточным белком LEDGF [13]. В то же время в НИИФХБ было показано, что олигонуклеотид состава GGTTTTGTGT, содержащий хлорированный аналог флуоресцеина (HEX) на 5'-конце, связывается с интегразой ВИЧ-1 и эффективно ингибирует ее каталитическую активность как *in vitro*, так и в инфицированных клетках [14]. Для создания на основе этого олигонуклеотида необратимого ингибитора интегразы ВИЧ было решено ввести в его состав ATCUN-пептид (amino terminal Cu(II) and Ni(II) binding). Ранее было показано, что ATCUN-пептиды обладают очень высоким сродством к ионам Cu^{2+} и Ni^{2+} ($KD \sim 10-16$ M) [15] получающиеся комплексы таких пептидов с ионами Cu^{2+} могут вызывать окислительную деструкцию белков [16]. В первую очередь необходимо было отработать методику синтеза конъюгатов олигонуклеотидов с ATCUN-пептидами, а затем проверить, способны ли эти конъюгаты катализировать окислительную деструкцию интегразы. В качестве ATCUN-пептида был выбран трипептид Gly-Gly-His. Было опробовано три метода получения конъюгатов олигонуклеотидов с этим пептидом: присоединение аминокислотных блоков к иммобилизованному олигонуклеотиду с аминокислотным линкером; синтез 2'-дезоксинуридинового фосфорами-

нитного производного с присоединенным пептидом; циклоприсоединение между ATCUN-пептидом с азидной группировкой и алкин-содержащим олигонуклеотидом. Однако только использование третьего подхода позволило получить соединение HEX-GG(T*)TTTTGTGT, конъюгат олигонуклеотидного ингибитора с Gly-Gly-His (рис. 5А), с высоким выходом (90–95%) и без значительных потерь при снятии защитных группировок.

Дальнейшая работа проводилась участником проекта (С.П.Королев) в лаборатории С.Ле Гриса. Проводились эксперименты по изучению способности соединения HEX-GG(T*)TTTTGTGT ингибировать каталитическую активность и вызывать окислительную деструкцию интегразы ВИЧ-1. В первую очередь было изучено, влияет ли введение ATCUN-пептида в состав олигонуклеотидного ингибитора на его ингибирующую способность. Оказалось, что соединение HEX-GG(T*)TTTTGTGT ингибировало активность интегразы с несколько меньшей эффективностью

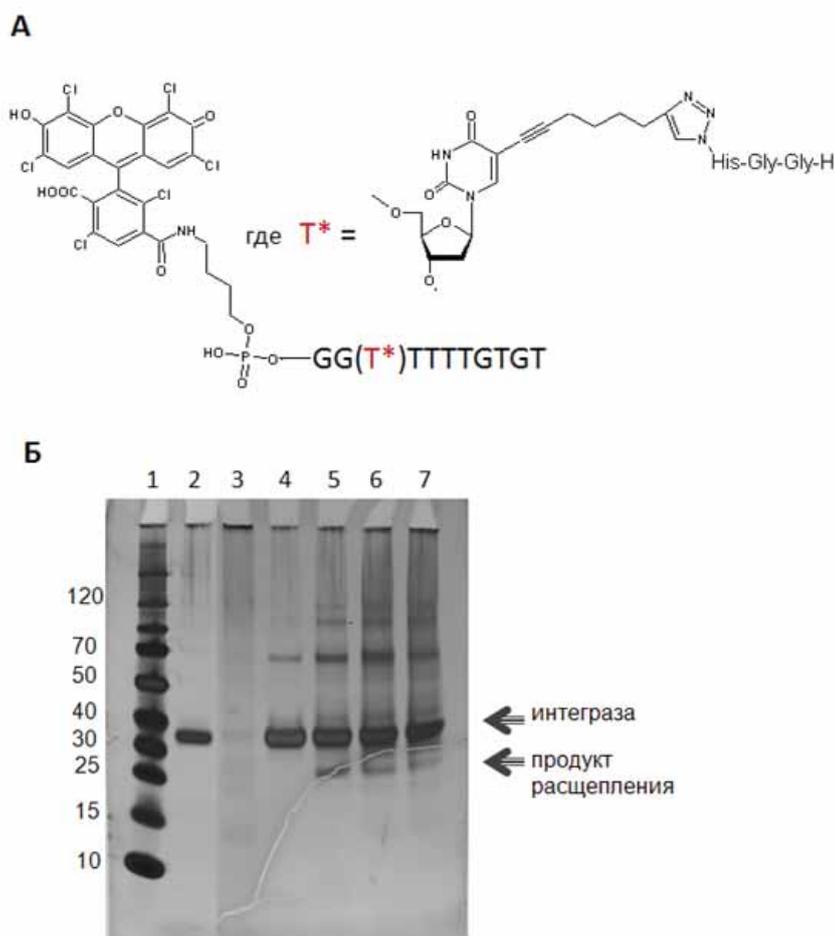


Рис. 5. Структура ATCUN-содержащего ингибитора интегразы ВИЧ-1 HEX-GG(T*)TTTTGTGT (А) и анализ продуктов расщепления интегразы в присутствии этого ингибитора электрофорезом по Лэмбли (Б). Маркеры масс белка (массы в КДа указаны слева от геля) – дорожка 1, интеграза в присутствии H_2O_2 и аскорбиновой кислоты, но без ионов Cu^{2+} (2), интеграза в присутствии H_2O_2 , аскорбиновой кислоты и свободных ионов Cu^{2+} (3), интеграза в присутствии H_2O_2 , аскорбиновой кислоты и возрастающих концентраций комплекса ингибитора HEX-GG(T*)TTTTGTGT с ионами Cu^{2+} : 0,25 микроМ (4), 1 микроМ (5), 2,5 микроМ (6) и 5 микроМ (7)

(IC50 – 100 нМ), чем исходный олигонуклеотид HEX-GGTTTTTGTGT (IC50 – 50 нМ).

Далее был получен комплекс HEX-GG(T*)TTTTGTGT с ионами Cu²⁺ и были подобраны условия окислительной деструкции интегразы в присутствии этого комплекса. Расщепление фермента в комплексе с ATCUN-содержащим ингибитором проводили, добавляя в реакционную смесь перекись водорода и аскорбиновую кислоту. Подобраны условия, в которых окислительная деструкция белка происходит только в присутствии комплекса HEX-GG(T*)TTTTGTGT с ионами Cu²⁺. Анализ картины окислительной деструкции интегразы методом гель-электрофореза показал наличие только одного места расщепления (рис. 5Б).

Важно также отметить, что при активации расщепления интегразы ATCUN-пептидом, входящим в структуру HEX-GG(T*)TTTTGTGT, активность этого ингибитора возросла (IC50 в присутствии перекиси – 60 нМ вместо исходных 100 нМ), что может служить указанием на дополнительно возникающее необратимое действие такого ингибитора.

Таким образом, в результате работы был получен необратимый ингибитор интегразы ВИЧ нового типа, действие которого заключается в его высокоспецифичном химическом расщеплении.

В целом, подводя итоги года работы в рамках проекта, следует отметить, что сотрудничество между российскими и американскими участниками проекта было весьма успешным. В настоящее время, через год после завершения проекта, сотрудничество между большинством участников продолжается, результатом чего является направленная в печать статья. Коллективы из ИМБ РАН и НИИФХБ в настоящее время принимают участие в новых проектах в рамках конкурса РФФИ-НИН «Фундаментальные научные исследования в области предотвращения ВИЧ-инфекции» (конкурс НИЗ_a).

Литература

1. Центр по профилактике и борьбе со СПИД и инфекционными заболеваниями <http://www.medportaladv.ru>.
2. Rathbun C.R. in Antiretroviral Therapy for HIV Infection (Ronald A Greenfield, Chief Editor) <http://emedicine.medscape.com/article/1533218-overview>.
3. Vanpouille C., Lisco A., Margolis L. Acyclovir: a new use for an old drug. *Curr Opin Infect Dis.* 2009, 22(6), 583–587.
4. Grivel J.C., Margolis L. Use of human tissue explants to study human infectious agents. *Nature Protocols.* 2009, 4(2), 256–269
5. Vanpouille C., Lisco A., Introini A., Grivel J.C., Munawwar A., Merbah M., Schinazi R.F., Derudas M., McGuigan C., Balzarini J., Margolis L. Exploiting the anti-HIV-1 activity of acyclovir: suppression of primary and drug-resistant HIV isolates and potentiation of the activity by ribavirin. *Antimicrob Agents Chemother.* 2012, 56(5), 2604–2611
6. Skoblov Y., Karpenko I., Shirokova E., Popov K., Andronova V., Galegov G., Kukhanova M. Intracellular metabolism and pharmacokinetics of 5'-hydrogenphosphate of 3'-azido-2',3'-dideoxythymidine, a prodrug of 3'-azido-2',3'-dideoxythymidine. *Antiviral Research.* 2004, 63, 107–113.
7. Khandazhinskaya A.L., Jasko M.V., Yanvarev D.V., Shipitsin A.V., Khalizev V.A., Shram S.I., Skoblov Y.S., Shirokova E.A., Kukhanova M.K. 5'-Aminocarbonyl Phosphonates as New Zidovudine Depot Forms: Antiviral Properties, Intracellular Transformations, and Pharmacokinetic Parameters. *Drug Metabolism and Disposition.* 2009, 37(3), 494–501
8. Vanpouille C., Khandazhinskaya A., Karpenko I., Zicari S., Barreto-de-Souza V., Frolova S., Margolis L., Kochetkov S. A new antiviral: chimeric AZT-3TC phosphonate efficiently inhibits HIV-1 in human tissues ex vivo. *J. Med. Chem.*, в печати
9. Skoblov Y.S., Karpenko I.L., Jasko M.V., Kukhanova M.K., Andronova V.L., Galegov G.A., Sidorov G.V., Myasov N.F. Cell metabolism of acyclovir phosphonate derivatives and antiherspesvirus activity of their combinations with alpha2-interferon. *Chem Biol Drug Des.* 2007, 69(6), 429–434.
10. Zakirova N.E., Shipitsyn A.V., Jasko M.V., Prokofjeva M.M., Andronova V.L., Galegov G.A., Prassolov V.S., Kochetkov S.N. *Bioorg Med Chem.* 2012, 20(19), 5802–5809.
11. Biancotto A., Brichacek B., Chen S., Fitzgerald W., Lisco A., Vanpouille C., Margolis L., Grivel J.-C. A highly sensitive and dynamic immunofluorescent cytometric bead assay for the detection of HIV-1 p24. *J. Virol. Meth.*, 2009, 157, 98–101.
12. Khandazhinskaya A., Matyugina E., Shirokova E. Anti-HIV therapy with AZT prodrugs: AZT phosphonate derivatives, current state and prospects. *Expert Opin Drug Metab Toxicol.* 2010, 6(6), 701–714.
13. Hayouka Z., Hurevich M., Levin A., Benyamini H., Iosub A., Maes M., Shalev D.E., Loyter A., Gilon C., Friedler A. Cyclic peptide inhibitors of HIV-1 integrase derived from the LEDGF/p75 protein. *Bioorg Med Chem.* 2010, 18(23), 8388–8395.
14. Agapkina J., Zatsepin T., Knyazhanskaya E., Mouscadet J.-F., Gottikh M. Structure-activity relationship studies of HIV-1 integrase oligonucleotide inhibitors. *ACS Med. Chem. Lett.*, 2011, 2, 532–537.
15. Torreilles J., Guerin M.C., Slaoui-Hasnaoui A. Nickel (II) complexes of histidyl-peptides as Fenton-reaction catalysts. *Free Radic Res Commun.* 1990, 11, 159–166
16. Mal T.K., Ikura M., Kay L.E. The ATCUN domain as a probe of intermolecular interactions: application to calmodulin-peptide complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14002–14003.

English

Approaches to Development of the New Generation of Anti-Hiv Drugs *

Sergey N. Kochetkov –

RAS corresponding member, Doctor of chemical science, professor,
Head of Laboratory, Engelhardt Institute of Molecular Biology,
Russian Academy of Sciences, 32 Vavilov st., 119991 Moscow, Russia
e-mail kochet@eimb.ru

Abstract

HIV infection afflicting humanity in the past two decades, has a special place among the most socially significant diseases. Despite the fact that in the last decade a significant progress in the treatment of HIV-infected people has been achieved and more than 25 antivirals targeting viral suppression were created, it is hard to say that AIDS has been defeated. An efficient anti-HIV-1 strategy should include prevention of transmission and/or suppression of both HIV-1 and its copathogens. Therefore the development of microbicides that prevent transmission of HIV-1 and coinfecting viruses, especially from men to women, is now one of the most important goals of HIV research. However until recently, microbicide candidates successfully tested in cell cultures were proved inefficient in vivo. The aim of RFBR-NIH project 12-04-91450-NIZ_a in the framework of collaboration between two NIH and three Russian laboratories, was to create a new effective and low-toxic compounds capable of further serve components microbicides. We have obtained such compounds and performed the first biological tests in human tissue ex vivo that allow to hope to obtain in the near future anti-HIV drugs of new type.

Keywords: human immunodeficiency virus (HIV), AIDS, microbicides, reverse transcriptase, integrase, depot, inhibitor.

References

- Center for Prevention and Control of AIDS and infectious diseases <http://www.medportaldv.ru>.
- Rathbun C.R. in Antiretroviral Therapy for HIV Infection (Ronald A Greenfield, Chief Editor) <http://emedicine.medscape.com/article/1533218-overview>.
- Vanpouille C., Lisco A., Margolis L. Acyclovir: a new use for an old drug. *Curr Opin Infect Dis.* 2009, 22(6), 583–587.
- Grivel J.C., Margolis L. Use of human tissue explants to study human infectious agents. *Nature Protocols.* 2009, 4(2), 256–269
- Vanpouille C., Lisco A., Introini A., Grivel J.C., Munawwar A., Merbah M., Schinazi R.F., Derudas M., McGuigan C., Balzarini J., Margolis L. Exploiting the anti-HIV-1 activity of acyclovir: suppression of primary and drug-resistant HIV isolates and potentiation of the activity by ribavirin. *Antimicrob Agents Chemother.* 2012, 56(5), 2604–2611
- Skoblov Y., Karpenko I., Shirokova E., Popov K., Andronova V., Galegov G., Kukhanova M. Intracellular metabolism and pharmacokinetics of 5'-hydrogenphosphonate of 3'-azido-2',3'-dideoxythymidine, a prodrug of 3'-azido-2',3'-dideoxythymidine. *Antiviral Research.* 2004, 63, 107–113.
- Khandazhinskaya A.L., Jasko M.V., Yanvarev D.V., Shipitsyn A.V., Khalizev V.A., Shram S.I., Skobov Y.S., Shirokova E.A., Kukhanova M.K. 5'-Aminocarbonyl Phosphonates as New Zidovudine Depot Forms: Antiviral Properties, Intracellular Transformations, and Pharmacokinetic Parameters. *Drug Metabolism and Disposition.* 2009, 37(3), 494–501
- Vanpouille C., Khandazhinskaya A., Karpenko I., Zicari S., Barreto-de-Souza V., Frolova S., Margolis L., Kochetkov S. A new antiviral: chimeric AZT-3TC phosphonate efficiently inhibits HIV-1 in human tissues ex vivo. *J. Med. Chem.*, в печати
- Skoblov Y.S., Karpenko I.L., Jasko M.V., Kukhanova M.K., Andronova V.L., Galegov G.A., Sidorov G.V., Myasoedov N.F. Cell metabolism of acyclovir phosphonate derivatives and antiherspesvirus activity of their combinations with alpha2-interferon. *Chem Biol Drug Des.* 2007, 69(6), 429–434.
- Zakirova N.F., Shipitsyn A.V., Jasko M.V., Prokofjeva M.M., Andronova V.L., Galegov G.A., Prassolov V.S., Kochetkov S.N. *Bioorg Med Chem.* 2012, 20(19), 5802–5809.
- Biancotto A., Brichacek B., Chen S., Fitzgerald W., Lisco A., Vanpouille C., Margolis L., Grivel J.-C. A highly sensitive and dynamic immunofluorescent cytometric bead assay for the detection of HIV-1 p24. *J. Virol. Meth.*, 2009, 157, 98–101.
- Khandazhinskaya A, Matyugina E, Shirokova E. Anti-HIV therapy with AZT prodrugs: AZT phosphonate derivatives, current state and prospects. *Expert Opin Drug Metab Toxicol.* 2010, 6(6), 701–714.
- Hayouka Z., Hurevich M., Levin A., Benyamini H., Iosub A., Maes M., Shalev D.E., Loyter A., Gilon C., Friedler A. Cyclic peptide inhibitors of HIV-1 integrase derived from the LEDGF/p75 protein. *Bioorg Med Chem.* 2010, 18(23), 8388–8395.
- Agapkina J., Zatsepin T., Knyazhanskaya E., Mouscadet J.-F., Gottikh M. Structure-activity relationship studies of HIV-1 integrase oligonucleotide inhibitors. *ACS Med. Chem. Lett.*, 2011, 2, 532–537).
- Torreilles J., Guerin M.C., Slaoui-Hasnaoui A. Nickel (II) complexes of histidyl-peptides as Fenton-reaction catalysts. *Free Radic Res Commun.* 1990, 11, 159–166
- Mal T.K., Ikura M., Kay L.E. The ATCUN domain as a probe of intermolecular interactions: application to calmodulin-peptide complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14002–14003.

*

The work was financially supported by RFBR (project 12-04-91450-NIZ_a)

Репарация апуриновых/апиримидиновых сайтов: участие поли(АДФ-рибозо)полимераз 1, 2 и мультифункционального белка УВ-1 *

Пестряков П.Е., Фомина Е.Э., Кутузов М.М., Ходырева С.Н., Курми П., Шрайбер В., Овчинников Л.П., Лаврик О.И.

Апуриновые/апиримидиновые сайты (АП-сайты) являются одними из наиболее часто возникающих повреждений ДНК, обладающих значительной цитотоксичностью и мутагенным потенциалом. В работе представлены результаты исследования роли представителей семейства поли(АДФ-рибозо)полимераз: PARP1 и PARP2, а также мультифункционального белка УВ-1 в процессе репарации АП-сайтов. Описаны представления о механизмах исправления повреждений этого типа. Приведены закономерности взаимодействия PARP1, PARP2 и УВ-1 с поврежденной ДНК и влияние рассматриваемых белков на активность ключевых ферментов эксцизионной репарации оснований.

Ключевые слова: повреждения ДНК, апуриновые/апиримидиновые сайты, АП-сайты, кластерные повреждения ДНК, репарация ДНК, эксцизионная репарация оснований, регуляция путей репарации ДНК.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-04-93107-НЦНИЛ_а, № 14-04-31392_мол_а)

ДНК является основным хранилищем генетической информации в клетке. В то же время ряд факторов, оказывающих негативное влияние на организм человека (повышенный уровень загрязнения окружающей среды, ультрафиолетовое и ионизирующее излучение, ксенобиотики), повреждают структуру ДНК. Далеко не полный перечень процессов, приводящих к нарушениям структуры ДНК, включает в себя окисление, алкилирование, дезаминирование азотистых оснований, образование разрывов и апуриновых/апиримидиновых сайтов (АП-сайтов). Ферментативные системы распознавания и устранения повреждений ДНК, репарации, специализируются на удалении специфических повреждений различной структуры. Один из самых востребованных

путей репарации – эксцизионная репарация оснований (ЭРО), исправляет такие повреждения ДНК, как модифицированные основания, одноцепочечные разрывы, АП-сайты.

АП-сайты являются одними из наиболее легко возникающих повреждений ДНК, которые появляются спонтанно как под действием эндогенных факторов, так и в ходе экзогенного повреждающего воздействия. Количество АП-сайтов, возникающих в ДНК одной клетки в течение дня, может достигать 50000 повреждений. Наличие АП-сайтов приводит к блокирова-



ПЕСТРЯКОВ

Павел Ефимович

кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН.



ФОМИНА

Елизавета Эдуардовна

аспирант, Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН.



КУТУЗОВ

Михаил Михайлович

кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН.



ХОДЫРЕВА

Светлана Николаевна

доцент, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН.



КУРМИ Патрик

профессор, доктор наук, заведующий лабораторией структуры и активности нативных и патологических биомолекул, Национальный институт здоровья и медицинских исследований. Франция.



ШРАЙБЕР Валери

профессор, доктор наук, заведующий группы стабильности генома и биологии опухолей, Институт биотехнологии. Университет Страсбурга. Франция.



ОВЧИННИКОВ

Лев Павлович

академик РАН, доктор биологических наук, руководитель группы регуляции биосинтеза белка Института белка РАН.



ЛАВРИК Ольга Ивановна

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией биоорганической химии ферментов, Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН.

