

УДК 535.33+534.4

ФОРМА КОНТУРОВ ПОЛОС В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ЖИДКОСТЕЙ

© В.В. Лазарев, А.С. Краузе

Рассмотрено влияние межмолекулярных взаимодействий на форму контуров полос в колебательных спектрах жидкостей. Получены выражения, описывающие контуры полос при различной силе межмолекулярных взаимодействий. Показано, что усиление межмолекулярного взаимодействия увеличивает гауссов вклад в форму контура полосы. Эффект наиболее заметен на полосах внутримолекулярных колебаний атомов, через которые преимущественно осуществляется это взаимодействие.

Ключевые слова: колебательный спектр жидкости, форма контура, межмолекулярные взаимодействия, флуктуации.

Несмотря на большую подвижность молекул в жидкости, в ней существует короткоживущий ближний порядок в пространственном расположении частиц, нет дальнего, но есть ближний порядок (например, сольватные комплексы) [1].

Динамический характер и малое время жизни затрудняют его экспериментальное изучение на молекулярном уровне. Большая информация о межмолекулярных взаимодействиях и динамике молекул в жидкостях содержится в форме контуров полос в колебательных спектрах (ИК и КР). Механизм формирования контуров полос сложен: контуры полос формируются одновременно многими процессами.

Одним из них являются броуновские флуктуации мгновенного локального окружения молекул, вызывающие флуктуацию частот внутримолекулярных колебаний атомов. В результате наблюдаемые контуры линий являются усредненной по времени и всем возможным мгновенным локальным окружениям суммой составляющих, каждая из которых соответствует своему мгновенному ближнему порядку.

Наиболее отчетливо эти флуктуации проявляются в форме контуров полос, обуслов-

ленных колебаниями атомов, через которые, преимущественно, осуществляется взаимодействие между молекулами.

Если временное разрешение экспериментального метода превышает время жизни локального окружения, то жидкость представляется однородным континуумом, всякая внутренняя структура которого усреднена тепловым движением молекул.

В колебательных спектрах жидкостей картина иная. Время жизни ближнего порядка превышает время релаксации внутримолекулярных колебаний, внутримолекулярное колебание существует в течение времени, когда ближний порядок остается практически неизменным. Поэтому в колебательных спектрах жидкость представляется набором дискретных мгновенных локальных ближних порядков со своим межмолекулярным взаимодействием и положением составляющих внутри огибающей.

На основе такой модели жидкости построим теоретически модельный контур полосы в колебательном спектре и проанализируем изменение его формы при различной силе межмолекулярных взаимодействий. Сделаем допущения:

1) ширина всех однородно уширенных составляющих одинакова и постоянна;

ЛАЗАРЕВ Владимир Валентинович – к.ф.-м.н., Уфимский государственный авиационный технический университет, e-mail: lvlad@inbox.ru

КРАУЗЕ Александр Сергеевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: askrauze@inbox.ru

2) молекулы – затухающие гармонические осцилляторы;

3) рассмотрим только колебательное движение, что справедливо для контуров в чисто колебательных спектрах (например, спектрах изотропного комбинационного рассеяния света).

Обычно контур спектральной полосы характеризуют только его шириной на полувысоте (FWHM) и информация, содержащаяся в форме контура, во многом теряется.

Уширение полос условно разделяют на однородное и неоднородное. Однородное уширение одинаково для всех молекул жидкости и связано с релаксацией колебаний. Неоднородное уширение неодинаково для различных молекул и связано со взаимодействием молекул с окружением и его броуновскими флуктуациями.

Их следствием являются флуктуации потенциала межмолекулярного взаимодействия и частот внутримолекулярных колебаний (спектральная диффузия). Эффект наиболее заметен у колебаний атомов, через которые преимущественно осуществляется межмолекулярное взаимодействие. Хорошо известно различие частот одних и тех же внутримолекулярных колебаний в газовой и жидкой фазах вещества. Дополнительные смещенные полосы появляются в колебательных спектрах жидкостей при образовании моле-

кулярных ассоциатов, на чем основано исследование ассоциации молекул и ионов в жидкостях по колебательным спектрам (см. например, [2]).

Считая жидкость эргодической системой, используем статистические методы ее описания. Статистическое распределение частот и амплитуд однородно уширенных составляющих определяют форму огибающей. Такой неоднородно уширенный контур называют статистическим контуром, подчеркивая тем самым его природу.

Если частоту колебаний молекулярного осциллятора представить как $\nu(t) = \nu_0 + \nu_1(t)$, где ν_0 – частота данного внутримолекулярного колебания в жидкости, то $\nu_1(t)$ характеризует флуктуацию колебательной частоты по стационарному стохастическому закону вследствие флуктуаций межмолекулярных взаимодействий [3].

Согласно флуктуационной теории формы контуров полос [4], наблюдаемый контур колебательной полосы есть сумма составляющих (огибающая), каждая из которых обусловлена молекулой в своем мгновенном локальном окружении (ближнем порядке). Флуктуациями окружения обусловлена спектральная диффузия этих составляющих (перемещение внутри контура). Форма огибающей определяется статистикой флуктуаций локального окружения (рис. 1).

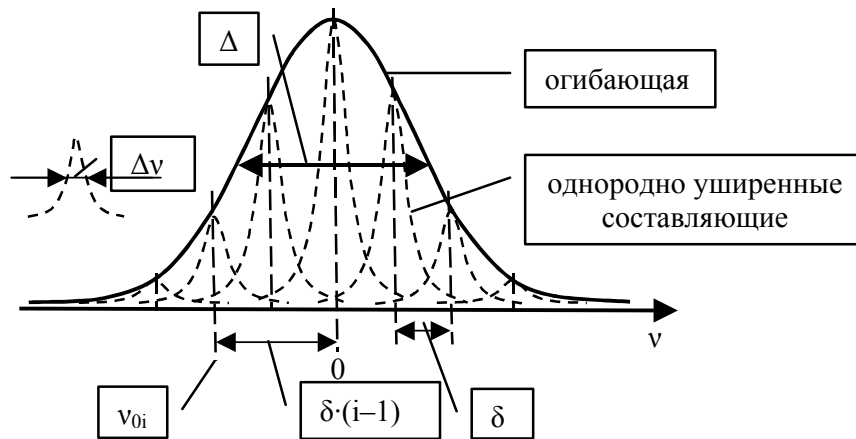


Рис. 1. Неоднородно уширенная огибающая, заполненная однородно уширенными составляющими: Δ – ширина огибающей (FWHM); $\Delta\nu$ – ширина и ν_{0i} – частота максимума составляющей; $\delta \cdot (i-1)$ – смещение однородно уширенной составляющей относительно центра огибающей

Рассматривая молекулу в мгновенном локальном окружении как затухающий гармонический осциллятор, имеем лоренцеву форму его контура [5]:

$$I_i(\nu) = I_{0i} \frac{1}{4\pi^2(\nu - \nu_{0i})^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}, \quad (1)$$

где γ – коэффициент затухания осциллятора, ν_{0i} – частота максимума составляющей, I_{0i} – ее интенсивность.

Наблюдаемый контур (огibaющая) $I(\nu)$ есть сумма таких лоренцевских составляющих

$$I(\nu) = \sum_{i=1}^N I_i(\nu), \quad (2)$$

здесь N – число компонент.

Интенсивности составляющих I_{0i} определяются смещением составляющей от центра огibaющей и подчиняются статистическому закону распределения частиц по энергиям.

Считая, что квантовые эффекты отсутствуют, используем классическое распределение Максвелла

$$f(E) = C \cdot e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (3)$$

Интенсивности составляющих в максимуме I_{0i} в (1) в соответствии с (3) будут:

$$I_{0i} = C \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (4)$$

Энергия E_i определяет ν_{0i} – положение i -й лоренцевской составляющей внутри огibaющей (рис. 1).

Энергия молекулы $E = E_n + E_k$, кинетическая энергия E_k определяется температурой жидкости T , потенциальная энергия E_n – межмолекулярными взаимодействиями, а следовательно, мгновенным локальным ближним порядком.