нию систем матричного биосинтеза, связанного с ДНК, таких как репликация и транскрипция, что обуславливает высокую цитотоксичность этого вида повреждений. Более того, являясь химически нестабильными и реакционноспособными, АП-сайты могут приводить к формированию одноцепочечных разрывов в ДНК, ковалентным сшивкам ДНК с белками [1]. Репарация АП-сайтов в большинстве случаев инициируется расщеплением поврежденной цепи ДНК с 5'-стороны от АП-сайта активностью АП-эндонуклеазы 1 (APE1) (рис. 1) [2, 3]. Образующийся при этом 3'-ОН конец расщепленной цепи служит затравкой на последующем этапе репаративного синтеза ДНК, осуществляемого ДНК-полимеразой β (pol β) в случае «короткозаплаточного» пути репарации или ДНК-полимеразами δ, ε (pol δ, ε) или pol β в случае «длиннозаплаточного» пути [3]. Образующийся в первом случае дезоксирибозофосфатный фрагмент выщепляется dRP-лиазной активностью pol β, а для удаления получившегося в случае синтеза с вытеснением цепи («длиннозаплаточный» путь) флэпа, требуется активность флэп-эндонуклеазы 1 (FEN-1). Завершает процесс ЭРО стадия лигирования ДНК, в ходе которой разрыв в цепи «зашивается» ферментом ДНК-лигазой I (Lig I) или комплексом ДНК-лигаза IIIα/XRCC1 (Lig IIIα/XRCC1). Рассмотренный путь реализуется в 90% случаев репарации АП-сайтов. В большинстве остальных ситуаций в клетке используется «дополнительный» путь инициации репарации, когда расщепление поврежденной ДНК происходит с 3'-стороны от АП-сайта под действием АП-лиазной активности бифункциональных ДНК-гликозилаз (например, NEIL1 или NEIL2) (рис. 2). Этот путь дополнительно включает в себя стадию удаления ненасыщенного фосфоальдегидного остатка или фосфата с 3'-конца бреши с помощью APE1 и полинуклеотидкиназы/фосфатазы PNKP1, соответственно [3].

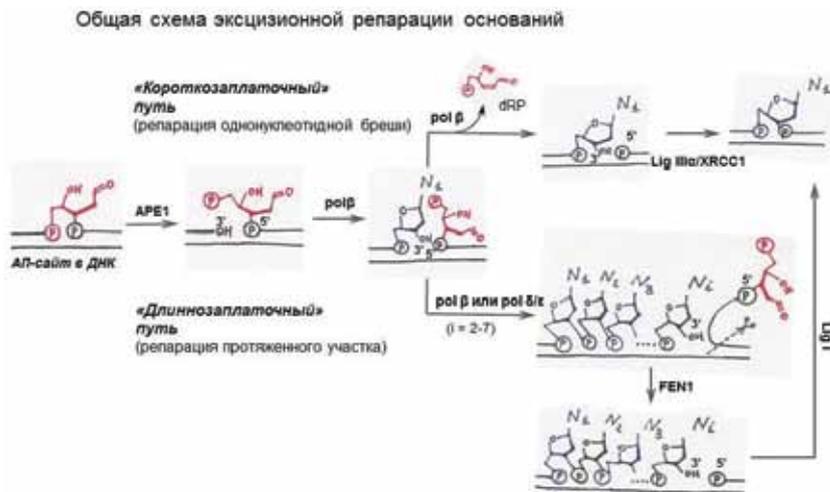


Рис.1. Схема, описывающая механизм эксцизионной репарации оснований. Указаны ключевые ферменты, участвующие в процессе репарации. Двухцепочечный участок ДНК схематично показан двумя параллельными линиями. Повреждение ДНК – апуриновый/апириμιдиновый сайт (АП-сайт), и его метаболиты изображены красным цветом. Представлена альдегидная таутомерная форма АП-сайта, преобладающая в физиологических условиях. Синим цветом показаны нуклеотиды, встраиваемые ДНК-полимеразой во время репаративного синтеза. Р – фосфат, dRP – дезоксирибозофосфатная группа, Ni – гетероциклическое основание

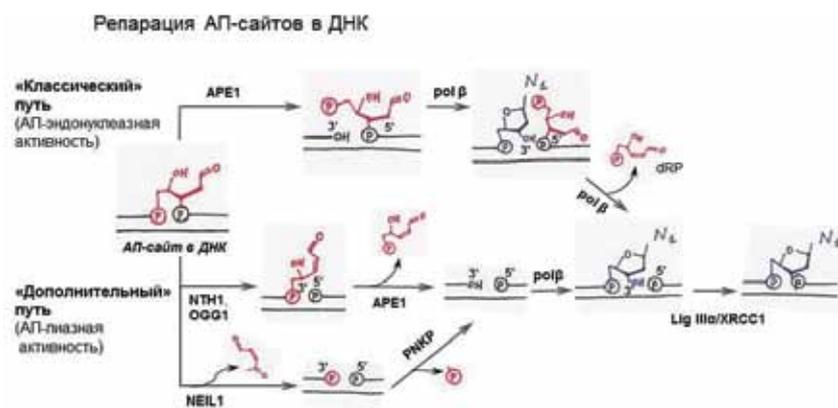


Рис.2. «Классический» и «дополнительный» пути репарации АП-сайтов в ДНК. Указаны ключевые ферменты, участвующие в процессе репарации АП-сайтов по «короткозаплаточному» пути. Двухцепочечный участок ДНК схематично показан двумя параллельными линиями. Повреждение ДНК – апуриновый/апириμιдиновый сайт (АП-сайт), и его метаболиты изображены красным цветом. Представлена альдегидная таутомерная форма АП-сайта, преобладающая в физиологических условиях. Синим цветом показан нуклеотид, встраиваемый ДНК-полимеразой во время репаративного синтеза. Р – фосфат, dRP – дезоксирибозофосфатная группа, Ni – гетероциклическое основание

В ДНК АП-сайты могут возникать как поодиночке, так и в составе кластерных повреждений, представляющих совокупность окисленных оснований, апуриновых сайтов и разрывов в одной или обеих цепях. В этом случае повреждения располагаются в пределах одного или двух витков спирали ДНК. Кластерные повреждения зачастую возникают под действием ионизирующей радиации и лекарственных препаратов-радиомиметиков [4]. Считается, что в отличие от одиночных, кластерные повреждения или «локальные множественные поврежденные сайты» обладают высокой резистентностью к репарации [5]. Скорость репарации отдельных повреж-

для этого фермента субстрате, содержащем АП-сайт в сочетании с некомплементарной парой оснований. Учитывая взаимодействие С-концевого домена YB-1 с APE1, эффект стимуляции может быть обусловлен белок-белковыми взаимодействиями YB-1, который привлекает APE1 на поврежденный ДНК-субстрат. Это наблюдение находится в полном соответствии с результатами проведенного кинетического анализа, указывающего на неизменность значения константы скорости каталитического расщепления АП-сайта ферментом APE1 на фоне уменьшения константы Михаэлиса при проведении реакции в присутствии YB-1. По мере роста концентрации YB-1 больший вклад в наблюдаемые эффекты начинает вносить конкуренция за субстрат между YB-1 и APE1, что приводит к ингибированию активности APE1. Присутствие YB-1 в реакционной смеси приводит к стимуляции АП-лиазной активности фермента NEIL1 на ДНК-структурах, содержащих кластерные повреждения. В отличие от «классического» пути, катализируемого APE1, ингибирующего эффекта белка YB-1 в высоких концентрациях на активность NEIL1 не наблюдалось.

Работы по изучению роли YB-1 в репарации АП-сайтов, находящихся в составе кластерных повреждений, были продолжены на модельной системе «классического» пути ЭРО, реконструированной из очищенных белков и ДНК, содержащей кластерное повреждение. Как и следовало ожидать, в такой системе инициация репарации модельной ДНК с АП-сайтом и остатком 5-формилуридина в +1 положении противоположной цепи, происходит более эффективно в присутствии YB-1. В этой же системе было

показано, что YB-1 обладает способностью модулировать активность еще одного ключевого компонента системы ЭРО – ДНК-полимеразы β. Заметного влияния YB-1 на эффективность встраивания одного нуклеотида по «короткозаплаточному» пути ЭРО не было отмечено, однако белок ингибирует синтез ДНК, катализируемый ДНК-полимеразой β по «длиннозаплаточному» пути, а также ингибирует dRP-лиазную активность фермента.

Как уже отмечалось выше, особое внимание исследователей привлекают механизмы регуляции эксцизионной репарации в «функционально активной» форме ДНК – в местах расплетания ее двойной спирали. Можно предположить, что задача уберечь ДНК от двухцепочечных разрывов частично обеспечивается довольно низкой каталитической активностью на одноцепочечных субстратах основного фермента, расщепляющего АП-сайты в клетке – APE1 [16]. Тем не менее, APE1, NEIL1 и Tdp1 способны к расщеплению АП-сайтов, расположенных в олигонуклеотидах, моделирующих одноцепочечные фрагменты ДНК (как одноцепочечные олигонуклеотиды, так и ДНК, содержащие локальные области некомплементарности, так называемые «пузыри») [17]. Было показано, что YB-1 способен ингибировать расщепление АП-сайтов в одноцепочечных фрагментах ДНК этими ферментами, при этом размер некомплементарного участка, как и положение в нем АП-сайта, не имеют решающего значения [17]. Наблюдаемый эффект может играть важную роль в клеточной регуляции репарации. В том случае, когда клетка подвергается интенсивному воздействию ДНК-повреждающих агентов, в ДНК возникает большее количество АП-сайтов, чем в норме. При этом АП-сайты, образовавшиеся в тех участках, где двойная спираль ДНК не расплетена, требуют немедленной репарации, а расщепление АП-сайтов в одноцепочечных фрагментах ДНК является потенциально опасным. Как было от-

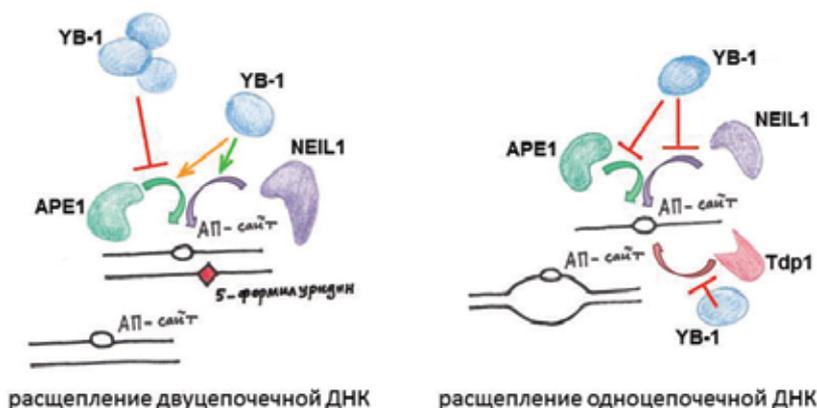


Рис. 3. Влияние белка YB-1 на процесс репарации АП-сайта, находящегося в двуцепочечном или одноцепочечном участке ДНК. Схематично показаны ДНК-структуры, моделирующие поврежденную ДНК: двуцепочечная ДНК, кластерное повреждение, одноцепочечная ДНК и ДНК, содержащая участок неспаренных оснований. АП-сайт в структуре ДНК изображен овалом, поврежденное основание – красным ромбом. Фигурными стрелками показана активность ферментов, участвующих в расщеплении той или иной поврежденной ДНК-структуры. Количество схематически изображенных молекул YB-1 соответствует низкой (1 молекула) либо высокой (3 молекулы) концентрации этого белка. Стрелками обозначено стимулирующее действие YB-1, T-образными стрелками – ингибирующее действие этого белка на активность соответствующего фермента

Литература

- Lindahl T.**
Instability and decay of the primary structure of DNA // Nature. – 1993. – V. 362, № 6422. – P. 709–715.
- New players in recognition of intact and cleaved AP sites: Implication in DNA repair in mammalian cells / Khodyreva S.N., Lavrik O.I.; Selected Topics in DNA repair; Ed. C.C. Chen. – INTECH, Croatia: 2011. – P. 305–330.
- Dianov G.L., Allinson S.L.**
DNA Base Damage Recognition and Processing // Genome Dyn. Stab. – 2007. – V. 1. – P. 287–314.
- Sung J.S., Dimple B.**
Roles of base excision repair subpathways in correcting oxidized abasic sites in DNA // FEBS J. – 2006. – V. 273, № 8. – P. 1620–1629.
- Gulston M., de Lara C., Jenner T., Davis E., O'Neill P.**
Processing of clustered DNA damage generates additional double-strand breaks in mammalian cells post-irradiation // Nucleic Acids Res. – 2004. – V. 32, № 4. – P. 1602–1609.
- Yang N., Galick H., Wallace S.S.**
Attempted base excision repair of ionizing radiation damage in human lymphoblastoid cells produces lethal and mutagenic double strand breaks // DNA Repair (Amst). – 2004. – V. 3, № 10. – P. 1323–1334.
- Jackson S.P.**
Detecting, signalling and repairing DNA double-strand breaks // Biochem. Soc. Trans. – 2001. – V. 29 – P. 655–661.
- Суханова М.В., Лаврик О.И., Ходырева С.Н.**
Поли(ADP-рибозо)полимераза 1 – регулятор белково-нуклеиновых взаимодействий, возникающих при генотоксическом воздействии // Молекулярная биология. – 2004. – Т. 38, № 5. – P. 834–847.
- De Vos M., Schreiber V., Dantzer F.**
The diverse roles and clinical relevance of PARPs in DNA damage repair: current state of the art // Biochem. Pharmacol. – 2012. – V. 84, № 2. – P. 137–146.
- Khodyreva S.N., Prasad R., Ilina E.S., Sukhanova M.V., Kutuzov M.M., Liu Y., Hou E.W., Wilson S.H., Lavrik O.I.**
Apurinic/aprimidinic (AP) site recognition by the 5'-dRP/AP lyase in poly(ADP-ribose) polymerase-1 (PARP-1) // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2010. – V. 107, № 51. – P. 22090–22095.
- Kutuzov M.M., Khodyreva S.N., Amé J.C., Ilina E.S., Sukhanova M.V., Schreiber V., Lavrik O.I.**
Interaction of PARP-2 with DNA structures mimicking DNA repair intermediates and consequences on activity of base excision repair proteins // Biochimie. – 2013. – V. 95, № 6. – P. 1208–1215.
- Кутузов М.М., Ильина Е.С., Суханова М.В., Пышина И.А., Пышный Д.В., Лаврик О.И., Ходырева С.Н.**
Взаимодействие поли(ADP-рибозо)полимеразы-1 с апуриновыми/апиримидиновыми сайтами в составе кластерных поврежденных ДНК // Биохимия. – 2011. – Т. 76, № 1. – С. 176–187
- Елисеева И.А., Ким Е.Р., Гурьянов С.Г., Овчинников Л.П., Лябин Д.И.**
Y-бокс-связывающий белок 1 (YB-1) и его функции // Успехи биологической химии. – 2011. – Т. 51. – С. 65–132.
- Pestryakov P., Zharkov D.O., Grin I., Fomina E.E., Kim E.R., Hamon L., Eliseeva I.A., Petruseva I.O., Curmi P.A., Ovchinnikov L.P., Lavrik O.I.**
Effect of the multifunctional proteins RPA, YB-1, and XPC repair factor on AP site cleavage by DNA glycosylase NEIL1 // J. Mol. Recog. – 2012. – V. 25, № 4. – P. 224–233.
- Lebedeva N.A., Rechkunova N.I., El-Khamisy S.F., Lavrik O.I.**
Tyrosyl-DNA phosphodiesterase 1 initiates repair of apurinic/aprimidinic sites // Biochimie. – 2012. – V. 94. – P. 1749–1753.
- Pestryakov P.E., Khodyreva S.N., Curmi P.A., Ovchinnikov L.P., Lavrik O.I.**
Effect of multifunctional protein YB-1 on the AP site cleavage by AP endonuclease 1 and tyrosyl phosphodiesterase 1 // Biopolymers and Cell. – 2012. – V. 28, № 4. – P. 317–321.
- Fomina E.E., Pestryakov P.E., Zharkov D.O., Curmi P.A., Kretov D., Ovchinnikov L.P., Lavrik O.I.**
Inhibition of abasic site cleavage in single-stranded DNA by multifunctional protein YB-1 (unpublished).

English

Apurinic/Apyrimidinic Site Repair: Involvement of Poly (ADP-Ribose) Polymerases 1, 2 and Multifunctional Protein YB-1*

Pavel E. Pestryakov –

PhD, scientific researcher, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, SB RAS, Novosibirsk, pr. ak. Lavrentieva, 8, Novosibirsk, 630090, Russia
e-mail: motley@niboch.nsc.ru

Elizaveta E. Fomina –

PhD student, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, SB RAS, Novosibirsk, pr. ak. Lavrentieva, 8, Novosibirsk, 630090, Russia
e-mail: lisenok.istreb@gmail.com

Mikhail M. Kutuzov –

PhD, scientific researcher, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, SB RAS, Novosibirsk, pr. ak. Lavrentieva, 8, Novosibirsk, 630090, Russia
e-mail: kutuzov.mm@mail.ru

Svetlana N. Khodyreva –

assistant professor, Doctor of biological science, leading researcher, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, SB RAS, Novosibirsk, pr. ak. Lavrentieva, 8, Novosibirsk, 630090, Russia
e-mail: svetakh@niboch.nsc.ru

Curmi Patrick –

professor, PhD, Head of Laboratoire Structure-Activité des Biomolécules Normales et Pathologiques, Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (INSERM), UMR829; Université Evry-Val d'Essonne, Evry, France
e-mail: pcurmi@univ-evry.fr

Valerie Schreiber –

professor, PhD, Head of Integrite du genome et biologie tumorale, Centre de Nationale de la Recherche Scientifique/Université de Strasbourg, Institut de Recherche de l'École de Biotechnologie de Strasbourg, BP10413, 67412, France
e-mail: valerie.schreiber@unistra.fr

Lev P. Ovchinnikov –

academician RAS, Doctor of biological science, Head of the group of protein biosynthesis regulation, Institute of protein research, RAS, ul. Institutskaya, 4, Pushchino, Moscow region, 142290, Russia
e-mail: ovchinn@vega.protres.ru

Olga I. Lavrik –

RAS corresponding member, Doctor of chemical science, professor, Head of Laboratory of Bioorganic Chemistry of Enzymes, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, SB RAS, Novosibirsk, pr. ak. Lavrentieva, 8, Novosibirsk, 630090, Russia
e-mail: lavrik@niboch.nsc.ru

* The work was financially supported by RFBR (project № 13-04-93107-NTSNIL_a, № 14-04-31392_mol_a).

Новые слоистые бескислородные железосодержащие сверхпроводники и их аналоги: управление физическими свойствами путем изо- и гетеровалентного замещения *

Вюрмель С., Лебедев О., Морозов И.В., Болталин А.И., Шевельков А.В.

Открытие новых высокотемпературных сверхпроводников на основе слоистых пниктидов и халькогенидов железа (Fe-СП) является одним из важнейших достижений в области физики и химии твердого тела начала XXI в. В ходе выполнения международного проекта ERANET проведено исследование представителей бескислородных семейств этих сверхпроводников – ферроарсенидов и ферроселенидов щелочных металлов $A\text{FeAs}$ ($A=\text{Li}, \text{Na}$), $K\text{Fe}_2\text{As}_2$ и $A_x\text{Fe}_{(2-y)}\text{Se}_2$ ($A=\text{K}, \text{Rb}$). Получен ряд продуктов замещения в катионных подрешетках щелочного металла ($K \rightarrow \text{Na}$) и железа ($\text{Fe} \rightarrow 3d$ и $4d$ элементы), причем, образцы $(\text{Na}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$, $(\text{Na}, \text{K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, $\text{K}(\text{Fe}, \text{TM})_2\text{As}_2$ и $\text{Na}(\text{Fe}, \text{TM})\text{As}$ ($\text{TM}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Rh}$ и Ru) синтезированы впервые. Все соединения получены в виде монокристаллов, что позволило провести всестороннее исследование их структурных особенностей и физических свойств, в том числе, и с использованием таких методов, как внутренняя андреевская спектроскопия и фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES). Необычное сочетание магнитных свойств и сверхпроводимости, характерное для Fe-СП, впервые изучено методом мессбауэровской спектроскопии на примере NaFeAs . Показано, что такое поведение объясняется фазовым расслоением на сверхпроводящие (СП) и магнитоупорядоченные домены. Сочетание СП свойств и антиферромагнетизма, характерное для ферроселенидов щелочных металлов, также связано с их многофазной природой. Впервые проведенное исследование микроструктуры образцов $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ методами электронной микроскопии высокого разрешения позволило выявить несколько новых вариантов сверхструктурного упорядочения вакансий в катионных подрешетках и установить структурные особенности СП образца. Показано, что однотипное замещение оказывает различное влияние на кристаллическое строение и СП свойства изученных соединений. Так, замещение железа в слое проводимости на d-элементы, располагающиеся в 9 и 10 группах периодической таблицы Менделеева ($\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ni}, \text{Pd}$), приводит к возрастанию T_c в случае $\text{Na}(\text{FeTM})\text{As}$ с достижением максимума при уровне допирования $x \approx 0,025$, в то время как СП свойства образцов $\text{K}(\text{Fe}, \text{TM})_2\text{As}_2$ при таком замещении быстро исчезают, что, по-видимому, объясняется различной природой сверхпроводящей щели в этих соединениях. Замещение в слой зарядового резервуара ферроарсенида калия $(\text{Na}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ приводит к закономерному сближению слоев и постепенному понижению T_c , тогда как аналогичное замещение в ферроселениде $(\text{Na}, \text{K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ практически не влияет на T_c и параметры кристаллической ячейки.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники на основе слоистых пниктидов и халькогенидов железа, двухщелевые сверхпроводники, замещение в катионной и анионной подрешетке, синтез монокристаллов, сверхструктурное упорядочение, магнитные и транспортные свойства, удельная теплоемкость, электронная микроскопия высокого разрешения, Андреевская спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия.

*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-91674-ЭРА_a)

Только что завершился международный междисциплинарный научный проект, два года назад получивший финансирование в рамках программы

"ERA.Net RUS" (ЭРА_a – Конкурс многосторонних исследовательских проектов) под названием «Новые слоистые бескислородные железосодержащие сверхпроводники и их аналоги: управление физическими свойствами путем изо- и гетеровалентного замещения» (английское название "New Layered Intermetallic



**ВЮРМЕЛЬ
Сабина**

доктор физико-математических наук, координатор проектов. Институт физики твердого тела имени Лейбница. Дрезден. Германия



**ЛЕБЕДЕВ
Олег**

доктор физико-математических наук, директор по исследованиям Лаборатории кристаллографии и наук о материалах. Франция.



**МОРОЗОВ
Игорь Викторович**

доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник.



**БОЛТАЛИН
Александр Иванович**

кандидат химических наук, доцент. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова.



**ШЕВЕЛЬКОВ
Андрей Владимирович**

доктор химических наук, профессор. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова.

Iron-based Superconductors and Related Compounds: Controlling Physical Properties by Using Iso- and Heterovalent Substitutions)".

Этот проект объединил усилия специалистов в области структурного анализа и электронной микроскопии высокого разрешения (CNRS, Saen, Франция), физиков (Институт физики твердого тела им. Лейбница, Дрезден, Германия) и российских химиков (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия), направленные на синтез и всестороннее исследование новых сверхпроводников – слоистых пниктидов и халькогенидов железа. Российская команда состояла из девяти участников: двух аспирантов и семерых сотрудников химического факультета МГУ (включая двух докторов химических наук), средний возраст команды составил 37 лет, пятеро не достигли возраста 35 лет. Можно констатировать, что коллектив подобрался достаточно молодой, все участники активно занимаются преподавательской деятельностью и выполняют научную работу в области направленного неорганического синтеза и структурного дизайна неорганических веществ с функциональными свойствами.

Чем же привлекательны новые железосодержащие сверхпроводники, послужившие объектами исследования в данном проекте? Как образно сказано в работе [1] «Железный век» высокотемпературной сверхпроводимости, потеснивший «Медную эру», стартовал в начале 2008 г., когда появилась публикация японских исследователей о переходе слоистого соединения $\text{La}[\text{O}_{0,89}\text{F}_{0,11}]\text{FeAs}$ (теперь его относят к семейству 1111) в сверхпроводящее (СП) состояние при температуре T_c около 26 К [2]. Это сообщение вызвало громадный интерес, так как сверхпроводимость при достаточно высокой T_c была найдена в новом классе слоистых веществ, в которых за СП свойства отвечают магнитные атомы железа.

Надо сказать, что благодаря развитию информационных ресурсов

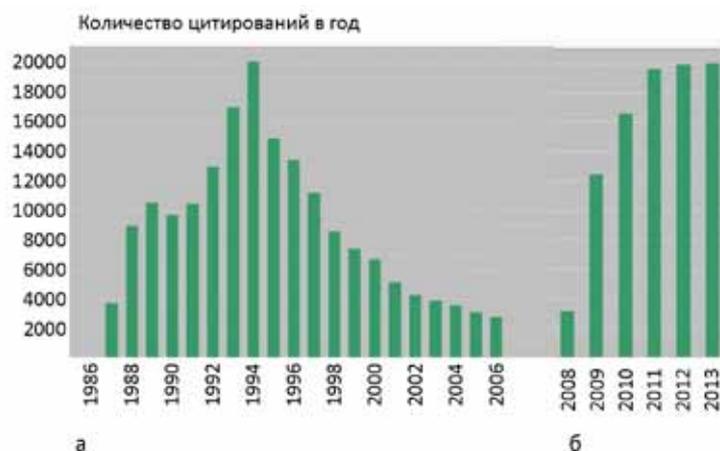


Рис. 1. Сопоставление динамики цитирования статей по медьсодержащим (а) и железосодержащим (б) сверхпроводникам, начиная с года их открытия (по данным Web of Science). Графики динамики цитирования (citation report) построены по поисковым запросам а) TOPIC: (superconduct*) AND TOPIC: (copper OR Cu) AND YEAR PUBLISHED: (1986-1993) б) TOPIC: (superconduct*) AND TOPIC: (iron OR Fe) AND YEAR PUBLISHED: (2008-2013)

в интернете и, не в последнюю очередь, существованию общедоступного сервера электронных препринтов arXiv.org [3], информация о достижениях в области синтеза и исследования новых железосодержащих сверхпроводников (Fe-СП) распространялась существенно быстрее, чем в первые годы открытия ВТСП материалов на основе меди. Об этом свидетельствует сравнение графиков годового цитирования статей, в аннотации которых упоминаются медь- или железосодержащие сверхпроводники (рис. 1). Это способствовало быстрому вовлечению в экспериментальную и теоретическую работу большого количества исследователей, что принесло свои плоды. Так, в том же 2008 г. были получены новые представители семейства 1111 с максимальным значением $T_c=56$ К, а также открыто несколько новых СП семейств, а именно, семейства 11, 111 и 122, в состав которых кислород не входит (рис. 2). По прошествии пяти лет интенсивных исследований, проводимых сотнями научно-исследовательских коллективов на всех континентах (за исключением, пожалуй, Антарктиды), становится очевидным, что открытие Fe-СП можно отнести к одному из самых значительных событий в химии и физике твердого тела первого десятилетия XXI в. [1].

Кратко рассмотрим строение новых высокотемпературных сверхпроводников. Несмотря на разнообразие химического состава, все известные сверхпроводники на основе пниктидов и халькогенидов железа обладают структурным сходством, состоящим в наличии проводящих слоев $[\text{FeX}]$ ($X=\text{As}, \text{Se}$ или другой пниктоген или халькоген), располагающихся перпендикулярно оси c тетрагональной элементарной ячейки. Эти слои $[\text{FeX}]$ образованы плоской квадратной сеткой из атомов железа, над и под которой в шахматном порядке располагаются атомы X , координируя сразу по 4 атома железа и обеспечивая каждому из них тетраэдрическое

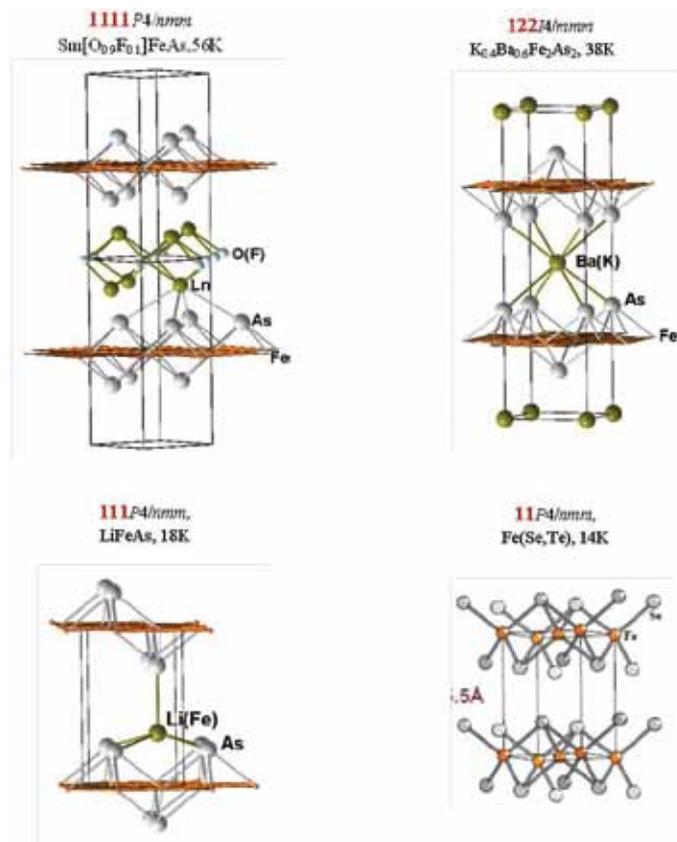


Рис. 2. Схема кристаллического строения представителей четырех основных семейств слоистых железосодержащих сверхпроводников. Рядом с названиями семейств указаны символ пространственной группы и максимальная температура перехода в СП состояние, достигнутая при обычном давлении и оптимальном допировании для конкретных представителей. Для FeSe (семейство 11) атомы Fe показаны оранжевыми шарами, на остальных рисунках размещению атомов Fe соответствуют оранжевые плоскости.

окружение. Тетраэдры $[FeX_4]$ объединяются в слой $[FeX]$ за счет общих ребер, однако, помимо прочных связей Fe-X в слоях образуются и связи Fe-Fe длиной 2,7–2,8 Å. Взаимодействия между атомами железа в проводящих слоях $[FeX]$ играют ключевую роль в проявляемых свойствах, в частности, объясняют проводимость металлического типа при температурах выше T_c , склонность к антиферромагнитному упорядочению и, собственно, сверхпроводящие свойства.

Слои $[FeX]$ разделены между собой так называемыми слоями зарядового резервуара, природа которых может существенно различаться, что и приводит к большому разнообразию этих сверхпроводников. Так, в случае семейства 111 состава $AFeAs$ слой зарядового резервуара состоит из атомов щелочного металла ($A=Li, Na$), в семействе 122 состава AFe_2As_2 между слоями $[FeAs]$ размещаются атомы щелочноземельного элемента или европия ($AE=Ca, Sr, Ba, Eu$), а в семействе 1111 ($LnOFeAs$) слои проводимости разделены флюоритоподобными слоями $[LnO]$, где $Ln=La-Gd$ (рис. 2). Только в семействе 11 на основе тетрагональной модификации селенида железа $Fe_{1+\delta}Se$ слои $[FeSe]$ располагаются непосредственно один над другим со смещением на половину диагонали $[110]$, и все же, между слоями размещается незна-

чительное количество ($\delta \approx 0,02$) атомов железа. Помимо указанных семейств, известно значительное количество Fe-СП со слоями зарядового резервуара другого состава, причем, их перечень ежегодно пополняется. Приведем лишь несколько примеров: $(Ca_3Al_2O_5)(Fe_2As_2)$ ($T_c=30,2$ К, семейство 32225), $(Ca_6(Sc,Ti)_5O_{14})(Fe_2As_2)$ (42 К, семейство 652214), $(Sr_2VO_3)(FeAs)$ ($T_c=37,2$ К, семейство 21113), $(Ca_{10}Pt_4As_8)(Fe_2As_2)_5$ ($T_c=26$ К, семейство 10–4–8), $(Ba_2)(Ti_2OAs_2)(Fe_2As_2)$ ($T_c=21$ К, семейство 22241) [4]. Особо следует отметить открытие в конце 2010 г. ферроселенидов щелочных металлов состава $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A=K, Rb, Cs, Tl, T_c$ около 30 К) [5, 6], так как представители данного семейства отличаются наличием вакансий в катионных подрешетках, а также фазовым разделением на микро- и наноуровне. В 2012 г. был разработан весьма перспективный подход «мягкой химии», позволяющий интеркалировать в межслоевое пространство селенида железа щелочные и щелочноземельные металлы совместно с молекулами растворителя. Необычные продукты интеркаляции, например, $A_xFe_2Se_2(NH_3)_y$ ($A=Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Eu$ and Yb) [7], $Lix(C_5H_5N)_yFe_{2-z}Se_2$ [8] демонстрируют T_c до 45 К.

Важная особенность рассматриваемых соединений состоит в том, что для перехода в СП состояние особое значение играет допирование слоя проводимости электронами или дырками. Действительно, в подавляющем большинстве недопированных Fe-СП (так называемых «parent compounds») формальная степень окисления железа равна двум, и они, как правило, не проявляют СП свойств, а при охлаждении претерпевают структурный переход и переход в магнитоупорядоченное состояние с модулированной магнитной структурой типа волн спиновой плотности (SDW), имеющее антиферромагнитный характер [9]. Допирование слоя проводимости достигается за счет частичного гетеровалентного замещения в слое зарядового резервуара (например,

замещением атомов О на F в семействе 1111, или AE на A в семействе 122) или путем непосредственного замещения атомов железа на атомы d-элементов соседних групп, стоящих в периодической таблице Менделеева правее железа (например, Fe→Co, Fe→Ni) [10]. Как правило, достаточно лишь небольшого изменения уровня допирования, чтобы состояние SDW исчезло и появилась сверхпроводимость. Более того, для некоторых составов сверхпроводимость и магнитное упорядочение могут одновременно наблюдаться в одном и том же образце. Другим способом «включения» сверхпроводимости в Fe-СП является воздействие гидростатического давления или действие химического давления, состоящего в изовалентном замещении, которое приводит к определенному искажению структуры. Примером такого замещения служит частичная замена мышьяка на фосфор в семействе 122 [11].

Говоря о перспективах применения Fe-СП, следует отметить, что возможность выращивания относительно крупных монокристаллов, высокие критические токи и хорошая проводимость в несверхпроводящем состоянии делают такие сверхпроводники перспективными для практического использования [12, 13], несмотря на то, что «азотный барьер» пока что так и не был преодолен (недавнее сообщение свидетельствует о получении монослоя FeSe с T_c около 70 К [14]).

Таким образом, пятилетний опыт изучения Fe-содержащих СП показывает, что данный тип СП характеризуется неисчерпаемым разнообразием составов, строения и проявляемых сочетаний физических свойств, что делает эти объекты привлекательными и для химиков, и для физиков. Поскольку в нашей статье мы не можем более подробно останавливаться на описании свойств Fe-СП, приводим далеко не полный список статей и обзоров, позволяющих более глубоко ознакомиться с кристаллическим и

электронным строением этих соединений, их физическими свойствами [4, 9, 15–17] и существующими на сегодняшний день теоретическими моделями [18–20].

При формулировке цели и задач настоящего проекта нас особенно привлекала кристаллохимическая «толерантность» этих соединений к изо- и гетеровалентному замещению как в проводящем слое, так и в слое зарядового резервуара, поскольку с помощью такого замещения удастся изменять в широких пределах кристаллическую, электронную и магнитную структуру этих соединений, добиваясь тем самым оптимального сочетания многих физических свойств. Таким образом, фундаментальную научную проблему, на решение которой был направлен проект, мы сформулировали как «установление механизма сверхпроводящего состояния в новых железосодержащих высокотемпературных сверхпроводниках», а конкретная фундаментальная задача состояла в том, чтобы используя изо- и гетеровалентное замещение как инструмент для установления взаимосвязи между составом, строением и свойствами слоистых бескислородных пниктидов и халькогенидов железа, научиться управлять физическими свойствами этих новых сверхпроводников.

Из всего многообразия известных на сегодняшний день Fe-СП мы остановили свой выбор на бескислородных представителях семейств 11, 111 и 122, так как по сравнению с кислородсодержащими семействами их относительно легко синтезировать в виде пластинчатых монокристаллов с максимальными размерами порядка 0,5–1 см, что позволяет проводить разнообразные физические измерения. Кроме того, в этих соединениях можно реализовать разнообразные варианты изо- и гетеровалентного замещения как в катионной, так и в анионной подрешетке, при этом даже небольшие изменения состава могут приводить к существенным изменениям физических свойств, в том числе, и сверхпроводящих.

Между участниками проекта работа распределилась следующим образом. На Химическом факультете МГУ проводились эксперименты по получению новых слоистых железосодержащих сверхпроводников (Fe-СП), а также новых представителей 111 и 122 – семейств путем изо- и гетеровалентного замещения в катионной и анионной подрешетках веществ-родоначальников (parent compounds). Как правило, вещества получали в поликристаллическом виде, их индивидуальность и чистоту характеризовали методами рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа, в ряде случаев было проведено исследование методом мессбауэровской спектроскопии, для некоторых образцов на Физическом факультете проводились измерения магнитной восприимчивости, удельного сопротивления, а также выполнено

исследование методами спектроскопии многократных андреевских отражений (MARE) и внутренней андреевской спектроскопии (IMARE).

Задачей исследовательской группы научно-исследовательского центра CRISMAT (Саен, Франция) было изучение микроструктуры полученных соединений сочетанием рентгеновской дифракции, электронной дифракции (ED) и электронной микроскопии высокого разрешения (HREM). Главные усилия французских коллег были сосредоточены на изучении сложных по своей микроструктуре представителей семейства ферроселенидов рубидия и калия.

Перед командой Института физики твердого тела им. Лейбница (IFW, Дрезден, Германия) стояло две задачи: синтез монокристаллов исследуемых веществ высокого качества (в этой работе принимали участие и российские коллеги, посещавшие с рабочими визитами IFW), а также всестороннее исследование физических свойств полученных образцов (магнитных, транспортных, измерение удельной теплоемкости, в ряде случаев использовался также метод ARPES).

Следует отметить, что экспериментальная работа осложнялась неустойчивостью ряда ферроарсенидов и ферроселенидов на воздухе, а также способностью реакционных смесей, содержащих щелочные металлы, разрушать кварцевое стекло. Поэтому для успешного синтеза было необходимо тщательно изолировать реакционные смеси и продукты синтеза от кислорода и влаги воздуха, что достигалось при работе в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

Для предотвращения контакта со стенками кварцевой ампулы реакционные смеси, содержащие щелочные металлы, герметично заваривали в ниобиевые контейнеры, а при получении ферроселенидов использовали двойные кварцевые ампулы. Для получения поликристаллических образцов в работе был применен оригинальный метод, разработанный участниками проекта [21]. Данный метод позволяет синтезировать в одной кварцевой ампуле сразу несколько поликристаллических образцов, что значительно ускорило работы по приготовлению составов с различными уровнями замещения. Остановимся теперь на полученных результатах.

NaFeAs: изо- и гетеровалентное замещение в катионной подрешетке [24]

Из всех изученных соединений, пожалуй, самым удобным объектом для исследования влияния замещения на структурные и СП свойства оказался ферроарсенид натрия NaFeAs. По своему поведению он напоминает неоптимально допированное вещество-родоначальник. Так, при охлаждении NaFeAs претерпевает структурный переход ($T_S \approx 55$ K), а затем переходит в магнитное состояние типа SDW ($T_N \approx 46$ K), и лишь при температуре около 10 K частично переходит в состояние сверхпроводимости, в котором объемная доля сверхпроводящей фракции составляет около 10%. К моменту начала нашей работы уже появились публикации о возможности частичного замещения железа в NaFeAs на кобальт и никель. В нашем исследовании мы существенно расширили список заместителей. Были получены серии поликристаллических и монокристаллических образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ (TM=Co, Ni, Mn, Cr, Rh, Ru), установлены границы замещения (до ~20 - 30 ат. % для 3d- и до ~ 5-8 ат. % для 4d-элементов) и проведено систематическое исследование влияния замещения на структурные осо-

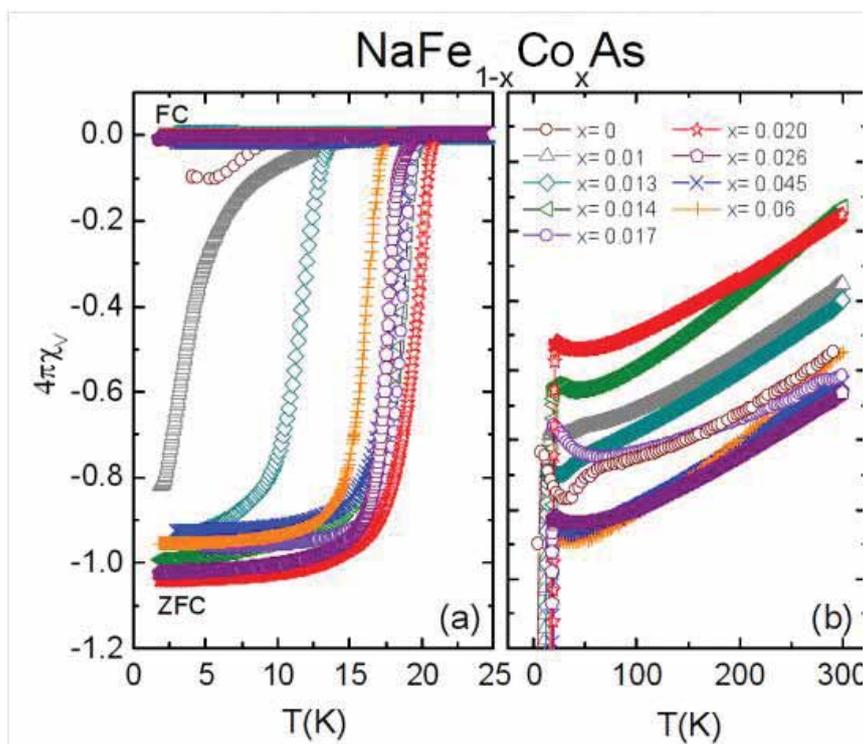


Рис. 3. Кривые магнитной восприимчивости образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, а) магнитное поле $H = 20$ Э, $H//ab$, охлаждение в режимах ZFC и FC. б) $H = 1$ Тл, $H//ab$, охлаждение в режиме ZFC.