Поступательное движение молекул, имеющее в жидкостях колебательный характер, вызывает доплеровское уширение и смещение лоренцевых составляющих. Скорости теплового движения молекул в жидкости более чем на порядок меньше, чем в газах, например, для молекул ацетонитрила

(CH_3CN) в газовой фазе при комнатной температуре ($T = 300$ К) среднеквадратичная скорость $V \approx 427$ м/с. Для оценки в жидкости возьмем $V \approx 40$ м/с, откуда доплеровский сдвиг $\Delta\nu = \nu_0 V/c = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (для линии 1000 см^{-1} $\nu_0 \sim 10^{14}$ Гц), что менее 0.01% ширины полосы и им можно пренебречь.

Доплеровское уширение $\Delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c} \times \sqrt{\frac{2 \cdot \ln 2 \cdot kT}{m}} = 10^8$ Гц. Или в волновых числах $\Delta\tilde{\nu}_D \approx 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ($d\tilde{\nu} = \frac{d\nu}{c} \rightarrow \Delta\tilde{\nu} = \frac{\Delta\nu}{c} \rightarrow \Delta\tilde{\nu}_D = \frac{\Delta\nu_D}{c} \approx 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$), что $\sim 0.1\%$

ширины полос в жидкостях ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$). Ясно, что влиянием на форму контуров полос поступательного движения молекул в жидкости (и их кинетической энергии) можно пренебречь, т.е. $E \approx E_n$, но E_n можно представить в виде $E_n(t) = E_{n0} + E_{n1}(t)$. E_{n0} – не зависящее от времени среднее значение энергии межмолекулярного взаимодействия в жидкости (оно определяет изменение частоты при переходе газ – жидкость), $E_{n1}(t)$ – флуктуация энергии межмолекулярного взаимодействия, обусловленная флуктуацией ближнего порядка. $E_{n1}(t)$ определяет разброс частот лоренцевых составляющих и их амплитуды в соответствии с (4). Поэтому в (4) E_i – это отклонение энергии межмолекулярного взаимодействия от среднего значения в жидкости (флуктуация энергии), т.е. в (4) $E_{n1}(t) \equiv E_i$.

В гармоническом приближении частота колебаний: $\nu_{0i} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$, где m – приведенная колеблющаяся масса, k – силовая постоянная внутримолекулярной связи. Флуктуация частоты колебания $\Delta\nu_{0i}$ связана с флуктуацией силовой постоянной Δk :

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \rightarrow \nu \cdot = \frac{1}{2\pi\sqrt{m}} \sqrt{k} \rightarrow \nu^2 = \\ &= \frac{1}{4\pi^2 m} \cdot k \rightarrow d(\nu^2) = \frac{1}{4\pi^2 m} \cdot dk \rightarrow \Delta(\nu^2) \propto \Delta k ; \end{aligned}$$

$$\Delta(\nu^2) \propto \Delta k .$$

Для построения модельного контура возьмем лоренцевы составляющие равноот-

стоящими друг от друга с шагом δ , а частоты будем отсчитывать от центра огибающей (рис. 1). В этом случае $\Delta v \equiv v_{0i} = \delta \cdot (i-1)$, и, окончательно, $[\delta^2 \cdot (i-1)^2] \sim \Delta k$. Учитывая $\Delta k \sim E$, имеем $[\delta^2 \cdot (i-1)^2] \sim E = E_{0i}$ или $\beta \cdot \delta^2 \cdot (i-1)^2 = E_{0i}$, где β – некоторый коэффициент пропорциональности. Согласно [6; 7] под влиянием ион-молекулярных взаимодействий в ионных растворах ацетонитрила CH_3CN при координации молекулы растворителя к катиону (Na^+ , Li^{2+}) его полосы ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$) смещаются на $\Delta \tilde{\nu}_0 \approx 10 \text{ см}^{-1}$, т.е. относительное изменение частоты составляет $\sim 1\%$. Относительное изменение силовой постоянной будет $(0.01)^2 = 10^{-4}$ ($\Delta v_{0i}^2 \sim \Delta k$) поэтому в первом приближении будем считать $\Delta k \sim E$ и $\beta \cdot \delta^2 \cdot (i-1)^2 = E_{0i}$. Теперь (4) будет

$$I_{0i} = C \cdot e^{-\frac{\beta \cdot \delta^2 \cdot (i-1)^2}{kT}} \quad (5)$$

Согласно [6; 7] энергия взаимодействия молекула растворителя (CH_3CN) – катион составляет $\Delta E_0 \approx 10^{-19} \text{ Дж/молекула}$. Откуда

$$\Delta E_0 = \beta \Delta \tilde{\nu}^2 \rightarrow \beta = \frac{\Delta E_0}{\Delta \tilde{\nu}^2} = \frac{10^{-19}}{(10^2)^2} = 10^{-21} \left[\frac{\text{Дж}}{(\text{см}^{-1})^2} \right]$$

Отсюда (5) примет вид

$$I_{0i} = C \cdot e^{-\frac{\beta \cdot \delta^2 \cdot (i-1)^2}{kT}},$$

где $\beta = 10^{-21} \left[\frac{\text{Дж}}{(\text{см}^{-1})^2} \right]$, а δ в см^{-1} . (6)

Или для $T = 300 \text{ К}$

$$I_{0i} = C \cdot e^{-0.241 \cdot \delta^2 \cdot (i-1)^2} \quad (7)$$

Лоренцевы контуры симметричны относительно своего максимума. Флуктуация энергии E в (3) с равной вероятностью происходит как в большую, так и в меньшую сторону от среднего значения. Поэтому огибающая симметрична относительно максимума и лоренцевы составляющие расположены относительно него симметрично (см. рис. 1). Они в общем случае описываются выражениями

$$I(v) = \frac{\left(\frac{\Delta v}{2}\right)^2}{(v - v_{0i})^2 + \left(\frac{\Delta v}{2}\right)^2} \quad \text{и}$$

$$I(v) = \frac{\left(\frac{\Delta v}{2}\right)^2}{(v + v_{0i})^2 + \left(\frac{\Delta v}{2}\right)^2}$$

(использован общий вид нормированного лоренцевого контура), Δv – ширина (FWHM), v_{0i} положение максимума.

N в (2) – число возможных локальных мгновенных ближних порядков, по порядку величины $\sim N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$, однако для построения модельного контура можно ограничиться значительно меньшим значением N .

Амплитуда лоренцевых составляющих в (7) – быстроубывающая функция, поэтому вклад составляющих в «крылья» огибающей при больших значениях i пренебрежимо мал. Ограничивая отношение «сигнал : шум» величиной 1:100 (в реальных спектрах КР обычно меньше) и взяв амплитуду составляющих 0.01 (при больших значениях i амплитуда лоренцевых составляющих меньше уровня шумов), можно оценить максимально необходимое для построения модельного контура число лоренцевых составляющих N (брать в (8) большее число составляющих смысла нет). Отсюда

$$\exp[-0.241 \cdot \delta^2 \cdot (i-1)^2] = 0.01 \rightarrow 0.241 \cdot \delta^2 \cdot (i-1)^2 \approx \approx 4.6 \rightarrow \delta \cdot (i-1) = 4.637 \rightarrow N \approx \frac{4.64}{\delta}$$

Распределение амплитуд составляющих (7) является гауссовой кривой, имеющей в общем случае вид:

$$I(v) = \exp\left(-\frac{v^2}{\Delta_0^2}\right),$$

где Δ_0 ширина контура.