бенности и сверхпроводящие свойства этих соединений.

На рис. 3 приведены кривые магнитной восприимчивости для образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ с различной степенью замещения x . Можно видеть, что оптимальная степень замещения составляет около 2%, что соответствует добавлению в слой проводимости [FeAs] 0,02 электронов в расчете на один атом железа. На основании температурных зависимостей магнитной восприимчивости, удельного сопротивления и теплоемкости, полученных для монокристаллических образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ ($\text{TM}=\text{Co}, \text{Rh}$), были построены фазовые диаграммы «температура-свойство». Следует отметить, что диаграмма для $\text{TM}=\text{Rh}$ построена впервые, а для $\text{TM}=\text{Co}$ (рис. 4) хорошо соответствует литературным данным. Очевидное сходство обеих диаграмм объясняется тем, что каждый атом кобальта или его 4d-аналога родия пополняет зону проводимости железа одним избыточным электроном. Можно видеть, что такое электронное допирование приводит к быстрому подавлению фазового и структурного переходов, в то время как T_c увеличивается, достигая максимального значения $T_c \sim 22$ К, одинакового для обоих допантов, при уровне допирования $x \approx 0,02 \div 0,025$. Фазовые диаграммы аналогичного вида с куполообразной областью существования СП ранее были построены для производных семейства 122 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{TM}_x)_2\text{As}_2$, причем, как и в нашем случае, диаграммы для $\text{TM}=\text{Co}$ и Rh практически совпадают, однако оптимальный уровень допирования гораздо выше ($x \approx 0,06$) [10].

Интересно отметить, что частичное замещение железа на атомы элементов $\text{TM}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}$, стоящих правее в Периодической таблице Менделеева, приводит к уменьшению межслоевого расстояния, что проявляется в уменьшении параметра ячейки. Более того, несмотря на большое различие в размерах 3d- и 4d-элементов, графики зависимостей параметра c от степени замещения x для Co, Rh , и Ni, Pd по-

парно совпадают. Уменьшение межслоевого расстояния может объясняться тем, что за счет увеличения числа электронов в зоне проводимости электронное допирование слоев [FeAs] приводит к увеличению абсолютной величины отрицательного заряда на атомах As, а значит, к возрастанию степени ионности и укорочению связи Na-As. При формально дырочном допировании, вызванном замещением Fe на $\text{TM}=\text{Cr}, \text{Mn}$, наблюдается обратная ситуация: параметр c увеличивается за счет уменьшения силы межслоевого притяжения.

В отличие от $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, в случае $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{TM}_x)_2\text{As}_2$ не наблюдается сходства зависимости параметра c от x для 3d- и 4d- аналогов, однако есть соответствие между зависимостями для 3d- (Ni и Co) и 4d- (Rh на Pd) элементов. Таким образом, в 122 изменение межслоевого расстояния контролируется геометрическими факторами, а в 111 – электронными (уровнем допирования).

NaFeAs: изучение природы сочетания сверхпроводимости и магнетизма методом мессбауэровской спектроскопии [25, 26]

Как уже упоминалось, уникальность недопированного ферроарсенида натрия по сравнению с веществами-родоначальниками других арсенидных Fe-СП семейств состоит в том, что в таких образцах одновременно наблюдаются сверхпроводимость и магнитное упорядочение. В нашей работе этот феномен был впервые изучен методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . Расшифровка мессбауэровского спектра при температурах, превышающих магнитное упорядочение (рис. 5а), показала наличие в образце NaFeAs примесной фазы или микроблоков «срастания», по составу близких к NaFe_2As_2 . Полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными о существовании фазы NaFe_2As_2 и объясняют наблюдаемое в ряде работ отклонение состава образцов ферроарсенида натрия от стехиометрического $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$.

При температурах ниже температуры магнитного упорядочения в мессбауэровских спектрах появляется магнитная сверхтонкая структура с распреде-

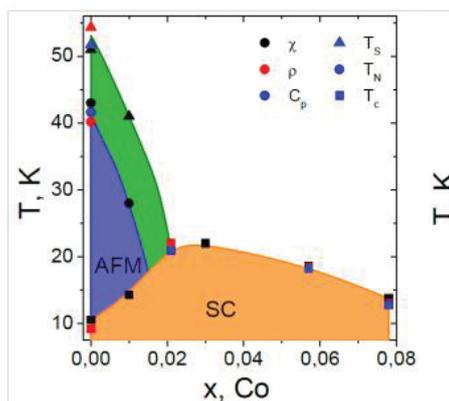


Рис. 4. T-x фазовая диаграмма $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$

лением сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe , свидетельствующая о неоднородном магнитном окружении катионов железа (рис. 5б). Анализ экспериментальных данных позволил заключить, что наблюдаемое в NaFeAs сочетание магнитных и СП свойств скорее всего связано с фазовым расслоением с образованием немагнитных микрообластей, проявляющих сверхпроводящие свойства, а также магнитных слабопроводящих микродоменов.

LiFeAs: трехщелевой сверхпроводник [27, 29]

В отличие от NaFeAs и всех остальных ферроарсенидных СП, второй представитель семейства 111 – ферроарсенид лития, будучи веществом-родоначальником, тем не менее, не проявляет структурного и магнитного фазовых переходов, и ведет себя как оптимально допированный железосодержащий СП с температурой $T_c=17\text{ K}$. Это означает, что ни допирование в слой проводимости, ни действие давления не приводят к увеличению T_c , а вызывают лишь ее снижение. Благодаря относительно простому электронному строению вблизи уровня Ферми и отсутствию примесей-допантов, ферроарсенид лития привлекает внимание исследователей в качестве удобного экспериментального объекта по отработке различных теоретических моделей. В ходе выполнения проекта были проведены детальные исследования СП состояния монокристаллов LiFeAs методом спектроскопии многократных андreeвских отражений в контактах типа сверхпроводник–нормальный металл–сверхпроводник (SNS-спектроскопия). Из экспериментальных данных (рис. 6а) были определены величины трех сверхпроводящих щелей, $\Delta_{\Gamma}=(5,1-6,5)\text{ мэВ}$, $\Delta_{\text{L}}=(3,8-4,8)\text{ мэВ}$ и $\Delta_{\text{S}}=(0,9-1,9)\text{ мэВ}$ (при $T < T_c$),

соответствующие характеристические значения теории БКШ Δ_i/kT_c ($\sim 8, 2,7-3,3, \sim 1$), а также температурные зависимости $\Delta_i(T)$ (рис. 6б). Детальный анализ полученных данных позволяет оценить степень анизотропии СП щелей в импульсном пространстве, внутри- и межзонные константы электрон-бозонного взаимодействия ($\lambda_{\text{TL}} \approx \lambda_{\text{L}} \ll \lambda_{\text{ST}}, \lambda_{\text{SL}} < \lambda_{\text{SS}} < \lambda_{\text{LL}}, \lambda_{\text{TT}}$) и примерное отношение плотностей электронных состояний в трех зонах ($N_{\Gamma} \approx N_{\text{L}} \ll N_{\text{S}}$).

Существенные различия в проявляемых физических свойствах ферроарсенидов лития и натрия могут быть связаны с особенностями внутризонного и межзонного спаривания в этих соединениях. Так, изучение термодинамической природы перехода в сверхпроводящее состояние монокристаллов $\text{NaFe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{As}$ методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) показало наличие одной СП щели, имеющей s-волновой характер, а величина параметра БКШ $\Delta/(kT_c)=1,8 \div 2,1$ весьма близка к классическому значению (1,76). Однако в свете литературных данных о двухщелевом $s \pm$ характере СП в NaFeAs , можно предположить, что в описанном эксперименте была изучена лишь одна из щелей, тогда как другая не была обнаружена.

Особенности LiFeAs проявляются не только в интересных физических свойствах, но и в уникальной способности к замещению катионов лития на 3d-элементы. Так, еще в 1968 г., когда был открыт ферроарсенид лития [22] (действительно, это вещество впервые синтезировали почти полвека назад, однако никому не пришло в голову изучить его СП свойства), авторы указали на возможность частичной замены лития на железо с образованием нестехиометричного продукта замещения $\text{Li}_{(1-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{As}$. Оказалось, что даже небольшое замещение приводит к подавлению СП свойств и магнитному упорядочению [23]. Нами были синтезированы не только поликристаллические образцы, но и монокристаллы нестехио-

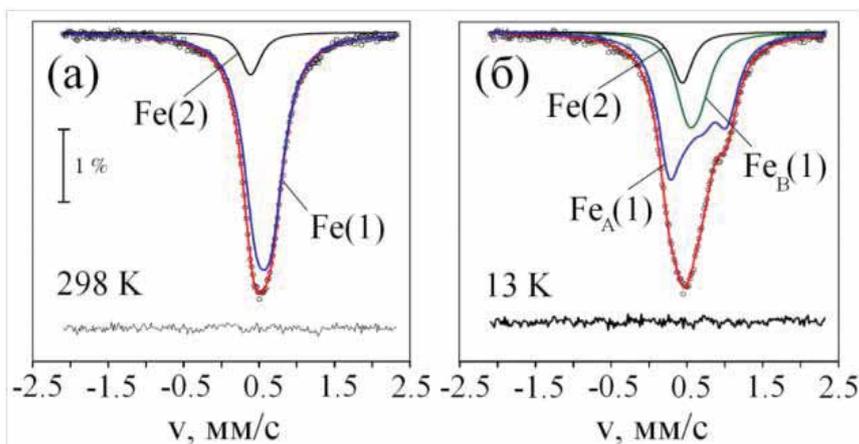


Рис. 5. ^{57}Fe мессбауэровский спектр образца NaFeAs при 298 К (а) и 13 К (б). Компонента $\text{Fe}(1)$ (89%) соответствует катионам железа в основной фазе NaFeAs выше температуры Нееля, компонента $\text{Fe}(2)$ (11%) – примесной фазе NaFe_2As_2 или блокам сростания близкого состава. При $T < T_N$ компонента $\text{Fe}(1)$ отвечает атомам железа основной фазы, антиферромагнитно упорядоченным в неоднородном магнитном поле, $\text{Fe}_B(1)$ – атомам железа основной фазы, оставшимся в немагнитном окружении (могут входить в состав СП фазы).

метрического ферроарсенида лития. Показано, что по мере увеличения степени замещения x , слои проводимости сближаются, что можно объяснить усилением электростатического взаимодействия между ними.

KFe_2As_2 : необычная природа сверхпроводимости [30, 31]

При замене катионов лития и натрия в слое зарядового резервуара на более крупные катионы $A=K, Rb$ и Cs происходит изменение стехиометрии и строения соответствующих слоистых ферроарсенидов, чему соответствует переход от семейства 111 к семейству 122. Неспособность катионов калия и его более тяжелых аналогов образовывать ферроарсенид со структурой 111 связана с тем, что из-за относительно больших размеров этих катионов тетрагонально пирамидальные полиэдры $[AAs_5]$, присутствующие в структуре 111, и вполне подходящие для $A=Li, Na$, становятся неустойчивыми. В структуре 122 изменяется взаимное расположение слоев проводимости, в результате чего, катион K^+ координирует по четыре атома As из каждого слоя $[FeAs]$, образуя полиэдр $[KAs_8]$ в виде прямоугольного параллелепипеда (рис. 2).

Изменение стехиометрии приводит к тому, что в структуре KFe_2As_2 формальная степень окисления железа $CO(Fe)=+2,5$, что существенно превышает $CO(Fe)=+2$ в веществах-родоначальниках (для семейства 122 родоначальником является AFe_2As_2 , где $A=Ca, Sr, Ba$) или, например, $CO(Fe)=+2,2$ в $K_{0,4}Ba_{0,6}Fe_2As_2$, для которого достигается оптимальный уровень допирования дырочными носителями заряда. Таким образом, ферроарсенид калия – сверхпроводник с сильно «передопированным» дырочными носителями заряда проводящим слоем, и изучение влияния замещения на СП и другие свойства этого вещества представляет большой интерес.

В нашей работе мы впервые получили монокристаллические образцы $K(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$, ($TM=Co, Rh, Cr, Ru$)

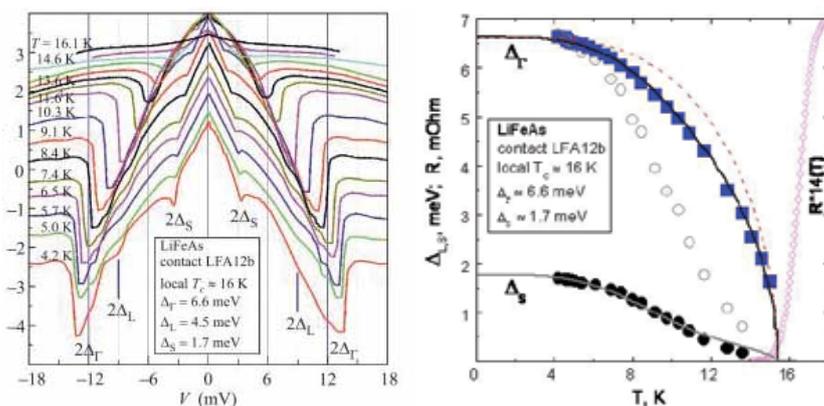


Рис. 6. Исследование образца $LiFeAs$ методом внутренней андреевской спектроскопии (а) Спектры динамической проводимости SNS-контакта образца $LiFeAs$, измеренные в интервале температур $4,2K \leq T \leq T_c^{local} \approx 16K$. Характеристики сдвинуты вдоль вертикальной оси для удобства рассмотрения. Положения основных андреевских рефлексов отмечены как $2\Delta_p$, $2\Delta_L$ и $2\Delta_S$

(б) Температурные зависимости сверхпроводящих щелей в $LiFeAs$, построенные по данным рис. 6а: большой $\Delta_T(T)$ (квадраты) и малой $\Delta_S(T)$ (сплошные кружки). Нормированная зависимость $\Delta_S(T)\Delta_T(T)/\Delta_S(0)\Delta_T(0)$ и резистивный переход образца LFA12 приведены открытыми кружками (темными и светлыми, соответственно) для сравнения. Сплошными линиями представлены теоретические температурные зависимости щелей, рассчитанные на основе двухщелевой БКШ-модели Москаленко и Сула; штриховая линия соответствует стандартной одощелевой БКШ-образной функции

с замещением в катионной подрешетке железа. Можно было ожидать, что по аналогии с $NaFeAs$, замещение на Co и Rh приведет к допированию проводящего слоя электронами и возрастанию T_c . Однако, уже при уровне замещения 1 ат.% значение T_c существенно понижается, а при уровне 5 ат.% сверхпроводимость полностью исчезает. Замещение железа на рутений и хром также приводят к быстрому подавлению СП свойств. Такое поведение контрастирует с куполообразной зависимостью T_c от степени замещения, наблюдаемой нами в $NaFe_{1-x}TM_xAs_2$, и могло бы свидетельствовать о различной природе СП щели в ферроарсенидах щелочных металлов семейств $AFeAs$ и AFe_2As_2 .

Данное предположение подтвердилось в результате синтеза и исследования свойств образцов $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ с частичным замещением калия в слое зарядового резервуара на натрий. В нашей работе мы впервые установили возможность такого замещения, подобрали условия синтеза и методом «self-flux» вырастили монокристаллы $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ ($x < 0,5$) с различным уровнем замещения. Анализ рентгенограмм показал, что по мере увеличения x , параметры элементарной ячейки a и особенно c уменьшаются, что соответствует сближению слоев проводимости (рис. 7). Согласно данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа, замещение калия на натрий приводит к заметному искажению тетраэдрических полиэдров $[FeAs_4]$ в слое проводимости, что является одним из эмпирических признаков уменьшения T_c . Действительно, измерения T -зависимостей магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости (C_p) образцов $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ показало, что замещение калия на натрий ведет к по-

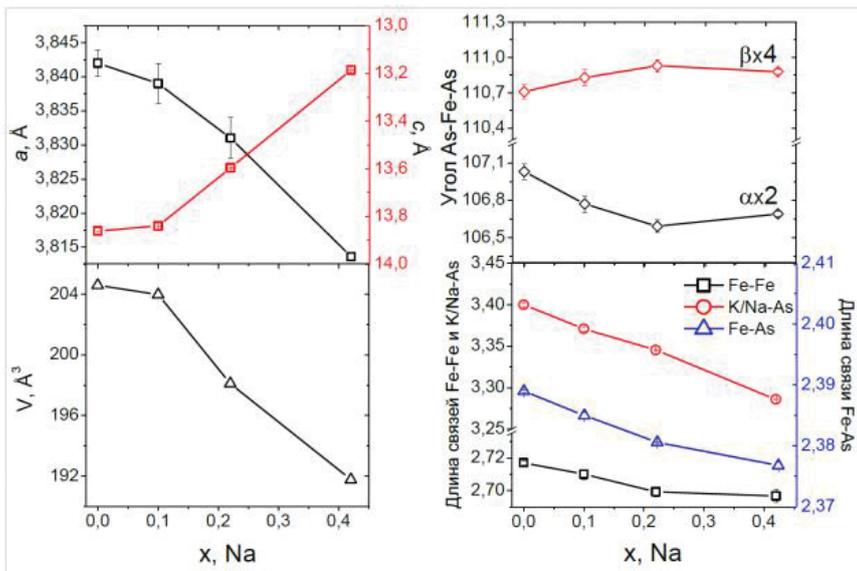


Рис. 7. Изменение структурных параметров в серии твердых растворов $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$.

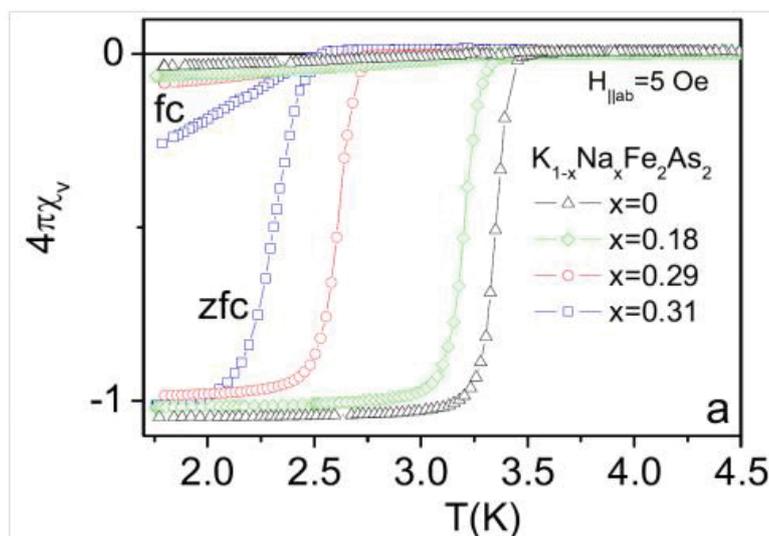


Рис. 8. Графики зависимости магнитной восприимчивости от температуры для монокристаллов $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ при напряженности поля 5 Э (FC и ZFC измерения, $H_{||ab}$)

степенному снижению T_c (рис. 8). Детальное исследование полученных зависимостей C_p от T в совокупности с теоретическими расчетами показало, что образцы $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ представляют собой редкий экспериментально подтвержденный пример ферропниктидного сверхпроводника с d-волновой симметрией сверхпроводящей щели.

Семейство 122Se: взаимосвязь состава, сверхструктуры и сверхпроводимости [32, 33]

Семейство ферроселенидов щелочных металлов $A_xFe_{2-y}Se_2$ (сокращенно 122Se) с температурой T_c около 30 К существенно отличается от всех остальных Fe-СП. Так, несмотря на сходство во взаимном расположении слоев с арсенидным семейством AFe_2As_2 (122As), в ферроселенидах катионные подрешетки железа и щелочного металла

заселены не полностью (примерно на 75–90%), при этом разные варианты упорядочения вакансий приводят к фазовому разделению на микро- и наноуровне, выражающемуся в сосуществовании в одном и том же образце нескольких сверхструктур, а также неупорядоченных областей. Из возможных сверхструктур преобладает антиферромагнитно упорядоченная фаза идеализированного состава $A_{0,8}Fe_{1,6}Se_2$ (часто ее обозначают как $A_2Fe_4Se_5$). Ее содержание в СП образце обычно достигает 80–90% и она служит матрицей, стабилизирующей СП парамагнитную фазу, состав и строение которой вплоть до настоящего времени однозначно не установлены.

Для выявления структурных особенностей, присущих только СП фазе, нами впервые было проведено сравнительное исследование СП и не СП образцов $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ методами электронной дифракции (ED) и электронной микроскопии высокого разрешения (HREM). Проведенное исследование позволило выявить характерные структурные признаки СП образца. К ним относятся относительное удлинение элементарной тетрагональной ячейки вдоль оси c, наличие локальных областей с моноклинным искажением ($\beta \sim 87^\circ$), а также областей с упорядочением в подрешетке щелочного металла (рис. 9). В то же время было показано, что многие варианты сверхструктурного упорядочения в подрешетке железа встречаются как в СП, так и не СП образцах. В качестве примера на рис. 10 представлены изображения ED и HREM для областей, отвечающих сверхструктуре антиферромагнитно упорядоченной фазы $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_2$.

На следующем этапе нашей работы было изучено влияние замещения в катионных подрешетках ферроселенида калия на СП свойства. Было показано, что уже при уровне замещения около 1% в слое проводимости (Fe→Co) СП свойства образца $K_x(Fe,Co)_{2-y}Se_2$ оказываются полностью подавлены. В отличие от замещения в катионной подрешетке железа, частичное замещение калия на

натрий в образцах $K_xFe_{2-y}Se_2$ практически не влияет на СП свойства. В нашей работе была впервые установлена возможность такого замещения, показано, что максимальное значение z в образцах $(Na_zK_{1-z})Fe_{2-y}Se_2$ не превышает 0,35. Физические свойства монокристаллического образца со степенью замещения $z=0,3$ были изучены более подробно. Кривые T -зависимостей магнитной восприимчивости, удельного сопротивления, удельной теплоемкости показали, что полученный образец переходит в сверхпроводящее состояние при температуре $T_c=32,5$ К. Изучение полевой зависимости сопротивления позволило определить коэффициент анизотропии: $H^{ab}c_2(0)/H^c c_2(0)=(140T)/(38T)=3,7$. Эксперименты по измерению многократных андреевских отражений (техника "break-junction") на полученных монокристаллах позволили установить наличие двух анизотропных сверхпроводящих щелей с величинами $\Delta_L=(9,3\pm 1,5)meV$, $\Delta_S=(1,9\pm 0,4)meV$. Достаточно высокое значение характеристического параметра БКШ, рассчитанное для большей щели и равное 6,3, свидетельствует о сильном электрон-бозонном взаимодействии.

Подводя итоги, можно сказать, что трехсторонний проект оказался достаточно успешным. В ходе его выполнения было опубликовано восемь статей, включая публикации в высокорейтинговых журналах (Inorg. Chem., Phys. Review B, J. Phys. Cond. Matter). Кроме того, была подготовлена и представлена к защите кандидатская диссертация одной из участниц проекта – аспирантки Марии Рословой. Она регулярно приезжала к немецким коллегам, чтобы непосредственно участвовать в экспериментальной работе по выращиванию монокристаллов, их исследованию методами рентгеновской дифракции и рентгеноспектрального микроанализа, а также в проведении ряда физических измерений. Кроме того, была организована трехмесячная стажировка Марии

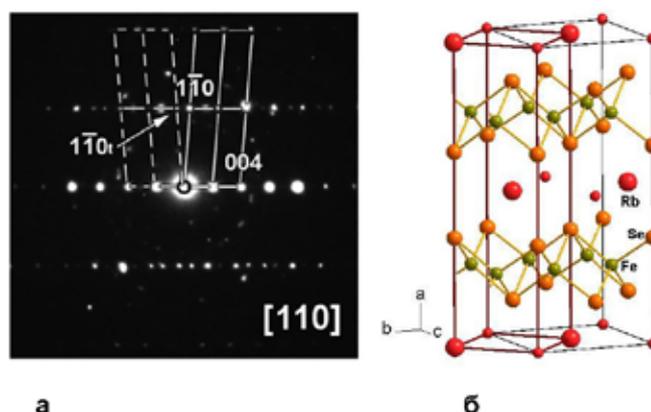


Рис. 9. Микроструктурные особенности, характерные только для СП образца $Rb_xFe_{2-y}Se_2$. (а) Электронная дифракция вдоль направления $[110]$ демонстрирует участок с моноклинным искажением, сопровождающимся двойникованием. (б) Модель кристаллической структуры, отвечающей областям с упорядочением в подрешетке щелочного металла. Атомы Rb, Fe и Se показаны в виде шаров красного, зеленого и оранжевого цвета соответственно. Различной заселенности рубидия соответствует разный диаметр красных шаров. Субъячейка, отвечающая сингонии $ThCr_2Si_2$, показана цветом.

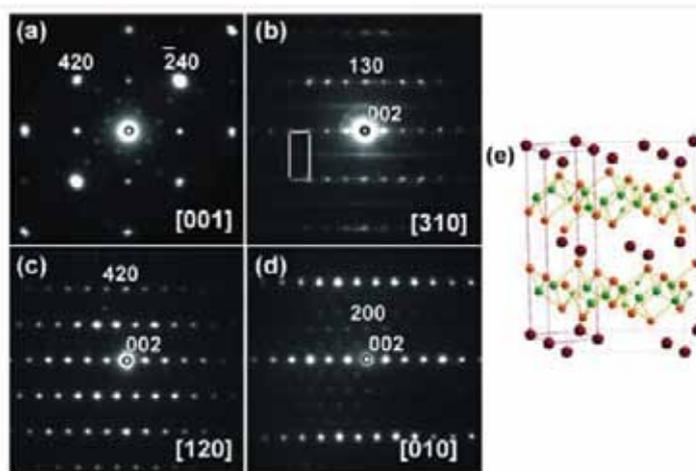


Рис. 10. Электронная дифракция вдоль направлений $[001]$ (а), $[310]$ (б), $[120]$ (с), $[010]$ (д) для СП образца $Rb_xFe_{2-y}Se_2$, отвечающая сверхструктуре антиферромагнитно упорядоченной фазы «245» ($Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_2$). (е): модель кристаллической структуры «245». Атомы Rb, Fe и Se показаны в виде шаров красного, зеленого и оранжевого цвета соответственно. Субъячейка, отвечающая сингонии $ThCr_2Si_2$, показана цветом.

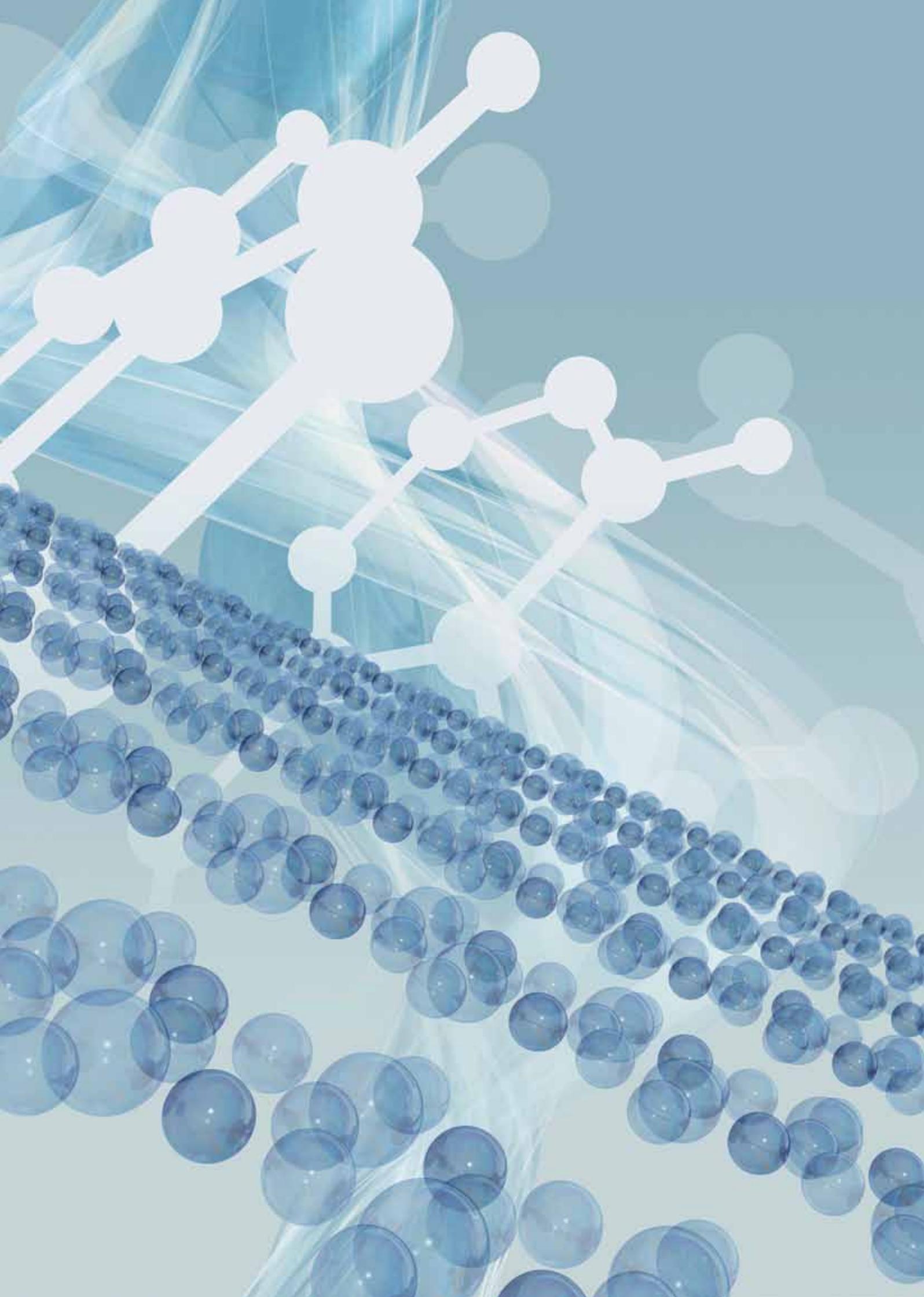
в центре электронной микроскопии (CNRS, Saen, Франция), в ходе которой она освоила работу на современных электронных микроскопах высокого разрешения и провела исследование микроструктуры выращенных в IFW монокристаллов ферроселенидов рубидия. Таким образом, для ее аспирантской работы проект ERA NET оказался чрезвычайно полезным. Конечно, проект принес большую пользу всем участникам проекта. Благодаря ему, наши контакты с иностранными партнерами получили дальнейшее развитие. Установилось сотрудничество и непосредственно между немецкими и французскими коллегами. В ходе работы появились новые идеи и наработки, которые, как мы надеемся, будут реализованы в ближайшем будущем.

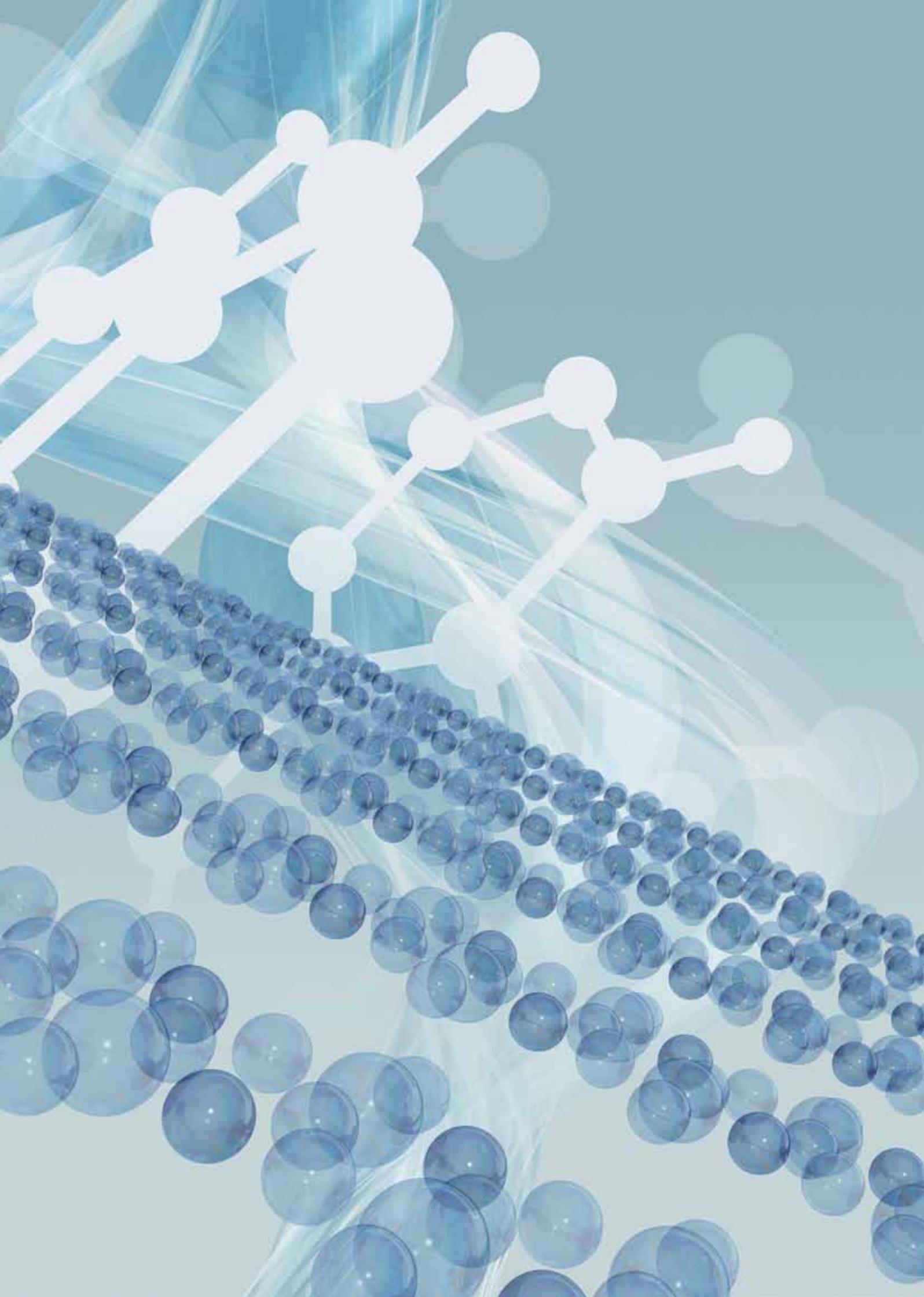
Литература

1. **Basov D.N., Chubukov A.V.**
Manifeso for a higher T_c {lessons from pnictides and cuprates} // Nature Physics 7, 272–276 (2011).
2. **Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, Hideo Hosono.**
// Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}(x)$ 0.05-0.12 with $T_c=26$ K // J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3296–3297.
3. <http://arxiv.org/> Сервер электронных препринтов arXiv.org, раздел "Superconductivity".
4. **Jiang Hao, Sun Yun-Lei, Xu Zhu-An, Cao Guang-Han.**
// Crystal chemistry and structural design of iron-based superconductors // Phys. B - Vol. 22, No. 8. - (2013) 087410.
5. **Guo J.G., Jin S.F., Wang G., Wang S.C., Zhu K.X., Zhou T.T., He M., Chen X L** // Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) // Phys. Rev. B 82 (2010) 180520.
6. **Dong Chi-Heng, Wang Hang-Dong, Fang Ming-Hu.**
// Exploration of iron-chalcogenide superconductors // Chin. Phys. B - Vol. 22, No. 8. - (2013) 087401.
7. **Ying Tian-Ping, Wang Gang, Jin Shi-Feng et al.**
// Exploring FeSe-based superconductors by liquid ammonia method // Chin. Phys. B - Vol. 22, No. 8. - (2013) 087412.
8. **Krzton-Maziopa A., Pomjakushina E.V., Pomjakushin Yu V. et al**
// Synthesis of a new alkali metal-organic solvent intercalated iron selenide superconductor with $T_c \approx 45$ K // J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 382202.
9. **Stewart G.R.**
// Superconductivity in iron compounds // Rev. Mod. Phys., 83, 4 (2011).
10. **Canfield P.C., Bud'ko S.L.**
// FeAs-Based Superconductivity: A Case Study of the Effects of Transition Metal Doping on BaFe_2As_2 // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2010. 1:27–50.
11. **Kasahara S., Shibauchi T., Hashimoto K., Ikada K. et al.**
// Evolution from non-Fermi- to Fermi-liquid transport via isovalent doping in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ superconductors // Phys. Rev. B 81, 184519 (2010).
12. **Yanwei Ma**
// Progress in wire fabrication of iron-based superconductors // Supercond. Sci. Technol. 25 (2012) 113001.
13. **Putti M., Pallecchi L., Bellingeri E., Cimberle M.R. et al**
// New Fe-based superconductors: properties relevant for applications // Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 034003.
14. **Peng R., Xu H. C., Tan S.Y., Xia M. et al.**
// Critical role of substrate in the high temperature superconductivity of single layer FeSe on Nb:BaTiO_3 // arXiv:1402.1357v1 [cond-mat.supr-con] (2014).
15. **Dagotto E.**
// Colloquium: The unexpected properties of alkali metal iron selenide superconductors // Reviews of modern physics 85 (2013) 849.
16. **Fujitsu S., Matsuishi S., Hosono H.**
// Iron based superconductors processing and properties // International Materials Reviews (2012) 57 311-327.
17. **Ивановский А.Л.**
// Новые высокотемпературные сверхпроводники на основе оксиарсенидов редкоземельных и переходных металлов и родственных фаз: синтез, свойства и моделирование. Успехи физических наук, т. 178, №12, с. 1273, (2008).
18. **Yu Shun-Li, Li Jian-Xin.**
// Spin fluctuations and unconventional superconducting pairing in iron-based superconductors // Chin. Phys. B Vol. 22, No. 8 (2013) 087411.
19. **Hirschfeld P.J., Korshunov M.M., Mazin I.I.**
// Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors // Rep. Prog. Phys. (2011) 74 124508.
20. **Kordyuk A.A.**
// Iron-based superconductors: Magnetism, superconductivity, and electronic structure (Review Article) // Low temperature physics 38 (2012) 888.
21. **Морозов И.В., Болталин А.И., Шевельков А.В., Казаков С.М., Рослова М.В., Овчинников А.В., Сон В.Б.**
// Реактор для твердофазного синтеза сверхпроводников, содержащих щелочные металлы. // Патент РФ на полезную модель № 113876, начало действия 18.04.2011).
22. **Juza R.K., Langer Z.**
// Ternary Phosphide und Arsenide des Lithiums mit Eisen, Kobalt oder Chromim Cu, Sb-Typ
23. **Pitcher M.J., Lancaster T., Wright J.D. et al**
// Compositional Control of the Superconducting Properties of LiFeAs // J. Am. Chem. Soc. (2010), 132, 10467.
24. **M. Roslova, F. Steckel, R. Beck, I. Morozov, S. Aswartham, D. Evtushinsky, Ch.G. F. Blum, M. Abdel-Hafiez, D. Bombor, A. Voss, A. Shevelkov, A.U.B. Wolter-Giraud, Ch. Hess, S. Wurmehl, and B. Buchner**
// Crystal growth and the electronic phase diagram of the 4d doped $\text{Na}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ in comparison with $3d \text{Na}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ // prepared for publication.
25. **I. Presniakov, I. Morozov, A. Sobolev, M. Roslova, A. Boltalin, V. Son, O. Volkova, A. Vasiliev, S. Wurmehl and B. Büchner**
// Local structure and hyperfine interactions of Fe-57 in NaFeAs studied by Mossbauer spectroscopy // Journal of Physics-Condensed Matter. 2013, v. 25. Issue: 34 P 346003.
26. **Presniakov I., Morozov I., Sobolev A., Roslova M., Boltalin A., Son V., Volkova O., Vasiliev A.**
// A ^{57}Fe Mössbauer Study of Local Structure and Spin Arrangements in Antiferromagnetic NaFeAs // AIP Conference Proceedings, № 1489, p. 21–27 (2012).
27. **S.A. Kuzmichev, T.E. Shanygina, I.V. Morozov, A.I. Boltalin, M.V. Roslova, S. Wurmehl, B. Büchner**
// Investigation of LiFeAs by means of "Break-junction" Technique // JETP Letters, 95, № 10, p. 537-543 (2012).
28. **Кузьмичев С.А., Кузьмичева Т.Е., Болталин А.И., Морозов И.В.**
// Спектроскопия многократных андреевских отражений сверхпроводящего LiFeAs : анизотропия параметров порядка и их температурное поведение // Письма в "Журнал экспериментальной и теоретической физики", том 98, с. 816-825 (2013).
29. **S. Thirupathiah, D. V. Evtushinsky, J. Maletz, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, T.K. Kim, S. Wurmehl, M. Roslova, I. Morozov, B. Büchner, and S. V. Borisenko.**
// A weak-coupling superconductivity in electron doped $\text{NaFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{As}$ is revealed by ARPES // Phys. Rev. B 86, 214508 (2012).
30. **V. Grinenko, D.V. Efremov, S.-L. Drechsler, S. Aswartham, D. Gruner, M. Roslova, I. Morozov, K. Nenkov, S. Wurmehl, A.U.B. Wolter, B. Holzapfel, and B. Büchner**
// Superconducting specific heat jump $\Delta C \alpha T_c^\beta$ ($\beta \approx 2$) for $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ // Phys. Rev. B 89, 060504(R) (2014).
31. **Abdel-Hafiez, M.; Grinenko, V.; Aswartham, S.; Morozov I. M. Roslova, O. Vakaliuk, S. Johnston, D.V. Efremov, J. van den Brink, H. Rosner, M. Kumar, C. Hess, S. Wurmehl, A. U. B. Wolter, B. Büchner, E.L. Green, J. Wosnitza, P. Vogt, A. Reifemberger, C. Enss, M. Hempel, R. Klingeler, and S.-L. Drechsler**
// Evidence of d-wave superconductivity in $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,01$) single crystals from low-temperature specific-heat measurements // Physical Review B V. 87 (2013) 180507.
32. **Maria V. Roslova, Oleg I. Lebedev, Igor V. Morozov, Saicharan Aswartham, Sabine Wurmehl, Bernd Büchner, and Andrei V. Shevelkov**
// Diversity of Microstructural Phenomena in Superconducting and Non-superconducting $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$: A Transmission Electron Microscopy Study at the Atomic Scale // Inorg. Chem. 2013, 52, 14419–14427.
33. **M.V. Roslova, S.A. Kuzmichev, T.E. Kuzmicheva, Y.A. Ovchikov, M. Liu, I.V. Morozov, A.I. Boltalin, A.V. Shevelkov, A.N. Vasiliev**
// Crystal growth, transport phenomena and two gap superconductivity in the mixed alkali metal $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ iron selenide // Cryst-EngComm, DOI:10.1039/C3CE42664E.