При увеличении силы межмолекулярных взаимодействий ширина полос возрастает (например, при переходе газ – жидкость), поэтому величина Δ_0 связана с силой межмолекулярных взаимодействий и возрастает с их увеличением, которые можно учесть, введя в (7) Δ_0 :

$$I_{0i} = C \cdot e^{-0.241 \cdot \left(\frac{\delta}{\Delta_0}\right)^2 \cdot (i-1)^2} \quad (8)$$

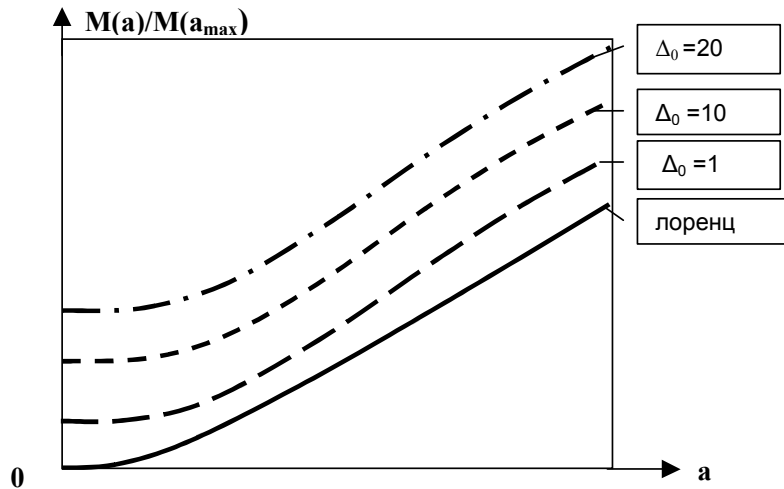


Рис. 2. Зависимость второго частотного момента от пределов интегрирования при различной силе межчастичных взаимодействий

Форма огибающей в общем случае будет

$$I(\nu) = \sum_{i=1}^N \left\langle \exp\left(-0.241 \cdot \left(\frac{\delta}{\Delta_0}\right)^2 (i-1)^2\right) \cdot \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2 \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{1}{[\nu - \delta(i-1)]^2 + \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2} + \frac{1}{[\nu + \delta(i-1)]^2 + \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2} \right] \right\rangle. \quad (9)$$

По (9) были рассчитаны модельные контуры полос при различных значениях величины Δ_0 (различная величина энергии межмолекулярного взаимодействия).

Форма контуров полос анализировалась по зависимости второго частотного момента спектрального распределения M_2 от пределов интегрирования. Зависимости M_2 от пределов интегрирования (от величины a) для модельных контуров, вычисленная по (10) при различных значениях Δ_0 , показана на рис. 2.

$$M(a) = \int_0^a x^2 \cdot \sum_{i=1}^N \left\langle \exp\left(-0.241 \cdot \left(\frac{\delta}{\Delta_0}\right)^2 (i-1)^2\right) \cdot \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2 \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{1}{[\nu - \delta(i-1)]^2 + \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2} + \frac{1}{[\nu + \delta(i-1)]^2 + \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2} \right] \right\rangle. \quad (10)$$

Такой анализ основан на сильном влиянии формы контура полосы на вид этой зависимости. Так, например, для гауссового контура эта зависимость нелинейна и имеет

S-образный вид, достигая некоторого предела («насыщение»). Для лоренцева контура эта зависимость – линейная монотонно возрастающая функция. Вычисления проводились с помощью пакета Mathcad 15.

Из рис. 2 видно, что при увеличении Δ_0 возрастает гауссов вклад в форму контура, зависимость M_2 от пределов интегрирования становится нелинейной. На начальных участках кривой (соответствующих области вблизи максимума спектральной полосы) эти изменения наиболее заметны. Экспериментально увеличение гауссового вклада в форму контура наблюдалось в [8] в ионных растворах (нитрометана), где контуры полос молекул, входящих в состав первых координационных сфер катионов, имели больший гауссов вклад, чем контуры полос молекул, не вошедших в нее. В составе первой координационной сферы ионов взаимодействие между молекулами больше, чем между молекулами, не вошедшими в нее. Это подтверждает вывод об увеличении гауссового вклада в форму контура при увеличении взаимодействия.

Образование ассоциатов означает возникновение в жидкости ближнего порядка, возникновение которого в жидкостях должно проявляться в увеличении гауссового вклада в форму контуров полос, обусловленных колебаниями атомов, через которые преимущественно осуществляется взаимодействие между молекулами в ассоциате.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
2. Перельгин И.С. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 100–199.
3. Kubo R. A stochastic theory of line-shape and relaxation // In: Fluctuation, relaxation and resonance in magnetic systems. Edinburg and London, 1961. P. 23–68.
4. Наберухин Ю.И. Лекции по молекулярной спектроскопии: спецкурс для студентов-физиков НГУ. Новосибирск: Изд-во Новосибирск. гос. ун-та, 1973. 294 с.
5. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 896 с.
6. Перельгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С., Маккамбаев Д. // Журн. Физич. Химии. 1992. Т. 66, № 11. С. 2965–2969.
7. Dagnino M.R., La Manna G., Paolini L. // Chem. Phys. Letters. 1976. V. 39, №3. P. 552–556.
8. Перельгин И.С., Краузе А.С., Ахмадеева М.Т. // Хим. Физика. 1991. Т. 10, №12. С. 1663–1669.



THE SHAPE OF CONTOUR BANDS IN VIBRATIONAL SPECTRA OF LIQUIDS

© V.V. Lazarev, A.S. Krauze

The influence of intermolecular interactions on the shape of the contour bands in the vibration spectra of liquids is considered. The expressions describing bands contours at intermolecular interactions of different force have been obtained. The increasing magnitude of the intermolecular interactions is shown to increase the Gaussian contribution to the shape of the contour bands. The effect is most noticeable for the intra-molecular vibrations of the atoms through which the interaction mainly takes place.

Key words: the vibrational spectrum of liquid, the shape of the contour, intermolecular interactions, fluctuations.

ОЗОНОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ (+)-3-КАРЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ КАК ЗАЛОГ УСПЕХА В СИНТЕЗЕ ЭНАНТИОМЕРНЫХ 1,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 2,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНОВ

© Ф.З. Макаев

Обзор представляет собой анализ авторских данных по использованию 2- и 3-каренов в синтезе энантиомерных 1,3-дизамещенных 2,2-диметилциклопропанов путем озонолитического расщепления С=C двойной связи природного скелета или несимметричных производных, связанных с диметилциклопропаном.

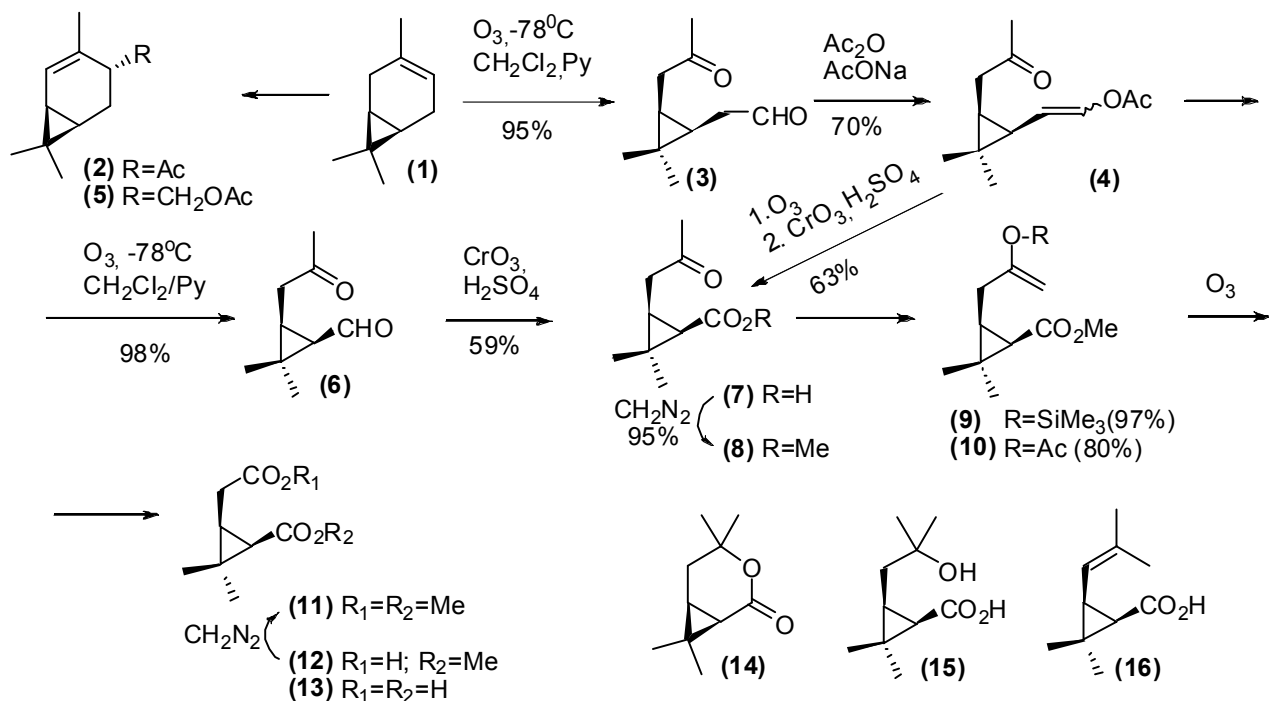
Ключевые слова: 2-карены, 3-карен, озонлиз, энантиомеры, 1,3-дизамещенные 2,2-диметилциклопропаны.