References

- Basov D.N., Chubukov A.V.**
Manifesto for a higher T_c {lessons from pnictides and cuprates} // Nature Physics 7, 272–276 (2011).
- Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, Hideo Hosono.**
// Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ (x) 0.05–0.12) with $T_c = 26$ K // J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3296–3297.
- http://arxiv.org/ Сервер электронных препринтов arXiv.org, раздел “Superconductivity”.
- Jiang Hao, Sun Yun-Lei, Xu Zhu-An, Cao Guang-Han.**
// Crystal chemistry and structural design of iron-based superconductors // Phys. B – Vol. 22, No. 8. – (2013) 087410.
- Guo J.G., Jin S.F., Wang G., Wang S.C., Zhu K.X., Zhou T.T., He M., Chen X L** //Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) // Phys. Rev. B 82 (2010) 180520.
- Dong Chi-Heng, Wang Hang-Dong, Fang Ming-Hu.**
//Exploration of iron-chalcogenide superconductors // Chin. Phys. B – Vol. 22, No. 8. – (2013) 087401.
- Ying Tian-Ping, Wang Gang, Jin Shi-Feng et al.**
//Exploring FeSe-based superconductors by liquid ammonia method// Chin. Phys. B – Vol. 22, No. 8. – (2013) 087412 .
- Krzton-Maziopa A., Pomjakushina E.V., Pomjakushin Yu V. et al**
//Synthesis of a new alkali metal-organic solvent intercalated iron selenide superconductor with $T_c \approx 45$ K // J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 382202.
- Stewart G.R.**
// Superconductivity in iron compounds // Rev. Mod. Phys., 83, 4 (2011).
- Canfield P.C., Bud'ko S.L.**
//FeAs-Based Superconductivity: A Case Study of the Effects of Transition Metal Doping on BaFe_2As_2 // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2010. 1:27–50.
- Kasahara S., Shibauchi T., Hashimoto K., Ikada K. et al.**
//Evolution from non-Fermi- to Fermi-liquid transport via isovalent doping in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ superconductors // Phys. Rev. B 81, 184519 (2010).
- Yanwei Ma**
//Progress in wire fabrication of iron-based superconductors // Supercond. Sci. Technol. 25 (2012) 113001.
- Putti M., Pallechi I., Bellingeri E., Cimberle M.R. et al**
//New Fe-based superconductors: properties relevant for applications // Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 034003.
- Peng R., Xu H. C., Tan S.Y., Xia M. et al.**
//Critical role of substrate in the high temperature superconductivity of single layer FeSe on Nb:BaTiO3//arXiv:1402.1357v1 [cond-mat.supr-con] (2014).
- Dagotto E.**
// Colloquium: The unexpected properties of alkali metal iron selenide superconductors // Reviews of modern physics 85 (2013) 849.
- Fujitsu S., Matsuishi S., Hosono H.**
//Iron based superconductors processing and properties // International Materials Reviews (2012) 57 311–327.
- Ivanovskii A.L.**
//New high-temperature superconductors based on rare-earth and transition metal oxyarsenides and related phases: synthesis, properties, and simulations // Phys. Usp. (2008) 51 1229–1260
- Yu Shun-Li, Li Jian-Xin.**
// Spin fluctuations and unconventional superconducting pairing in iron-based superconductors // Chin. Phys. B Vol. 22, No. 8 (2013) 087411.
- Hirschfeld P.J., Korshunov M.M., Mazin I.I.**
//Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors // Rep. Prog. Phys. (2011) 74 124508.
- Kordyuk A.A.**
// Iron-based superconductors: Magnetism, superconductivity, and electronic structure (Review Article) // Low temperature physics 38 (2012) 888.
- Morozov I.V., Boltalin A.I., Shevelkov A.V., Kazakov S., Roslova M., Ovchinnikov A., Son V.B.**
// Reactor for solid phase synthesis of superconductors containing alkali metals. RF Patent for utility model number 113876, onset of action 18.04.2011.
- Juza R.K., Langer Z.**
// Ternare Phosphide und Arsenide des Lithiums mit Eisen, Kobalt oder Chromim Cu, Sb-Typ
- Pitcher M.J., Lancaster T., Wright J.D. et al**
// Compositional Control of the Superconducting Properties of LiFeAs // J. Am. Chem. Soc. (2010), 132, 10467.
- M. Roslova, F. Steckel, R. Beck, I. Morozov, S. Aswartham, D. Evtushinsky, Ch.G. F. Blum, M. Abdel-Hafiez, D. Bombor, A. Voss, A. Shevelkov, A.U.B. Wolter-Giraud, Ch. Hess, S. Wurmehl, and B. Büchner**
// Crystal growth and the electronic phase diagram of the 4d doped $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ in comparison with $3\text{d Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ // prepared for publication.
- I. Presniakov, I. Morozov, A. Sobolev, M. Roslova, A. Boltalin, V. Son, O. Volkova, A. Vasiliev, S. Wurmehl and B. Büchner**
// Local structure and hyperfine interactions of Fe-57 in NaFeAs studied by Mossbauer spectroscopy // Journal of Physics-Condensed Matter. 2013. v. 25. Issue: 34 P 346003.
- I. Presniakov I., Morozov I., Sobolev A., Roslova M., Boltalin A., Son V., Volkova O., Vasiliev A.**
// A ^{57}Fe Mössbauer Study of Local Structure and Spin Arrangements in Antiferromagnetic NaFeAs // AIP Conference Proceedings, № 1489, p. 21–27 (2012).
- S.A. Kuzmichev, T.E. Shanygina, I.V. Morozov, A.I. Boltalin, M.V. Roslova, S. Wurmehl, B. Büchner**
// Investigation of LiFeAs by means of “Break-junction” Technique // JETP Letters, 95, № 10, p. 537–543 (2012).
- Кузьмичев С.А., Кузьмичева Т.Е., Болталин А.И., Морозов И.В.**
// Спектроскопия многократных андреевских отражений сверхпроводящего LiFeAs : анизотропия параметров порядка и их температурное поведение // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, том 98, с. 816–825 (2013).
- S. Thirupathiah, D. V. Evtushinsky, J. Maletz, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, T.K. Kim, S. Wurmehl, M. Roslova, I. Morozov, B. Büchner, and S. V. Borisenko.**
// A weak-coupling superconductivity in electron doped $\text{NaFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{As}$ is revealed by ARPES // Phys. Rev. B 86, 214508 (2012).
- V. Grinenko, D.V. Efremov, S.-L. Drechsler, S. Aswartham, D. Gruner, M. Roslova, I. Morozov, K. Nenkov, S. Wurmehl, A.U.B. Wolter, B. Holzapfel, and B. Büchner**
// Superconducting specific heat jump $\Delta C \alpha T_c^\beta$ ($\beta \approx 2$) for $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ // Phys. Rev. B 89, 060504(R) (2014).
- Abdel-Hafiez, M.; Grinenko, V.; Aswartham, S.; Morozov I. M. Roslova, O. Vakaliuk, S. Johnston, D.V. Efremov, J. van den Brink, H. Rosner, M. Kumar, C. Hess, S. Wurmehl, A. U. B. Wolter, B. Büchner, E.L. Green, J. Wosnitza, P. Vogt, A. Reifenberger, C. Enss, M. Hempel, R. Klingeler, and S.-L. Drechsler**
// Evidence of d-wave superconductivity in $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,01$) single crystals from low-temperature specific-heat measurements // Physical Review B V. 87 (2013) 180507.
- Maria V. Roslova, Oleg I. Lebedev, Igor V. Morozov, Saicharan Aswartham, Sabine Wurmehl, Bernd Büchner, and Andrei V. Shevelkov**
// Diversity of Microstructural Phenomena in Superconducting and Non-superconducting $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$: A Transmission Electron Microscopy Study at the Atomic Scale // Inorg. Chem. 2013, 52, 14419–14427.
- M.V. Roslova, S.A. Kuzmichev, T.E. Kuzmicheva, Y.A. Ovchencov, M. Liu, I.V. Morozov, A.I. Boltalin, A.V. Shevelkov, A.N. Vasiliev**
// Crystal growth, transport phenomena and two gap superconductivity in the mixed alkali metal $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Fe}_2\text{Se}_2$ iron selenide // CrystEngComm, DOI:10.1039/C3CE42664E.





Российско-индийское сотрудничество в области гликонаук при поддержке РФФИ и ДНТ*

Устюжанина Н.Е., Саксена Р.К., С. Саран С., Усов А.И., Билан М.И., Генинг М.Л., Талукдар П., Титов Д.В., Цветков Ю.Е., Кришна Г., Нифантьев Н.Э.

В статье рассмотрены результаты Российско-Индийского симпозиума по гликонаукам (13–16 июня 2011 г., Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва), проведенного при поддержке РАН, РФФИ и ДНТ, а также первых двусторонних проектов РФФИ-ДНТ в области гликонаук, посвященных поиску фукоиданмодифицирующих ферментов, а также синтезу и изучению свойств гликоконъюгатных производных в качестве агентов, способных образовывать трансмембранные ионные каналы. Данные исследования привели к получению значимых научных результатов, которые свидетельствуют о целесообразности продолжения и расширения совместных работ в указанных направлениях.

Ключевые слова: гликонауки, углеводы, олигосахариды, гликоконъюгаты, полисахариды, фукоидан, фукоиданаза, циклоолигоглюкозамин, ионный канал.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-03-92750 ИНД_з, 11-03-92694 ИНД_а и 12-03-92703 ИНД_а).

Более 20 лет между Россией и Индией действует комплексная долгосрочная программа (КДП) научно-технического сотрудничества. К сожалению, вот уже много лет адресное финансирование КДП с российской стороны практически не проводится, поэтому проводимая РФФИ и индийским Министерством науки и технологий (Department of Science and Technology – ДНТ) программа стала практически единственным инструментом поддержки совместных научных исследований.

На заседаниях Совета КДП в 2007 и 2008 гг. в качестве одного из новых приоритетных направлений

междисциплинарного сотрудничества были выбраны гликонауки. Приставка «глико» обозначает принадлежность органического соединения к углеводам, соответственно, в область гликонаук вовлечены исследователи, занимающиеся синтезом углеводов, изучением их структуры, биосинтеза и механизма участия в процессах клеточного распознавания, в том числе, и определяющих развитие многих болезней. Данное направление наук о живом сегодня очень активно развивается именно в связи с тем, что оно открывает новые возможности для создания эффективных лекарственных препаратов для борьбы с такими опас-



УСТЮЖАНИНА
Надежда Евгеньевна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН.



САКСЕНА
Раендра Кумар
заведующий лабораторией, факультет микробиологии, Университет Дели, Южный кампус. Индия.



САУРАБ
Саран
научный сотрудник, факультет микробиологии, Университет Дели, Южный кампус. Индия.



УСОВ
Анатолий Иванович
профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией растительных полисахаридов Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН.



БИЛАН
Мария Ивановна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН.



ГЕНИНГ
Марина Леонидовна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН.



ТАЛУКДАР
Пинаки
ассистент профессора, Индийский институт науки, образования и исследований, Пуна. Индия.



ТИТОВ
Денис Валерьевич
кандидат химических наук, научный сотрудник Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН.



ЦВЕТКОВ
Юрий Евгеньевич
кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН.



КРИШНА
Ганеш
профессор, директор Индийского института науки, образования и исследований.



НИФАНТЬЕВ
Николай Эдуардович
член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией химии гликоконъюгатов Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН.

ными и клинически значимыми заболеваниями, как рак, бактериальные, грибковые и другие инфекции, а также воспаления, диабет, наследственные генетические нарушения и другие. Именно поэтому, кроме таких терминов, как гликохимия, гликобиология, гликотехнология, гликочипы и др., в международном научном лексиконе уверенно закрепился и термин гликолекарство. Таковыми, например, являются зарегистрированные в последние годы или находящиеся сейчас в конечной фазе клинических испытаний инновационные антикоагулянты, противогриппные и антиметастатические средства, лекарство против астмы и другие.

Руководством КДП было поручено члену-корреспонденту РАН Н.Э. Нифантьеву и профессору Кришне Ганешу, директору Индийского университета научного образования и исследований в г. Пуна, координировать работы в России и Индии соответственно. Ими были проанализированы работы в области гликонаука в обеих странах и проведен Российско-Индийский симпозиум по гликонаукам (Russian-Indian Symposium on Glycosciences; 13–16 июня 2011 г.) при поддержке РАН, РФФИ и ДНТ.

Симпозиум проходил в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и в его работе приняли участие ведущие российские и индийские специалисты, представляющие разные регионы и ключевые исследовательские центры обеих стран. Обширная научная программа симпозиума включала в себя доклады по самым разным направлениям гликонаука и стала не только площадкой для общения маститых ученых из двух стран, но и школой для молодых исследователей. Они прослушали блестящие сообщения о самых последних достижениях в области исследования углеводов. Например, доклад директора Индийского института интегративной медицины из Джамму профессора Рама Вишвакарма был посвящен синтезу и биохимии

гликолипида – гликозилфосфатидилинозитола, являющегося якорным элементом многих гликопротеинов для их фиксации на клеточной мембране. Заведующий лабораторией химии углеводов ИОХ РАН профессор Юрий Книрель рассказал о структуре и биосинтезе липополисахаридов бактерий. Заведующая лабораторией химической трансформации антибиотиков Научно-исследовательского института по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе РАМН профессор Марина Преображенская в своем выступлении показала взаимосвязь между структурой и противоопухолевой активностью ауреолиевых антибиотиков. Директор Центрального исследовательского института лекарств из Лакнау профессор Тушар Чакраборти просуммировал в своем выступлении результаты изучения нового класса гибридных соединений, содержащих углеводные фрагменты, в ряду которых найдены перспективные антимикробные препараты. О новых структурах и свойствах олигогликозидов, извлеченных из морских губок и иглокожих, а также о результатах, полученных при изучении олиго- и полисахаридов морских микроорганизмов, рассказал директор Тихоокеанского института биоорганической химии ДО РАН академик Валентин Стоник. Большой интерес вызвал и пленарный доклад сотрудницы лаборатории гликоконъюгатов ИОХ РАН кандидата химических наук Надежды Устюжаниной, посвященный результатам широких исследований, направленных на выяснение строения фармакофорных фрагментов полисахаридов фукоиданов из бурых водорослей и морских беспозвоночных. В этих работах, в которых, кроме сотрудников ИОХ РАН, активно участвуют специалисты из ведущих зарубежных исследовательских центров, уже найдены и синтезированы весьма перспективные лекарственные соединения, показавшие высокую активность в экспериментах на животных.

Лекционная часть симпозиума длилась два полных дня до позднего вечера, благодаря большому числу участников, представлявших самые разнообразные институты и регионы своих стран. Благодаря



Фото. 1. Докладчики Российско-Индийского симпозиума по гликонаукам (ИОХ РАН, Москва)

финансированию симпозиума РФФИ и Министерством науки и технологии Индии, а также поддержке РАН и спонсора, компании АКРУС, стало возможным проведение симпозиума без регистрационных взносов, что, в свою очередь, открыло вход на заседания многим участникам и слушателям, особенно молодым. Они активно участвовали и в стендовой сессии, которая была развернута в фойе рядом с конференц-залом ИОХ РАН.

Учитывая, что в 2011 г. по инициативе ЮНЕСКО во всем мире отмечался Международный Год Химии, в ходе симпозиума была проведена специальная сессия, посвященная химическому образованию в России и Индии. О том, какое значение придается подготовке научных кадров в Индийском институте науки, образования и исследований в Пуне, рассказал сопредседатель симпозиума профессор Кришна Ганеш. Возглавляемый им институт необычен – это высшее учебное заведение, специально созданное для подготовки исследователей. В отличие от него, ИОХ РАН – научная организация, но в нем делается очень много для подготовки кадров. Ключевыми элементами созданной и широко известной теперь уже не только в России, но и в мире, системы непрерывного химического образования являются Московский Химический Лицей (МХЛ) и Высший Химический Колледж РАН (ВХК РАН), учащиеся которых имеют возможность работать в лабораториях ИОХ РАН и других академических институтах уже со школьной скамьи. Об истории создания и сегодняшних задачах системы подготовки научных кадров для химических академических институтов в своих выступлениях рассказали заведующий отделом химии нестабильных молекул и малых циклов ИОХ РАН, Председатель ВХК РАН академик Олег Нефедов, а также директор МХЛ и сотрудник ИОХ РАН Сергей Семенов.

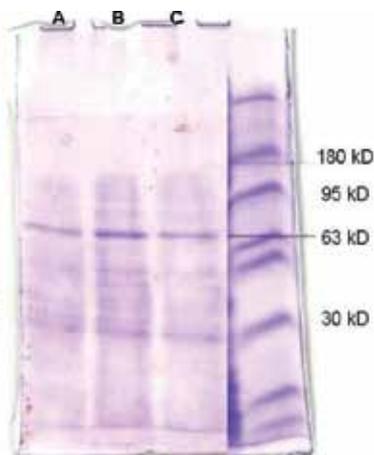


Рис. 1. Микроорганизмы рода *Pseudoalteromonas*, паразитирующие (фотография I) на бурых водорослях и характеристика с помощью гель-электрофореза (II) фермента фукозидазы (в разных концентрациях), полученного из культуральной жидкости микроорганизма *Pseudoalteromonas citrea* (P.c.)

Задачами симпозиума было не только обсуждение последних «глико»-достижений, но и определение направлений двусторонних исследований, а также и их участников. Приоритетными выбраны следующие направления двустороннего сотрудничества:

1. Синтез и иммунологические исследования олиго- и полисахаридных антигенов клеточной стенки грибов, бактерий и паразитов.
2. Структурные, синтетические и биологические исследования бактериальных липополисахаридов.
3. Структурные, синтетические и биологические исследования углеводных соединений из морских животных и водорослей.
4. Структурный анализ и изучение биологической активности растительных полисахаридов.