Доступность (+)-3-карена (**1**), возобновляемый характер его источников, достаточно высокая оптическая чистота, наличие в его молекуле реакционноспособной двойной связи и готового 2,2-диметил-1,3-дизамещенного циклопропанового фрагмента, а также возможность синтеза продуктов, принадлежащих к антиподным рядам, делает монотерпен (+)-3-карена, как и другие циклические монотерпены, уникальным исходным веществом в органическом синтезе [1–5; 12]. К началу наших исследований использованию (+)-3-карена (**1**) в энантиоселективных синтезах практически важных, в том числе природных веществ было уделено большое внимание. Анализ литературных данных позволил прийти к заключению, что перспективным направлением исследований по синтезу на основе монотерпена (**1**) остается получение продуктов, необходимых для синтеза энантиомерно чистых 1,3-дизамещенных 2,2-диметилциклопропанов. Учитывая строение каренов, атака реагентов на их молекулу направляется, как правило, на двойную углерод-углеродную связь, и первичные продукты его расщепления имеют, как и сам (+)-3-карен (**1**), десять атомов углерода [3–4]. Дальнейшая трансформация этих веществ приводит к соединениям с большим или меньшим числом атомов углерода. Именно эти направления мы и разрабатывали с использованием озона для рас-

щепления С = С и С = N связей. Следует упомянуть, что большинство синтетических пиретроидов представляют собой сложные эфиры, кислотная составляющая которых за очень редким исключением относится к циклопропанкарбонным кислотам. Особо ценными свойствами обладают пиретроиды, в которых кислотные компоненты присутствуют в оптически активной форме [5–6; 13–16]. Один из путей получения таких кислот – это расщепление природного монотерпена (+)-3-карена (**1**) или его производных – (+)-4 α -ацетил- (**2**) и (+)-4 α -ацетоксиметил (**5**) 2-каренов, получаемых относительно простыми и эффективными методами из (+)-3-карена (**1**).

Нами исследованы пути синтеза энантиомерных *цис*-3-(метилоксикарбонилметил)-2,2-диметил-1-метилоксикарбонилциклопропанов (**11**) (схема 1) и (**19**) (схема 2) – эфиров *цис*-гомокароновых кислот (**13**) и (**20**) из (+)-3-карена (**1**) [17–26].

(-)-Диэфир (**11**), представляющий собой важный промежуточный продукт для синтеза (+)-дигидрохризантемолактона (**14**) и соответствующей ему оксикислоты (**15**) и, следовательно, и (-)-*цис*-хризантемовой кислоты (**16**), к началу наших исследований не был получен из карена (**1**). Описано несколько синтезов (+)-*цис*-гомокароновой кислоты (**20**) и ее диметилового эфира (**19**), но выход последнего невелик.



Диметилловый эфир (-)-1*R*-*цис*-гомокарбонной кислоты (11) синтезирован из (+)-3-карена (1) по вышеприведенной схеме 1. Нами разработан самый эффективный из известных методов расщепления (+)-3-карена (1) в кетоальдегид (3) озонированием его в CH₂Cl₂ в присутствии Py (выход 95%). Предложенный вариант приготовления соединения (3) не только удобен в препаративном плане, но и технологичен. При проведении процесса в указанных условиях пероксид разлагается по мере образования и не требуется дополнительной операции по его разложению, как это делалось в работах других исследователей. В связи с этим следует особо подчеркнуть, что ряд авторов специально отказывались от применения озона на этой стадии из-за опасности взрывов при обработке озонида. Предложенный нами метод устраняет эту опасность. Продукт (3) превращали в кетоенолацетат (5). Озонированием последнего в указанных выше условиях получали кетоальдегид (6) с выходом 96% – значительно высоким, чем описано ранее. Альдегид (6) окисляли реагентом Джонса до кетокарбоновой кислоты (7), которую можно получить с более высоким выходом (63%) непосредственно из енолацетата (4) озониро-

ванием в этилацетате и последующим расщеплением озонида реагентом Джонса. Метилловый эфир (8) кетокарбоновой кислоты (7) получен ее этерификацией под действием диазометана или при использовании йодистого метила в ДМСО в присутствии порошкообразной гидроокиси калия (выход 100 и 95% соответственно). Для трансформации 2-оксопропильной группы кетоэфира (8) в метилкарбоксильную при C₃ циклопропанового кольца гомакарбонной кислоты, мы опять воспользовались реакциями енолэтерификации и озонирования.

Установлено, что кетоэфир (9) при взаимодействии с триметилхлорсиланом в ТГФ в присутствии диизопропиламида лития, т.е. в кинетически контролируемых условиях, с почти количественным выходом (97%) превращается в силиловый эфир енола (9). Озонирование диэфира (8) в смеси MeOH/CH₂Cl₂ (2:1) и последующее разложение перекисных продуктов озонирования диметилсульфатом дает эфирокислоту (12), которая этерификацией диазометаном превращена в эфир (11) с суммарным выходом 93%. Следует отметить, что озонирование енолэфира (9) можно с успехом осуществить также в смеси CH₂Cl₂/Py,

что упрощает выделение продукта, практически не снижая его выхода (90%).

Неожиданно кетозэфир (8) под действием As_2O в $AsOEt$ в присутствии 70%-й $HClO_4$ в качестве катализатора, т.е. в условиях термодинамического контроля хода реакции, превращается в енолацетат (10) (80%), содержащий терминальную двойную связь. Озонирование диэфира (10) в смеси CH_2Cl_2/Pu дает эфирокислоту (12) с выходом 92%, которую метилировали диазометаном с количественным выходом в целевой продукт (11). В результате описанных выше превращений диэфир (11) получен из (+)-3-карена (1) в 7 стадий с высоким общим выходом (43%).

Нами детально исследовалась также реакция озонирования (+)-4 α -ацетоксиметил-2-карена (5). Было установлено, что одним из продуктов озонирования является α,β -непредельный кетоальдегид (17) (схема 2) [27–30].

Исчерпывающий озонлиз диметилацетата (18) в этилацетате при 0°C с последующей этерификацией диазометаном приводит к антиподу соединения (11) – диметилловому эфиру (+)-1*S*-цис-гомокароновой кислоты (19) с выходом 56%. Наблюдающееся при озонировании окисление ацетальной группы в сложноэфирную представляет собой известный процесс. Таким образом, установлено, что использование серии превращений (+)-4 α -ацетоксиметил-2-карена (5)→(17)→(18)→(19) позволяет полу-

чить целевой продукт (19) с общим выходом 32,5%.

Нами был осуществлен и другой вариант синтеза диэфира (19) через впервые синтезированные гетероциклические соединения – пиразол (23), этилпиразол (24) и изоксазол (25), исходя из (+)-4 α -ацетил-2-карена (2) по схеме 3 [31–39]. Соединение (2) озонированием в циклогексане и разложением озонида в присутствии $AsONa$ и $AsOH$ было превращено с 40%-м выходом в β -дикетокислоту (21). Если же озонид разложить реагентом Джонса, то выход кислоты (21) достигает 52%. Кислота (21) идентифицирована в виде метилового эфира (22).

β -Дикетозэфир (22) при взаимодействии с солянокислым гидроксиламином в водном растворе Na_2CO_3 приводит к изоксазолу (25) с выходом 85%. При проведении реакции в спиртово-пиридиновом растворе выход соединения (25) достигает 93%.

Схема 2

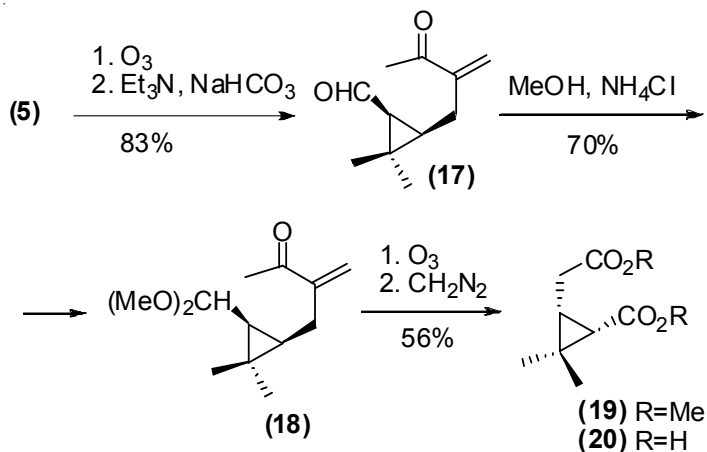
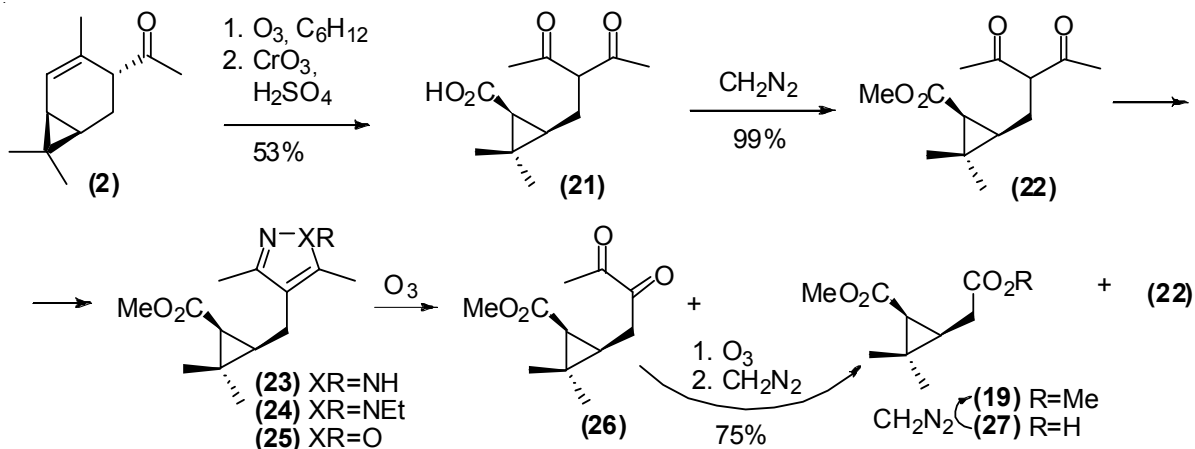


Схема 3



При взаимодействии дикетоэфира (**22**) с эквимольным количеством гидразингидрата или этилгидразином в кипящем этаноле образуются соответственно пиразол (**23**) и этилпиразол (**24**) с 80 и 71% выходами. Реакция конденсации протекает более эффективно в присутствии нейтральной окиси алюминия без растворителя, приводя к увеличению выходов до 97 и 81% соответственно. При этом скорость реакции увеличивается почти в 2 раза и заканчивается за 5 часов. Если же реакцию конденсации в присутствии окиси алюминия проводить при ультразвуковом облучении, то время реакции сокращается до 30 минут при тех же выходах продуктов реакции. Соединения (**23**), (**24**) и (**25**) были использованы для синтеза оптически активных аналогов пиретроидов.

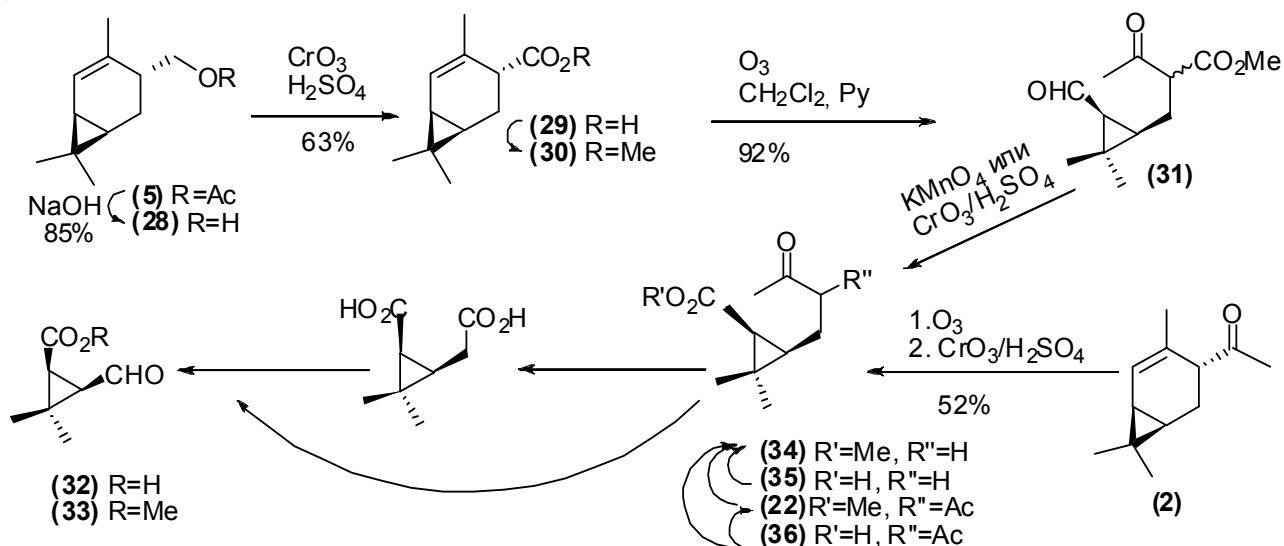
Нами детально исследовалась реакция их озонирования. Так, при озонировании пиразола (**23**) в метаноле и обработке продуктов озонирования диметилсульфидом образуется сложная смесь веществ, из которой удалось выделить и идентифицировать два преобладающих компонента: один кислотный, а другой нейтральный. Кислый продукт озонирования (**27**), выход которого невысок (5%), при метилировании диазометаном дает диметилэфир (+)-1*S*-цис-гомокароновой кислоты (**19**). Более однозначно протекает озонолиз этилпиразола (**23**) в метаноле с последующим восстановительным разложением пероксидов диметилсульфидом. Основными оказались два нейтральных продукта: α -дикетоэфир (**26**) (40%) и β -дикетоэфир (**22**) (40%), идентифицированные сравнением с заведомыми образцами. Образование последнего возможно в результате перегруппировки промежуточных пероксидов. При озонировании этилпиразола (**24**) в хлористом метиле в присутствии пиридина соотношение продуктов (**26**), (**22**), и (**27**) изменяется незначительно и составляет соответственно 30, 40 и 10%.

При озонировании изоксазола (**25**) β -дикетоэфир (**22**) не образуется. Продуктами реакции является α -дикетоэфир (**26**) (58%) и эфирокислота (**27**) (8%). Озонирование α -ди-

кетозифира (**26**) в AcOEt в условиях, описанных для диметилацетала (**18**), дает с хорошим выходом (75%) эфирокислоту (**27**), идентифицированную в виде диэфира (**19**). Таким образом, было показано, что (+)-4 α -ацетил-2-карен (**2**) можно превратить в диметилэфир (+)-1*S*-цис-гомокароновой кислоты (**19**) через гетероциклические соединения (**23**), (**24**) и (**25**) в 5 стадий. Наилучшие результаты получены при осуществлении реакции через изоксазол (**25**) (общий выход диэфира составил 27%).

При осуществлении другого варианта синтеза в качестве стартового соединения был выбран 1*R*-цис-3-(2-метил-3-оксобутил)-2,2-диметил-1-формилциклопропан (**17**). В этом случае общий выход целевого продукта (**19**) составил 46.5%. Таким образом, был разработан переход от (+)-3-карена (**1**) к диметилэфир (-)-1*R*-цис-гомокароновой кислоты (**11**), энантиомеру диэфира (**19**), в основу которого были заложены методы озонирования и региоселективного енолсилилирования и енолацетилирования. (+)-1*S*-цис-3-(3-Оксобутил)-2,2-диметил-1-метилоксикарбонил-циклопропан (**34**) является подходящим интермедиатом на пути к (+)-1*S*-цис-3-(метилоксикарбонил)-2,2-диметил-1-оксикарбонилциклопропану (**20**) и 1*S*-цис-3-формил-2,2-диметил-1-оксикарбонилциклопропану (**33**). Нами разработаны два пути синтеза соединения (**34**), исходя из 4 α -ацетил-2-карена (**2**) и 4 α -ацетоксиметил-2-карена (**5**) по схеме 4.