В последние годы в рамках этих направлений успешно выполнен ряд инициативных исследований в рамках двусторонних проектов РФФИ-ДНТ, включавших изучение новых подходов в химии углеводов и создании блокаторов углеводсвязывающих белков (лектинов), поиск углеводмодифицирующих ферментов, а также создание наноразмерных соединений на основе углеводных матриц. В качестве примеров хотел бы остановиться на двух недавно завершенных проектах. В выполнении первого из них («Ферментативная модификация фукоиданов как основа для разработки лекарственных препаратов, структурные и функциональные исследования образцов из водорослей, собранных в Индии и России») участвовали сотрудники лаборатории профессора Р.К. Саксена с факультета микробиологии Южного кампуса университета Дели, а с российской – сотрудники Института биомедицинской химии им. Ореховича РАН, РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАН и ИОХ РАН. В результате проведенного исследования обнаружен фермент, модифицирующий полисахариды фукоиданы, что, по-

English |||||

RFBR and DST supported Russian-Indian Collaboration in Glycosciences *

Nadezhda E. Ustyuzhanina –
PhD, Senior Researcher N.D. Zelinsky
Institute of organic chemistry RAS, 119991,
Leninsky prospect 47, Moscow, Russia
e-mail: takustya@mail.ru

Saxena Rajendra Kumar –
PhD, Head of the laboratory, Depart-
ment of Microbiology, University of Delhi
South Campus, 110021 New Delhi, India
e-mail: rksmicro@yahoo.co.in

Saurabh Saran –
PhD, Scientific Researcher, Department
of Microbiology, University of Delhi
South Campus, 110021 New Delhi, India
e-mail: saurabhsaran@gmail.com

Anatoly I. Usov –
Professor, Doctor of Chemical Science, Head
of the laboratory of plant polysaccharides, N.D.
Zelinsky Institute of organic chemistry RAS,
119991, Leninsky prospect 47, Moscow, Russia
e-mail: usov@ioc.ac.ru

Maria I. Bilan –
PhD, Senior Researcher N.D. Zelinsky
Institute of organic chemistry RAS,
119991, Leninsky prospect 47,
Moscow, Russia
e-mail: bilan@ioc.ac.ru

Marina L. Gening –
PhD, Senior Researcher N.D. Zelinsky
Institute of organic chemistry RAS,
119991, Leninsky prospect 47,
Moscow, Russia
e-mail: marina@mcl.ru

Talukdar Pinaki –
PhD, Assistant Professor, Indian Institute
of Science Education and Research
(IISER, Pune), 900, NCL Innovation Park,
Dr Homi Bhabha Road, Pune 411008, India
e-mail: ptalukdar@iiserpune.ac.in

Denis V. Titov –
PhD, Scientific Researcher N.D. Zelinsky
Institute of organic chemistry RAS,
119991, Leninsky prospect 47,
Moscow, Russia
e-mail: glyco@ioc.ac.ru

Yury E. Tsvetkov –
PhD, Senior Researcher N.D. Zelinsky
Institute of organic chemistry RAS,
119991, Leninsky prospect 47, Moscow,
Russia
e-mail: tsvetkov@ioc.ac.ru

Ganesh N. Krishna –
PhD, Professor, Director of Indian
Institute of Science Education
and Research (IISER, Pune)
e-mail: kn.ganesh@iiserpune.ac.in

Nikolay E. Nifantiev –
Corresponding Member RAS, Head of laboratory of glycoconjugate
chemistry, N.D. Zelinsky Institute of organic chemistry RAS, 119991,
Leninsky prospect 47, Moscow, Russia
e-mail: nen@ioc.ac.ru

Abstract

This paper summarizes the results of Russian-Indian Symposium on Glycosciences (June 13–16, 2011, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences), which was organized with the support from RAS, RFBR and DST. Also, it presents the results of the first RFBR-DST supported bilateral projects in the field of glycosciences.

These projects WERE focused on the search of fucoidan modifying enzymes and on the synthesis and subsequent physico-chemical study of glycoconjugate derivatives as transmembrane ion channel forming agents and resulted in the discovery of a new set of scientific data that shows the necessity of continuation and enlargement of bilateral research in the described directions.

Keywords: glycosciences, carbohydrates, oligosaccharides, glycoconjugates, polysaccharides, fucoidan, fucoidanase, cyclooligoglucosamine, ion-channel.

* *The work was financially supported by RFBR (projects No 11-03-92750 IND_g , 11-03-92694 IND_a u 12-03-92703 IND_a)*

Международное сотрудничество как метод повышения конкурентоспособности российской науки

В последние несколько лет в Российской Федерации, равно как и в других странах «большой двадцатки», активно идет процесс реформирования науки и образования. Основной частью этого процесса является оценка эффективности как науки в целом – на уровне страны или региона, так и научной деятельности отдельных организаций и исследовательских групп. Одним из первых и, пожалуй, важнейшим шагом на начальной стадии реформ является аудит текущего состояния науки. В России один из таких проектов реализуется в рамках инициативы Министерства образования и науки РФ – «карта науки»; его первоначальные результаты нам еще предстоит проанализировать в ближайшем будущем.

Помимо карты науки, собственные исследования эффективности научных исследований проводит и РФФИ. Опираясь на результаты предыдущих лет успешного сотрудничества Elsevier и РФФИ, планируется развивать его в направлении обмена данными по публикациям и их финансированию, а также определения критериев публикационной активности с учетом интересов российской науки. Полученные агрегированные данные будут использованы руководством РФФИ и экспертным сообществом при принятии решений руководством фонда и экспертным сообществом.

Аналогичные аудиты активно идут и в других странах. Одним из наиболее успешных примеров в странах G20 является анализ конкурентоспособности британской науки, проведенный совместно Министерством бизнеса, инноваций и компетенций (Business, Innovation, and Skills) правительства Великобритании и Elsevier. Отправным пунктом аудита стал глубокий анализ всех

публикаций британских ученых за период 2008–2012 гг. (5 лет) в сравнении с рядом стран, определенных Великобританией в качестве фокусной референтной группы. В нее вошли как страны G8, так и EU27.

Одним из инструментов измерения продуктивности и эффективности науки является анализ количества и качества (например, цитирования) опубликованных статей в высокорейтинговых реферируемых научных журналах, которые входят в крупнейшие мировые индексы научного цитирования, такие как Scopus. Имея в наличии определенный по времени блок данных по публикациям, отраженным в Scopus для страны и для группы референтных стран, его можно анализировать с разных точек зрения по множеству сравнительных компаративных «срезов». Один из таких «срезов», который показывает качественную и количественную динамику, – это международное соавторство публикаций и уровень их цитируемости. На основании изученного массива данных Scopus за 2008–2012 гг. видно, что количество статей, написанных в международном соавторстве британскими исследователями и учеными из других стран, является видимой тенденцией (Fowler, 2014) и растет в большинстве стран референтной группы (рис. 1).

Для научных публикаций цитируемость является одним из фундаментальных показателей качества исследования и ассоциированной с ним статьи, как результата осмысления этого исследования. Цитируемость напрямую связана с получением максимальной международной «видимости» для автора, организации и страны, в которой он работает. Данные сравнительного анализа британской науки показали, что в среднем статья, написанная в международном соавторстве, имеет существенно большее количество цитирований, и, следовательно, больший «вес» по сравнению со статьей, написанной ученым или группой из одной страны.

Если сравнить процент статей, написанных в международном соавторстве в России и, например, в референтной группе из 5 стран, с которыми российские ученые сотрудничают чаще всего (США, Франция, Германия, Великобритания, Италия – согласно данным Scopus на июнь 2013 г.), мы видим, что средний процент международного соавторства для нашей страны составляет 29,9%, тогда как процент статей, написанных в международном соавторстве в европейских странах достигает 38,8% (Италия), 42,1% (Великобритания), 43,6% (Герма-

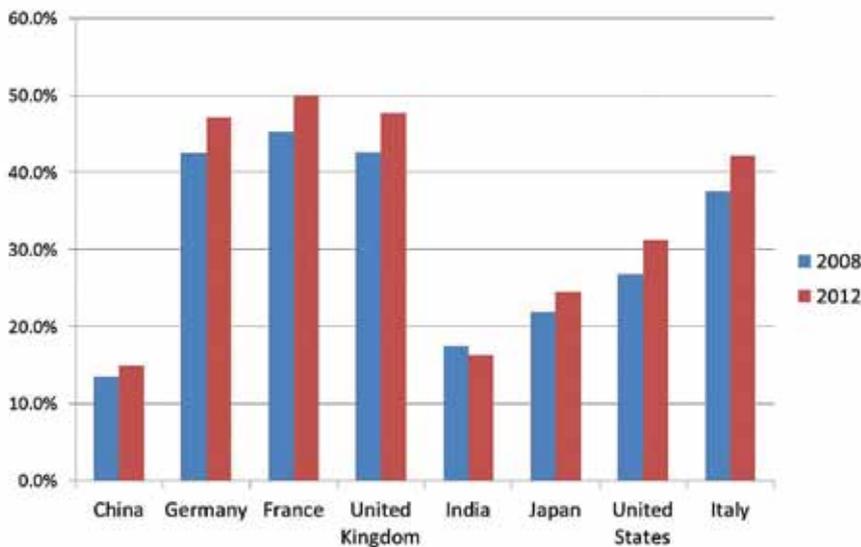


Рис. 1. Процент работ, опубликованных в международном соавторстве

Name	International collaboration (%)	International collaboration	National collaboration
France	45.4	12.6	8.7
Germany	43.6	13.4	9.8
Italy	38.8	13.4	8.6
Russian Federation	29.9	8.4	2.3
United Kingdom	42.1	14.3	10.7
United States	27.3	13.5	13.0

Табл. 1. Доля работ, написанных в международном сотрудничестве, и среднее количество цитирований для статей, подготовленных в международном сотрудничестве и внутри страны

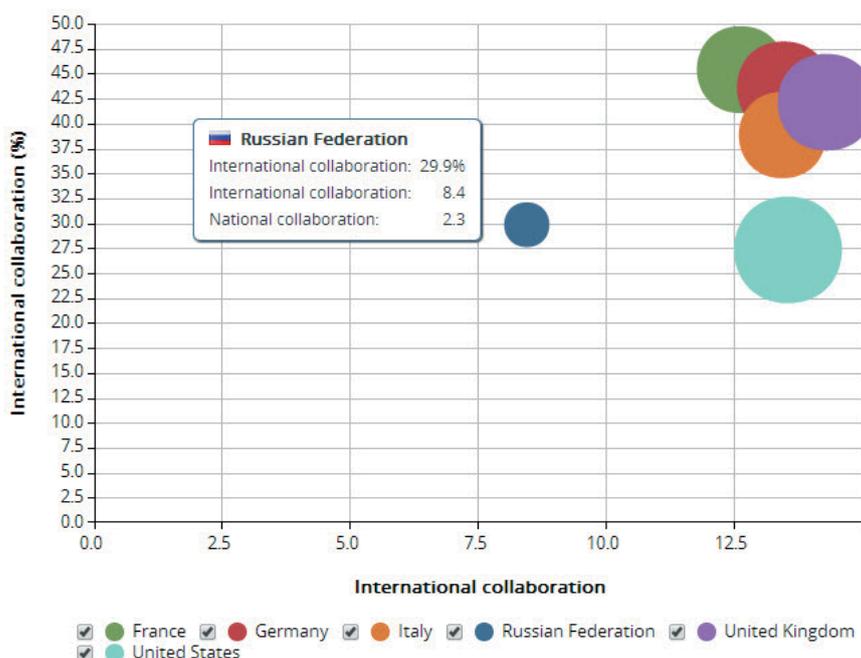


Рис. 2. Работы с международным соавторством

ния), 45,4% (Франция). Показатель США – 27,3% – подтверждает высокую «внутреннюю емкость» научной среды этой страны.

При этом мы видим, что согласно данным Scopus, среднее цитирование на 1 статью при международном соавторстве для России составляет 8,4 (колонка International collaborations), притом, что среднее цитирование на 1 статью с соавторами внутри страны – 2,3 (колонка National collaborations), что показывает более чем тройное превосходство «веса» статей в международном соавторстве над внутривосрийским соавторством. Аналогичные результаты можно увидеть и для большинства стран референтной группы из Европы (табл. 1).

Кроме статистического сравнения, которое имеет свои ограничения, не менее важно проанализировать, насколько степень сотрудничества отражает его «полезность» для двух сторон соавторства – со стороны авторов/страны инициатора и авторов/страны партнера. В данном случае, показатель «полезности» рассматривается с точки зрения FWCI (field weighted citation impact, средневзвешенного показателя цитируемости статьи). FWCI измеряет среднее значение цитируемости статьи и сравнивает его со средним значением цитируемости документа аналогичного типа (статьи, доклада конференции или научного обзора) в определенной области знания и сообразно времени публикации.

Индикатор FWCI всегда определяется в отношении к среднемировому значению 1,0 (прокладывается по горизонтальной оси на рис. 3 и рис. 4) и учитывает как различия по динамике цитирования во времени и в частоте цитирования в разных областях знаний, так и различия интенсивности цитирования для разных типов документов. Применяя вышеописанный подход, можно определить, насколько статьи, написанные в международном соавторстве, от-

вечают интересам как автора/страны инициатора, так и автора/страны партнера. В модели ниже горизонтальная ось «х» показывает FWCI сотрудничества, а вертикальная ось «у» – увеличение FWCI для данного сотрудничества в сравнении со всеми международными коллаборациями всех указанных на рисунке партнеров.

Рассмотрим два графика динамики FWCI: один в отношении России при ее сравнении с 20 странами, с которыми, согласно данным Scopus, мы видим наибольшее количество статей с международным соавторством, и второй для сравнения в отношении крупнейшего партнера России в научном мире по данным Scopus – Германии. На первом графике (рис. 3) мы видим, что российские работы, опубликованные в соавторстве с зарубежными партнерами, практически всегда имеют позитивный результат с точки зрения повышения цитируемости совместных статей для российских авторов, где среднее значение FWCI для Российских работ = 1,24. Все международные соавторские работы российских ученых находятся либо в правом верхнем, либо на границе правого верхнего и правого нижнего полей диаграммы превышая, либо находясь на уровне среднемирового значения (1,0 по вертикальной оси).

Для России пятерка лидирующих стран-партнеров по объему международного соавторства на основании анализа данных Scopus выглядит следующим образом: Германия, США, Франция, Великобритания и Италия.

Поставив в центр анализа Германию, мы увидим диаграмму (рис. 4), на которой российские статьи находятся в позитивной динамике цитируемости и значительно выше общемирового значения FWCI 1,0. Российские статьи показаны индикатором, который находится в верхнем левом сегменте схемы, чуть левее линии «раздела», т.е. среднего

- + Статьи в соавторстве показывают более высокие показатели цитируемости для партнера, но не для инициатора	+ + Статьи в соавторстве показывают высокие показатели цитируемости для обеих сторон.
- - Статьи в соавторстве не приносят какого-либо заметного увеличения цитируемости ни для партнера, ни для инициатора.	+ - Статьи в соавторстве показывают повышение цитируемости для инициатора, но не для партнера.

Табл.2. Анализ цитируемости статей в соавторстве в корреляции с FWCI

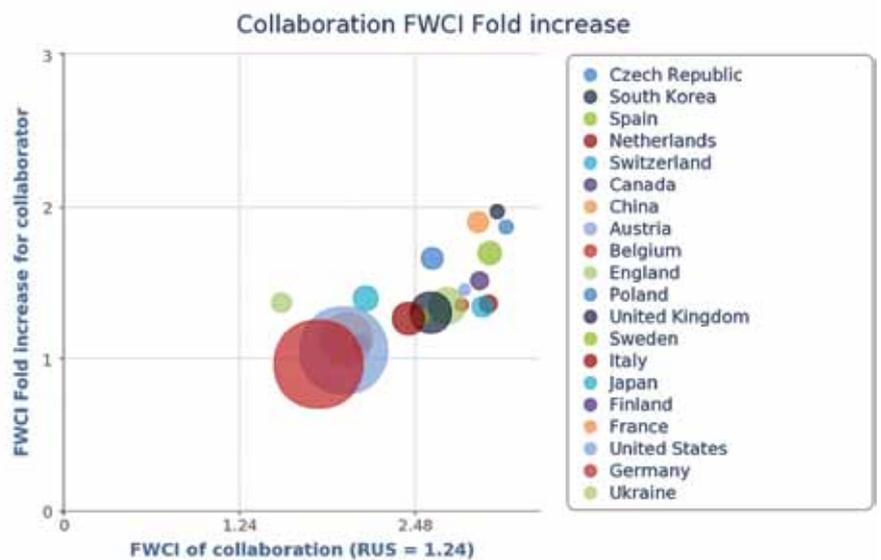


Рис.3. Сравнительная динамика индекса FWCI для России (визуализация)



Рис.4. Сравнительная динамика индекса FWCI для Германии (визуализация)

значения FWCI для немецких работ, написанных в соавторстве, которое равно 1,87.

Возможности компаративного и кросс-анализа по различным показателям Scopus практически безграничны, и, учитывая ограничение объема публикации в Вестнике РФФИ, мы рекомендуем заинтересовавшимся читателям обратиться к страницам отчетов, приведенных в разделе «Использованные материалы», или связаться с автором для получения дополнительных комментариев.

Завершая этот краткий обзор, хотелось бы отметить, что данные Scopus, взятые для проекта анализа конкурентоспособности науки Великобритании, в приложении к России вполне коррелируют с данными РФФИ. Это позволяет с надеждой смотреть на дальнейшие совместные проекты Elsevier и РФФИ

по синхронизации научных метаданных российского и иностранного происхождения и использовать подобные аналитические выкладки, проведенные в различных «срезах», для поддержки принятия обоснованных решений в сфере финансирования науки и технологий и определения текущих и будущих тенденций развития в среднесрочной и долгосрочной перспективе.

*И.А. Осипов,
PhD. Управляющий директор
Elsevier в России*

Литература ●

1. Fowler, Nick

2014. Research as a driver of economic growth. Public Presentation, Warsaw, Jan 30, 2014.

2. Elsevier

2013. International Comparative Performance of the UK Research Base – 2013. A report prepared by Elsevier for the UK's Department of Business, Innovation, and Skills (BIS). Publisher: Elsevier. Internet: www.bis.gov.uk.

3. Kamalski J., Plume A.

2013. Comparative Benchmarking of European and US Research Collaboration and Research Mobility. A report prepared in collaboration between Science Europe and Elsevier's SciVal Analytics. Publisher: Elsevier.

Сотрудничество фондов фундаментальных исследований Украины и России: взгляд с украинской стороны на результаты проведенных конкурсов

Официальным началом международного сотрудничества Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (ГФФИ) и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) можно считать 27 мая 2008 г. – дату подписания соглашения о сотрудничестве между фондами. В сентябре 2008 г. был объявлен первый совместный конкурс проектов фундаментальных исследований ГФФИ Украины и РФФИ, с последующим их выполнением в 2009–2010 гг. Согласно соглашению о сотрудничестве проекты совместных конкурсов ГФФИ Украины и РФФИ обязательно оцениваются экспертами с обеих сторон, что способствует повышению качества экспертной процедуры отбора и оценки приоритетных научно-технических разработок.

Всего было проведено три совместных конкурса, на которые с украинской стороны было подано 1345 заявки, победителями стали 288 проектов. Это наивысший показатель среди всех конкурсов, проведенных ГФФИ за более чем двадцатилетнюю историю его существования, что свидетельствует о сохранении тесных научных контактов между учеными России и Украины.

Конкурс проводится по семи научным направлениям: физика и астрономия; биология и медицина; научные основы перспективных технологий; наука о земле и проблемы окружающей среды; химия; математика, механика и информатика; наука о человеке и обществе. Традиционно по количеству как поданных проектов, так и проектов-победителей, лидирует физика и астрономия – в среднем по всем конкурсам удельный вес проектов данного направления составил 25,1% поданных и 28,8% проектов-победителей. На втором и третьем месте с небольшим отрывом идут такие направления как: биология и

медицинские науки (соответственно 19,1% и 16,3%) и научные основы перспективных технологий (17,0% и 17,7%). Следует отметить, что распределение проектов-победителей по направлениям в среднем соответствует аналогичному распределению поданных проектов (рис. 1).

Несмотря на многочисленные призывы, звучащие в Украине на разных уровнях управления наукой касательно реформирования и даже ликвидации Национальной академии наук Украины и передачи функции проведения исследований высшим учебным заведениям, данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что, несмотря на увеличение количества поданных заявок со стороны вузов Украины, их удельный вес среди проектов-победителей наоборот снижается. Это еще раз подтверждает высокий потенциал украинской академической науки в проведении фундаментальных исследований.

По результатам выполнения первого и второго конкурсов украинскими учеными было опубликовано более 1500 публикаций, среди которых 61 монография и 860 статей в периодических изданиях (таблица 2). Интересный факт: если лидерство по количеству опубликованных монографий удерживает направление «Наука о человеке и обществе», то по количеству статей лидерство принадлежит проектам направления «Физика и астрономия».

Среди опубликованных монографий хотелось бы отметить совместную работу украинских и российских ученых А.Р. Гачкевича (Институт прикладных проблем механики и математики им. Я.С. Подстригача НАН Украины), Р.С. Мусия (Национальный университет «Львовская политехни-



Рис. 1. Распределение проектов-победителей и поданных проектов по направлениям по результатам трех совместных конкурсов ГФФИ и РФФИ (составлено по данным ГФФИУ)

Ведомственное подчинение организационно-исполнителей	Первый конкурс (2009–2010 гг.)		Второй конкурс (2011–2012 гг.)		Третий конкурс (2013–2014 гг.)	
	Поданные проекты, %	Проекты-победители, %	Поданные проекты, %	Проекты-победители, %	Поданные проекты, %	Проекты-победители, %
Национальная академия наук Украины	61,6	67,4	57,8	72,9	58,8	79,4
Министерство образования и науки Украины	29,2	26,3	32,8	18,8	34,8	16,5
Другие ведомства	9,2	6,3	9,5	8,3	6,5	4,1

Табл.1. Ведомственное распределение проектов-участников совместных украино-российских проектов с украинской стороны

ка»), Д.В. Тарлаковского (Московский авиационный университет) «Термомеханика неферромагнитных электропроводных тел под действием импульсных электромагнитных полей с модуляцией амплитуды», изданную в 2011 г. во Львове. Исследования проводились в рамках совместного украино-российского проекта «Моделирование и исследование физико-механических процессов в телах с примесями при условии нестационарных действий разной физической природы» в 2011–2012 гг.