Соединение (**5**) было превращено через 4 α -гидроксиметил-2-карен (**28**) в 4 α -метилоксикарбонил-2-карен (**29**). При метилировании 4 α -оксикарбонил-2-карена (**29**) (MeI, KOH, ДМСО) был получен эфир (**30**) (выход 97%). Его озонирование в смеси CH₂Cl₂/Py приводит с 92%-м выходом к (+)-1*S*-цис-3-(3-оксобутил-2-метилоксикарбонил)-2,2-диметил-1-формилциклопропану (**31**). При окислении соединения (**31**) реагентом Джонса или KMnO₄ с последующим метилированием диазометаном кислого продукта (**35**) окисления был получен целевой продукт (**34**). Выход эфира (**34**) составил соответственно 30 и 35%.



Озонированием енона (2) (схема 3) был получен эфир (22) – удобное вещество для приготовления эфира (33) (+)-1*S*-*цис*-3-формил-2,2-диметил-циклопропан-1-карбоновой кислоты (32). С другой стороны, при омылении (22) спиртовой щелочью образуется кетокислота (35) (65%), метилирующаяся в соответствующий эфир (34). Последний может быть получен из β-дикетокислоты (35) при обработке ее диметилсульфатом в присутствии NaOH (выход 95%). Кетоэфир (34) был получен также из β-дикетоэфира (22) при взаимодействии его со спиртовым раствором карбоната калия (выход 98%). Частично расщепление β-дикетонной группировки в соединении (36) протекает и при его нагревании с *para*-толуолсульфокислотой в метаноле. Продукты реакции в этом случае представляют собой смесь эфиров (22) и (34) в соотношении 2:1 (выход 66 и 30%). Таким образом, установлено, что (+)-4α-ацетил-2-карен (2) и (+)-4α-ацетоксиметил-2-карен (5) могут быть использованы для приготовления эфира (34), применяя на ключевых стадиях реакции озонирования, окисления и этерификации. Наилучшим является вариант с использованием соединения (2) (общий выход 51%).

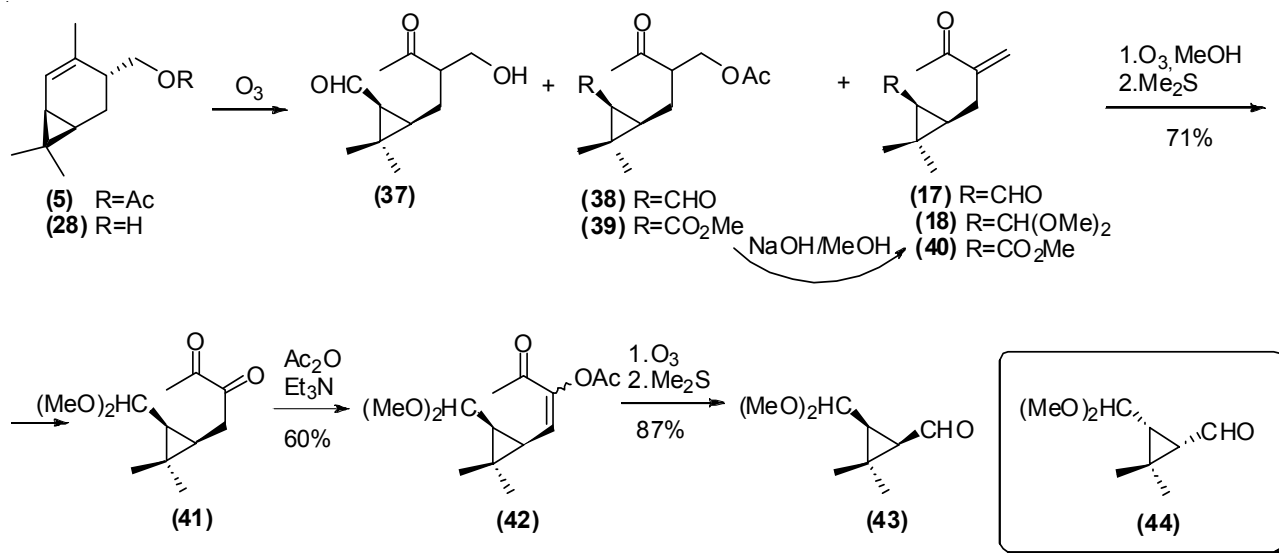
(-)-1-*S*-*цис*-3-формил-2,2-диметил-1-диметоксиметилциклопропан (43) может служить ценным исходным соединением для синтеза пиретроидов и, следовательно, раз-

работка методов его получения представляет собой не только академический интерес.

Синтез альдегида (43) был осуществлен как из 4α-ацетоксиметил- (5), 4α-гидроксиметил- (28) -2-каренов, так и из 4α-ацетил-2-карена (2) (схема 5) [28].

Установлено, что озонлиз соединения (5) в смеси MeOH/CH₂Cl₂ с последующим восстановлением гидропероксидов триэтиламинном приводит к смеси альдегидов (17), (37) и (38), соотношение которых в смеси зависит от температуры реакции восстановления. При 35–40°C выход α,β-ненасыщенного кетоальдегида (17) составил 48%, а кетонов (37) и (38) соответственно 10 и 28%. При –60°C предпочтительным было образование соединений (37) и (38) (выход 25 и 57%). Добавление к реакционной массе после обработки триэтиламинном бикарбоната натрия при комнатной температуре способствует преимущественному протеканию реакции β-элиминирования с образованием соединения (17) (83%). При обработке гидропероксидов пиридином или диэтиламинном основным продуктом восстановления является кетоэфиральдегид (38) (выход соответственно 70 и 76%). Наилучший его выход (91%) был получен озонированием соединения (5) в хлористом метиле в присутствии пиридина.

Гидроксиальдегид (37), являющийся продуктом гидролиза сложного эфира (38), иден-



тичен соединению, полученному нами при озонлизе 4 α -гидроксиметил-2-карена (28). Следует отметить, что соединение (37) неустойчиво и легко изменяется при хроматографировании и стоянии при обычных условиях. В масс-спектре образующегося продукта масса молекулярного иона M^+ равна 378, указывающая на то, что он образуется при конденсации двух молекул гидроксиальдегида. При взаимодействии с уксусным ангидридом и триэтиламинном оно превращается с 70%-м выходом в α,β -непредельный кетоальдегид (17). Последнее соединение получается также и при обработке ацетоксиметилкетоальдегида (38) триэтиламинном в метаноле (выход 60%). Аналогичный случай β -элиминирования с образованием α,β -непредельного кетона (40) из насыщенного кетоэфира (39) имело место под действием щелочи в метаноле.

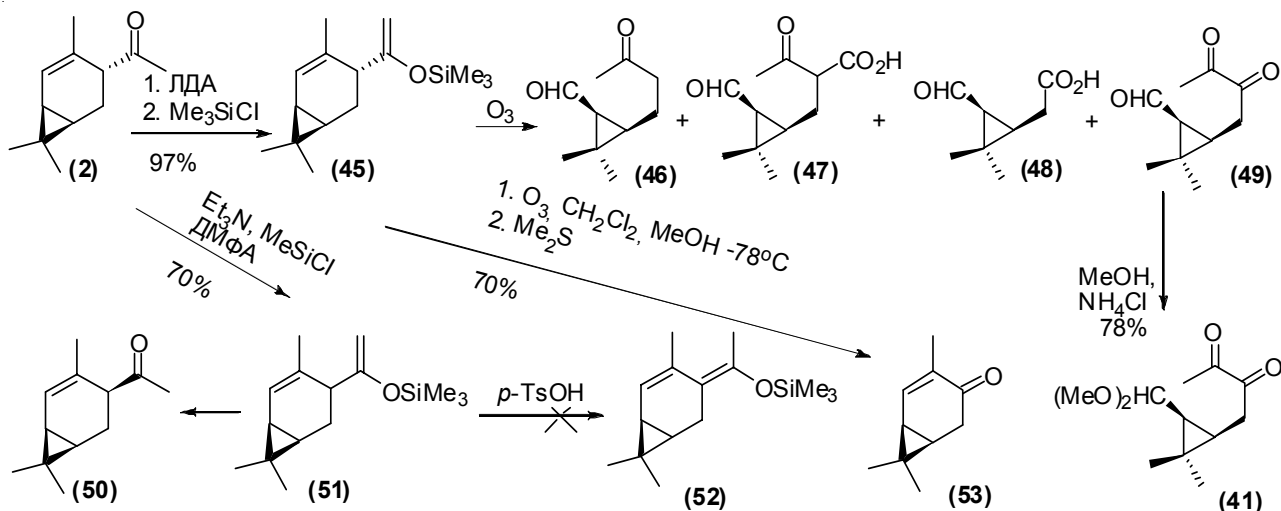
При озонировании диметилацетала (18) в метаноле и восстановлении перекисных продуктов диметилсульфидом образуется (+)-1*S*-*цис*-3-(2,3-диоксобутил)-2,2-диметил-1-диметоксиметилциклопропан (41). При его взаимодействии с уксусным ангидридом в присутствии триэтиламина в бензоле получается 1*S*-*цис*-3-(2-ацетокси-3-оксо-1-бутенил)-2,2-диметил-1-диметоксиметил-циклопропан (42). Восстановительный озонлиз соединения (42) протекает гладко, приводя к целевому альдегидацеталу (43). В результа-

те проведенной шестистадийной последовательности трансформаций (1)→(5)→(17)→(18)→(41)→(42)→(43) последний был нами получен с общим выходом 21%. Следует отметить, что энантиомер (44) соединения (43) был синтезирован другими авторами из (+)-3-карена (1) в семь стадий с гораздо меньшим общим выходом (12%). Причем в процессе его синтеза имело место эпимеризация по C³ углеродному атому, вследствие чего продукт представлял собой смесь эпимеров, в которой содержание *цис*-изомера составляло около 70%.

Более эффективным оказался синтез альдегида (43) из (+)-3-карена (1) через (+)-4 α -ацетил-2-карена (2) (схема 6). Ключевой стадией в этом подходе является использование силиленолаэфира (+)-4 α -ацетил-2-карена (2). Силилирование соединения (2) нами было проведено в стандартных условиях кинетического и термодинамического контроля. В первом случае при проведении реакции с триметилхлорсиланом в присутствии диизопропиламида лития в тетрагидрофуране с почти количественным выходом образуется силиленолаэфир (45).

При взаимодействии кетона (2) со смесью триэтиламина и триметилхлорсилана в диметилформамиде, вместо ожидаемого силиленолаэфира (52), образуется эпимер (50) соединения (2). Попытки изомеризовать

Схема 6



силиленол-эфиры (45) и (51) в их диеновый изомер (52) в стандартных условиях, применяемых для изомеризации кинетически контролируемых продуктов силилирования в термодинамические, например, при длительном кипячении с *para*-толуолсульфокислотой в четыреххлористом углероде, не увенчались успехом. Продукты реакции после гидролиза представляли собой, судя по данным ГЖХ и ПМР-спектроскопии, смесь 1 : 9 исходного кетона (2) и известного 4β-ацетил-2-карена (50).

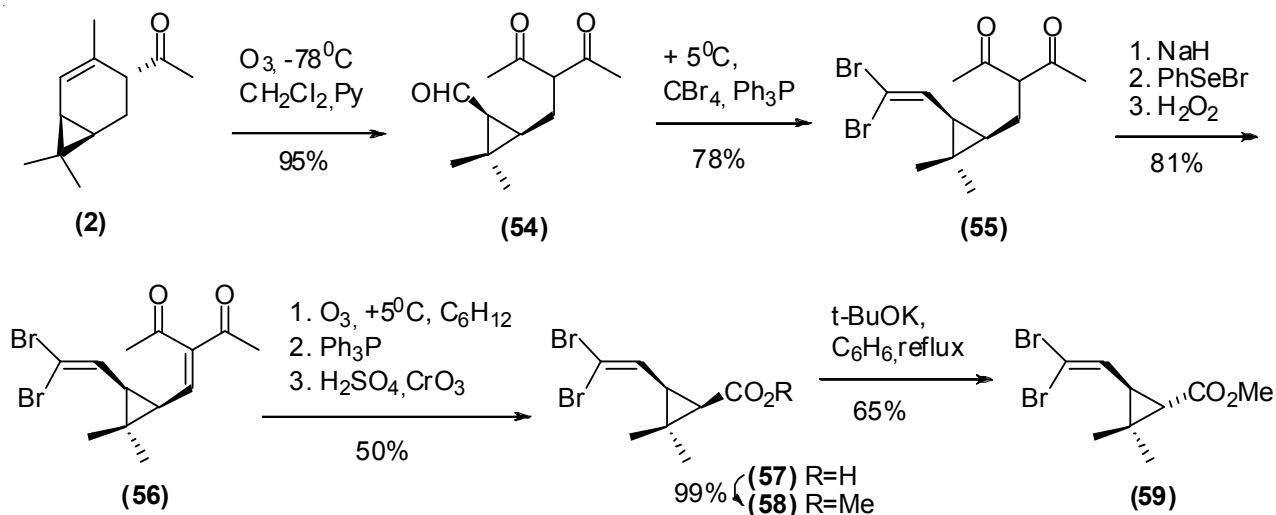
Поведение силиленолэфира (45) при озонировании существенно зависит от условий реакции. При осуществлении его в среде хлористого метилена в присутствии пиридина образуется сложная смесь веществ. Четыре преобладающие из них удалось выделить хроматографически и охарактеризовать.

Наименее полярный из них оказался (+)-1*S*-*цис*-3-(2,3-диоксобутил)-2,2-диметил-1-формилциклопропаном (49) (10%). Структура (49) подтверждена тем, что при его ацетализации метанолом в присутствии хлористого аммония получен описанный выше α-дикетоацеталь (41) (схема 5). Вторым по полярности продуктом является 1*S*-*цис*-3-(3-оксобутил)-2,2-диметил-1-формилциклопропан (46). Следующий по полярности продукт охарактеризован как 1*S*-*цис*-3-(оксикарбонилметил)-2,2-диметил-1-формилциклопропан (48) (выход 15%). Самым полярным продуктом

оказался 1*S*-*цис*-3-(2-оксикарбонил-3-оксобутил)-2,2-диметил-1-формилциклопропан (47) (выход 5%).

Иначе и более однозначно протекает озонирование енолэфира (45) в смеси CH₂Cl₂/MeOH с последующим разложением пероксидных продуктов диметилсульфидом. Оказалось, что в этом случае природа и характер образующихся продуктов существенно зависят от количества пропущенного через раствор озона. При использовании одного моля озона основным продуктом реакции оказался кар-2-ен-4-он (53) (выход 70%). Вероятно, что в растворе в процессе озонирования имеет место перегруппировка промежуточных перекисных продуктов, с учетом устойчивости енолэфиров (45) и (51) к изомеризации. Если озонирование енолэфира (45) проводить в той же смеси растворителей, используя два эквивалента озона, то основным продуктом реакции является α-дикетоальдегид (49) (70%), а минорными – альдегидокислоты (47) (10%) и (48) (7%).

Таким образом, характер образующихся продуктов и их количественное соотношение существенно зависят от условий озонирования. Учитывая структуру исходного енолэфира (45), неожиданным является образование как кар-2-ен-4-она (53), так и α-дикетоальдегида (49). В результате последовательности реакций (1)→(2)→(45)→(49)→(41)→(42)→(43) альдегидацеталь (43) был получен с 27%-м выходом.