Направление	Первый конкурс (2009–2010 гг.)			Второй конкурс (2011–2012 гг.)		
	Всего публик.	в том числе		Всего публик.	в том числе	
		монографии	статьи в период. изданиях		монографии	статьи в период. изданиях
Математика, механика и информатика	109	5	54	84	5	51
Физика и астрономия	197	3	130	265	4	162
Химия	83		46	107	-	58
Биология и медицина	88	3	50	80	2	40
Науки о человеке и обществе	133	20	43	27	13	9
Науки о Земле и проблемы окружающей среды	71		36	51	-	33
Научные основы перспективных технологий	127	4	83	133	2	65
Всего	808	35	442	747	26	418

Табл.2. Распределение публикаций, опубликованных украинскими учеными по результатам выполнения первого и второго совместных конкурсов ГФФИ-РФФИ

Одним из направлений аналитико-поисковых исследований, проводимых ГФФИ, являются наукометрические исследования, проводимые по результатам успешно выполненных конкурсных проектов. В результате анализа публикационной активности проектов, выполненных в рамках второго совместного конкурса ГФФИ и РФФИ, было определено, что наибольшее количество публикаций украинскими учеными было размещено в международных изданиях «Acta Crystallographica (Section E)» – 14 публикаций и в издании «Physical Review Bw» – 10 публикаций. Наибольшее число публикаций в списке украинских научных изданий принадлежит журналам «Украинский физический журнал» – 11 публикаций и «Минералогический журнал» – 7 публикаций. В таблице 3 представлен список лидеров среди украинских научных институтов, чьи проекты разместили наибольшее количество публикаций по результатам выполнения проектов второго совместного конкурса ГФФИ–РФФИ.

Если же говорить о проектах-лидерах, то по результатам второго совместного конкурса ГФФИУ–РФФИ ими стали (табл. 4).

Несмотря на фундаментальную направленность исследований, часть полученных результатов имеют практическую составляющую, о чем свидетельствуют около 20 патентов, полученных исполнителями совместных украино-российских проектов по результатам первого и второго конкурсов. Среди них имеются и совместные патенты, полученные учеными как в России, так и в Украине. Например, патент на «Способ ингибирования активности фермента РНК-полимераз», полученный совместно группой российских и украинских ученых на территории Российской Федерации в 2012 г. Исследования проводились в рамках проекта «Клатрохелаты переходных металлов как ингибиторы некоторых ферментов системы биосинтеза нуклеиновых кислот и потенциальные про-

тивоопухолевые и противовирусные препараты» (организации-исполнители: Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, руководители: И.Я. Дубей, Я.З. Волошин). Заслуживает внимания и совместный патент на «Способ получения ультратонких пластинчатых частиц гексагональных ферритов», полученный уже на территории Украины в 2010 г. Данный патент стал результатом исследований, проводимых в рамках совместного украино-российского проекта «Физико-технологические принципы создания биосовместимых магнитных наночастиц для инновационных медико-биологических методик» (организации-исполнители: Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, руководители: Л.П. Ольховик, А.С. Камзин).

Государственным фондом фундаментальных исследований Украины проводится постоянная работа по формированию и популяризации аннотационных сборников завершенных научно-исследовательских проектов, выполненных при финансовой поддержке ГФФИ, которые по самооценкам авторов, исполнителей и экспертным оценкам членов Совета Фонда доведены до определенного уровня практического использования, то есть, могут рассматриваться как инновационно-ориентированные. В 2013 г. был подготовлен третий выпуск аннотационных сборников, в который вошли 9 проектов, выполненных в рамках второго совместного конкурса ГФФИ и РФФИ, среди них (табл. 5).

Говоря о сотрудничестве фондов фундаментальных исследований Украины и России, следует отметить также совместный конкурс, проводимый нашими странами совместно с Беларусью. Данный конкурс, в котором могут принимать участие научные коллективы Черниговской, Брянской и Гомельской областей, посвящен экологической, а именно

Название организации	Количество публикаций
Публикации в международных изданиях	
Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины	17
Национальный университет имени Тараса Шевченко	12
Институт теоретической физики Национального НЦ	12
«Харьковский физико-технический институт»	
Публикации в украинских изданиях	
Институт кибернетики им. В.М. Глушкова НАН Украины	8
Институт математики НАН Украины	7
Институт физики НАН Украины	6

Табл.3. Распределение по институтам публикаций, выполненных по результатам проектов второго совместного конкурса ГФФИ-РФФИ

№ п/п	Название проекта	Организации-исполнители	Руководители	Количество публикаций		
				всего	в том числе	
					статьи в период. изданиях	моно. графии
1	Синтез новых фотонных композиционных материалов с металлическими наночастицами на основе халькогенидных стеклоподобных полупроводников	Дрогобычский государственный педагогический университет им. И. Франка	Кавецкий Тарас Степанович	34	15	1
		Казанский физико-технический институт РАН	Степанов Андрей Львович			
2	Применение методов теории струн и теории поля при изучении нелинейных явлений в низкоразмерных системах	Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины	Загородний Анатолий Глебович	27	27	
		Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И.Алиханова	Морозов Алексей Юрьевич			
3	Фазовые соотношения в оксидных наноразмерных системах $ZrO_2-LnO_n-Al_2O_3$ и функциональные материалы на их основе	Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины	Андриевская Елена Ростиславовна	25	7	1
		Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН	Гусаров Виктор Владимирович			

Табл.4. Лидирующие проекты второго совместного конкурса ГФФИ-РФФИ

чернобыльской тематике. Таких конкурсов, начиная с 2009 г., было проведено уже три, на них было подано около 40 заявок, а победителями стали 14 проектов. Несмотря на сравнительно небольшие масштабы этого конкурса, он является ярким примером определения наиболее острых совместных проблем и приоритетов для наших стран. Результатом выполнения проектов первых двух конкурсов с украинской стороны стали 122 публикации, среди которых 20 монографий и более 60 публикаций в периодических изданиях. Сегодня продолжается выполнение проектов третьего совместного конкурса.

Таким образом, подводя итоги, можно еще раз отметить, что ученых России и Украины связывает многолетняя научная дружба, в результате которой уда-

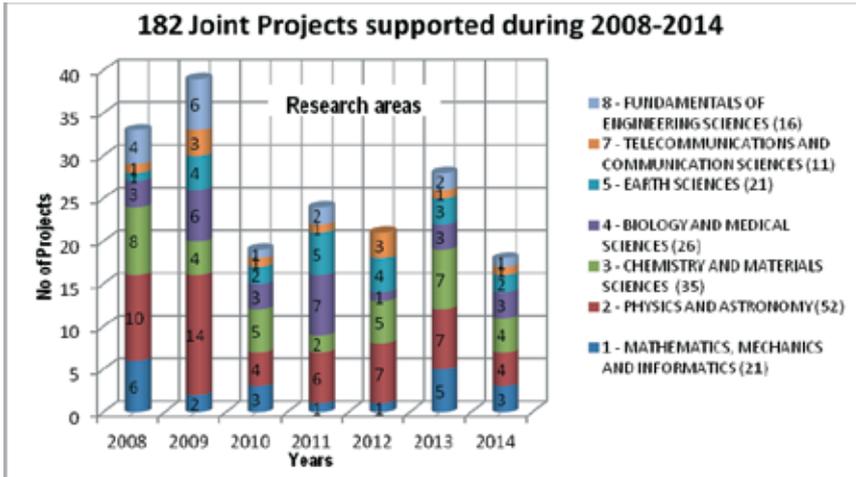


Рис.1. Распределение поддерживаемых проектов по годам и направлениям

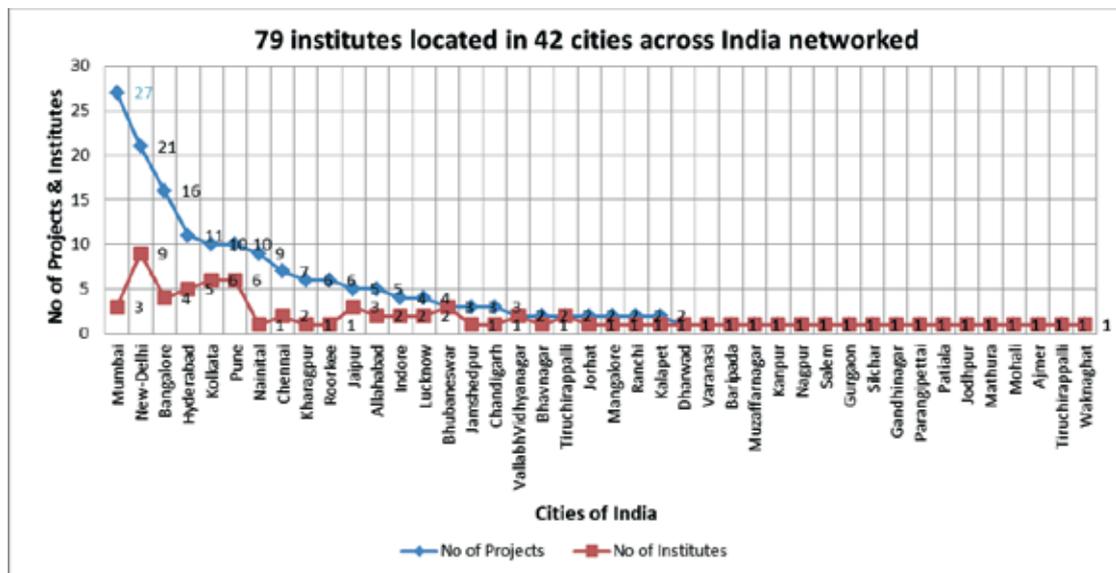


Рис.2. Города и научные учреждения Индии, между которыми были налажены связи в рамках совместных проектов

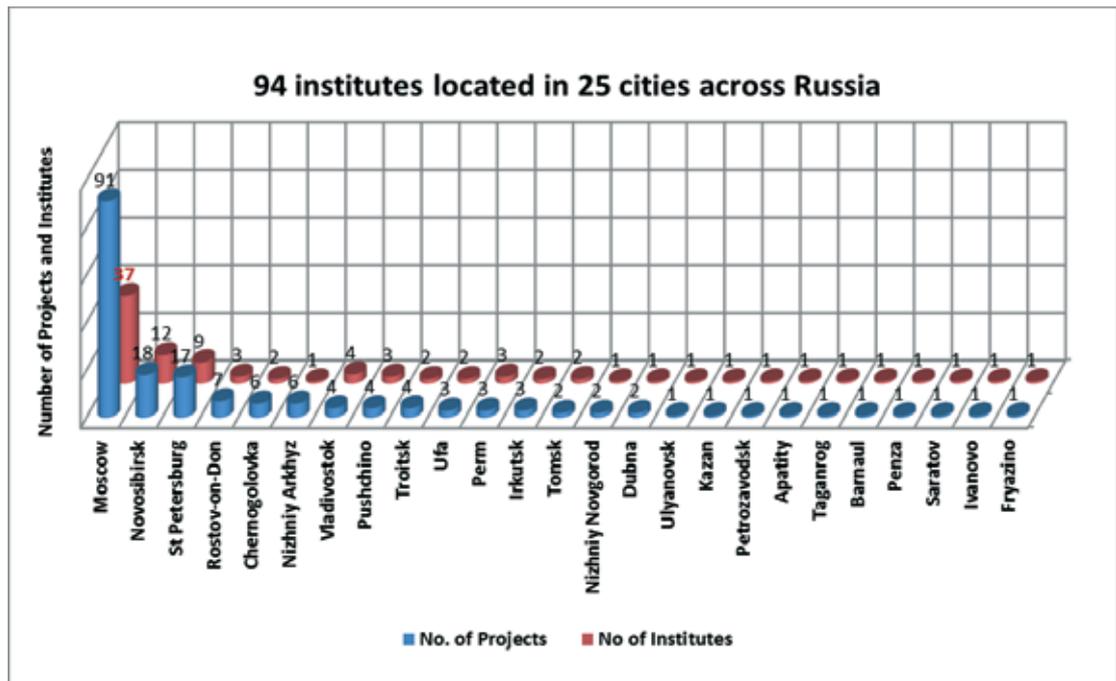


Рис.3. Города и научные учреждения России, между которыми были налажены связи в рамках совместных проектов

успешно объединила сотни исследователей и учреждений двух стран и принесла существенные научные результаты, свидетельством которых стала публикация около 1200 совместных работ. Теперь этот успех необходимо развивать, чтобы извлечь из него максимальную выгоду. Обе стороны готовы расширять круг задач и усиливать поддержку путем запуска междисциплинарных проектов с увеличенным финансированием и применением нисходящего подхода расстановки приоритетов.

Текущее состояние сотрудничества создает обнадеживающую атмосферу. Возможно, пришло время

рассмотреть и запустить более масштабные и долгосрочные программы, отвечающие духу традиционно прочной российско-индийской дружбы и служащие интересам научных сообществ обеих стран.

*Доктор Рама Свами Бансал
(Rama Swami Bansal),*

*советник по научно-техническим
вопросам посольства Индии в Москве*

Совместная работа французских и российских научных групп при поддержке НЦНИ и РФФИ базируется не только в Москве, но и во многих других российских городах. Например, Сибирь, простирающаяся от степей до полярной тундры и имеющая несколько крупных научных и образовательных учреждений, является центром значимых исследований о климате и окружающей среде. Сразу несколько франко-российских структур проявляют интерес к этим исследованиям: Международная ассоциированная лаборатория YAK занимается изучением геохимического цикла углерода и озона в Евразии на основе измерений в воздушном пространстве; научная группа CARWETSIB проводит исследования по био- и геохимии углеродов заболоченных территорий в Западной Сибири; интерес научной группы SAMIA составляет спектроскопия поглощения молекул в атмосфере; Международная ассоциированная лаборатория COSIE занимается изучением долгосрочных взаимодействий человека и окружающей среды в Восточной Сибири.

Необходимо также упомянуть успешное сотрудничество в области

физики, достижения в которой являются одними из главных достижений российской науки. Многие группы из лабораторий НЦНИ в институтах физики, ядерной физики, физики частиц или технических наук и систем тесно сотрудничают с передовыми российскими организациями в рамках структур, поддерживаемых РФФИ: помимо двух крупных институтов им. Прохорова и им. Лебедева Российской Академии Наук в Москве, представленных в нескольких лабораториях и научных группах, группы НЦНИ также работают с престижным Физико-техническим институтом им. Иоффе в Санкт-Петербурге, научные интересы которого лежат в области наноструктур и полупроводниковых соединений. Физика лазеров и оптической информатики является предметом плодотворного сотрудничества с Институтом лазерной физики в Новосибирске, тогда как интересы НЦНИ в области сверхсильных световых полей выражены сотрудничеством с Институтом прикладной физики в Нижнем Новгороде. Также можно выделить несколько совместных проектов в области теоретической физики с Институтом Ландау в Черногловке, или в области ядерной физики с Научным центром Курчатовского института в Москве и с Объединенным институтом ядерных исследований в Дубне.

*Мишель Тарарин, PhD,
директор Московского бюро Национального центра
научных исследований Франции*

Российско-германский научный colloquium в Москве

Коришунов Ю.М.

Летом прошлого года в Москве в Российской академии наук (РАН¹) под эгидой Института всеобщей истории (ИВИ) РАН и Института современной истории (ИСИ) (Мюнхен-Берлин, Федеративная Республика Германия (ФРГ)), при поддержке Министерства иностранных дел (МИД) Российской Федерации (РФ), Министерства культуры РФ² и Российского фонда фундаментальных исследований (номер гранта 13-06-06011г) состоялось XVI заседание Совместной комиссии по изучению новейшей истории российско-германских отношений и в его рамках научный colloquium «От войны к революциям: общественно-политическое развитие России и Германии, 1914–1919 гг.».

В мероприятии приняли участие российские и германские историки, дипломаты, преподаватели вузов, представители российских органов государственного управления, отечественных научных и общественных фондов. Вечером 4 июля в Культурном центре Управления по обслуживанию дипломатического корпуса при МИД РФ состоялся прием участников colloquium и заседания Комиссии от имени МИД РФ.

Совместная комиссия по изучению новейшей истории российско-германских отношений (Комиссия) была создана в августе 1997 г. после обмена нотами между правительствами РФ и ФРГ³. У истоков формирования российской части Комиссии стояли МИД РФ, РАН, Федеральная архивная служба⁴ России (Росархив), германской части Комиссии – Министерство внутренних дел (МВД) ФРГ и МИД ФРГ⁵. Главная цель Комиссии состоит в содействии российско-германского научного сотрудничества в области исто-

рических исследований улучшению российско-германских отношений в целом⁶.

В Комиссию входят руководители государственных архивных ведомств России и Германии, архивов министерств иностранных дел обеих стран, архивных подразделений Федеральной службы безопасности России и бывшей Службы государственной безопасности ГДР, а также ученые-историки РАН и университетов России и Германии. Сопредседателями российской и германской частей Комиссии являются директор ИВИ РАН академик А.О. Чубарьян и доктор исторических наук профессор Х. Мёллер⁷.

Комиссия ежегодно проводит поочередно в России и Германии свои пленарные заседания, где подводятся итоги работы по реализации научно-исследовательских проектов, курируемых Комиссией. Одновременно в программы заседаний Комиссии неизменно включаются colloquiums или конференции по одной из наиболее актуальных проблем истории российско-германских отношений в XX в. Материалы colloquiums и конференций в рамках

¹ В «Президентском зале» Главного здания РАН (Ленинский проспект, д. 32а).

² Министерство культуры РФ является базовым координатором в рамках правительственного Оргкомитета (учрежден в марте 2013 г.) по подготовке юбилейных мероприятий 2013-2014 гг., связанных со столетием начала Первой мировой войны.

³ Первоначальная договоренность об образовании Комиссии была достигнута в мае 1994 г. между Президентом РФ Б.Н. Ельциным и Федеральным канцлером ФРГ Х. Коелем (это прописано в тексте упомянутой ноты).

⁴ В настоящее время Федеральное архивное агентство (находится в ведении Министерства культуры РФ).

⁵ С 1 февраля 2014 г. германская часть Комиссии передана Уполномоченному Правительства ФРГ по делам культуры и средств массовой информации.

⁶ В этой связи представляется необходимым назвать работы, вышедшие с грифом Комиссии (публикации архивных документов, научно-справочные издания, монографии): Политика Советской военной администрации в Германии в области культуры, науки и образования: цели, методы, результаты. 1945-1949 гг. Сборник документов. Отв. ред. Я. Фойцик, Н.П. Тимофеева. М., «Росспэн», 2006, 975 с. (книга (также с грифом Комиссии) издана в ФРГ в 2005 г.); Советская военная администрация в Германии. 1945-1949. Справочник. Отв. ред. Я. Фойцик, Т.В. Царевская-Дякина, А.В. Доронин. М., «Росспэн», 2009, 1031 с. (книга (также с грифом Комиссии) издана в ФРГ в 2009 г.); Томас Л.Я. Жизнь Г.В. Чичерина. М., «Собрание», 2010, 280 с. В последние годы Комиссия активно участвовала в реализации следующих проектов: 1) «Предатель – ты, Сталин!». Коминтерн и коммунистические партии в начале Второй мировой войны (1939-1941 гг.): утраченная солидарность левых сил. Сборник документов. Отв. ред. Б. Байерляйн. М., «Росспэн», 2011, 679 с.; 2) подготовка и издание четвертого тома (СССР и германский вопрос. 1941-1949: Документы из российских архивов. В 4-х т. Т. IV: 18 июня 1948 г. – 5 ноября 1949 г. Отв. ред. А.М. Филитов, Й. Лауфер. М., «Международные отношения», 2012, 775 с.) документов серии «СССР и германский вопрос, 1941-1949 гг.» (исполнителями по первым трем томам (1996, 2000, 2003 годы печати), а также названному четвертому тому являлись МИД РФ и Центр изучения новейшей истории в Потсдаме).

⁷ В 1989-1992 гг. директор Германского исторического института в Париже, в 1992-2011 гг. директор ИСИ, в настоящее время профессор Университета им. Людвиг Максимилиана (Мюнхен), член редакционных коллегий ряда периодических изданий («Ежеквартальник новейшей истории», «Документы внешней политики ФРГ»).

**Подписано в печать 28.03.2014. Формат 60 x 90 ¹/₈.
Печ. л. 12,3. Тираж 1100 экз.**

Оригинал-макет ЗАО «ИТЦ МОЛНЕТ»
123104, г. Москва, Малый Палашевский пер., д. 6
Тел./факс: (495) 927 0198,
e-mail: info@molnet.ru
Печать ООО «ТрансАвтоматизация»
121433, г. Москва, ул. Б. Филевская, д. 41, корп.1