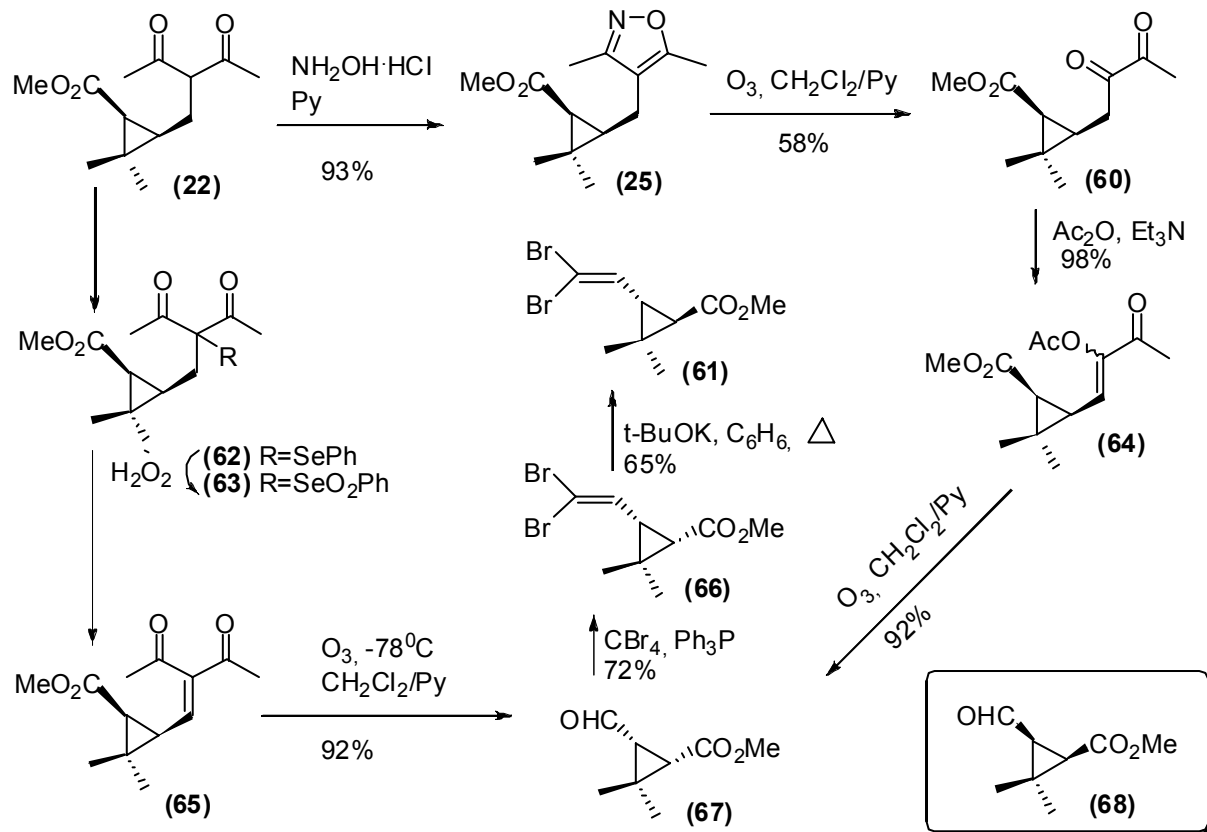
Нашедший широкое применение в сельском хозяйстве энантимерно чистый пиретроид-дельтаметрин (децис) содержит в качестве кислотной компоненты 1R-цис-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметил-1-оксикарбонилциклопропан (57). Синтез кислоты (57) осуществлен нами в четыре этапа из 4α-ацетил-2-карена (2) (схема 7).

Восстановительным озонлизом соединения (2) было превращено в известный (+)-1S-цис-3-(2,2-диацетилэтил)-2,2-диметил-1-формилциклопропан (54), олефинирование которого по Виттигу (четырехбромистый углерод, трифенилфосфин) дало с удовлетворительным выходом (78%) (-)-1S-цис-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметил-1-(2,2-диацетилэтил)-циклопропан (55). Приготовление (+)-цис-1S-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметил-1-(2,2-диацетилвинил)циклопропана (56) включало дегидрирование соединения (55) с использованием фенилселенбромида в присутствии гидрида натрия, окисление фенилселенида перекисью водорода и спонтанное отщепление фенилселениновой кислоты. Озонирование ендiona (56) в циклогексане и последующее окисление продуктов реакции реагентом Джонса дало с 50%-м выходом кислоту (57). При действии диазометана кислота (57) метилируется почти с количественным выходом в (+)-1R-цис-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметил-1-метилоксикарбонилциклопропан (58). Эфир (58) при действии трет-бу-

тилата калия в бензоле изомеризуется достаточно гладко (выход 65%) в термодинамически более устойчивый (+)-1S-транс-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметил-1-метилоксикарбонилциклопропан (59).

В синтезе антипода эфира (58), (-)-1S-цис-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметил-1-метилоксикарбонилциклопропана (66), интермедиатом послужил альдегидоэфир (67), синтезированный нами из β-дикетоэфира (22) двумя путями: (22)→(25)→(60)→(64)→(67) и (22)→(62)→(63)→(65)→(67). Енолацетилирование α-дикетоэфира (60), полученного при озонировании изоксазола (25), проходит с почти количественным выходом (98%) с образованием (-)-1S-цис-3-(2-ацетокси-3-оксобутенил)-2,2-диметил-1-метилоксикарбонилциклопропана (64). Восстановительным озонированием енолацетата (64) был выделен альдегидоэфир (67) (выход 92%). Таким образом, суммарный выход альдегидоэфира (67) по этому пути составил 49% в расчете на β-дикетоэфир (22).

В другом варианте приготовления соединения (67) в положение 2-дикетонной системы соединения (22) была введена $C=C$ – двойная связь. Для дегидрирования соединения (22) избран следующий путь: было получено натриевое производное, которое реагирует с фенилселенбромидом с образованием селеноорганического производного (62). Последнее при окислении перекисью водорода



дает селеноксид (63), который спонтанно отщепляет фенилселениновую кислоту и переходит в (-)-1*S*-*цис*-3-(2,2-диацетилвинил)-2,2-диметил-1-метилоксикарбонилциклопропан (65).

Озонирование енона (65) в хлористом метиле в присутствии пиридина приводит к 1*S*-*цис*-карбонному альдегиду (67). Последовательность реакций (22)→(62)→(63)→(65)→(67) позволяет получить последний практически в 2 стадии с общим выходом 78%, что значительно выше, чем в случае описанного выше пути через изоксазол (25).

При взаимодействии альдегида (67) с четырехбромистым углеродом и трифенилфосфином в хлористом метиле образуется целевой метиловый эфир (66).

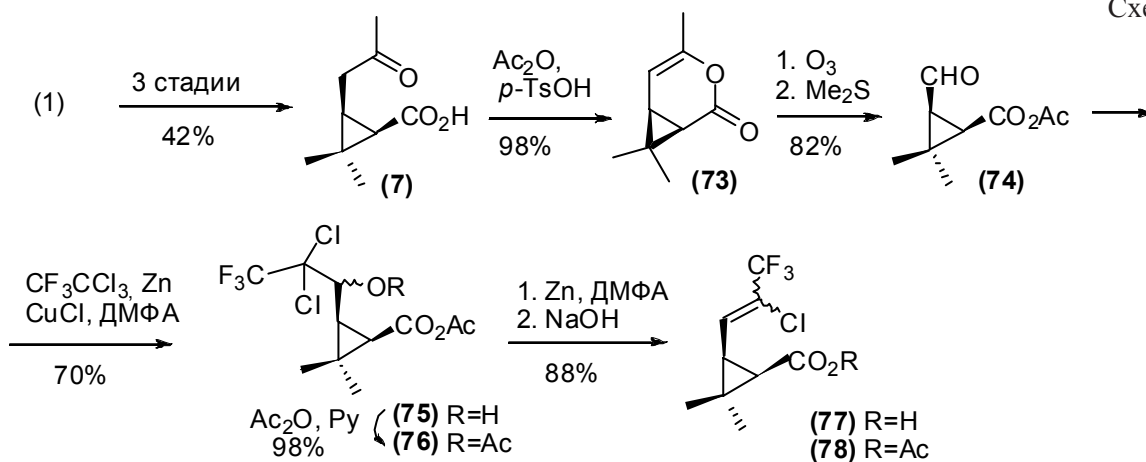
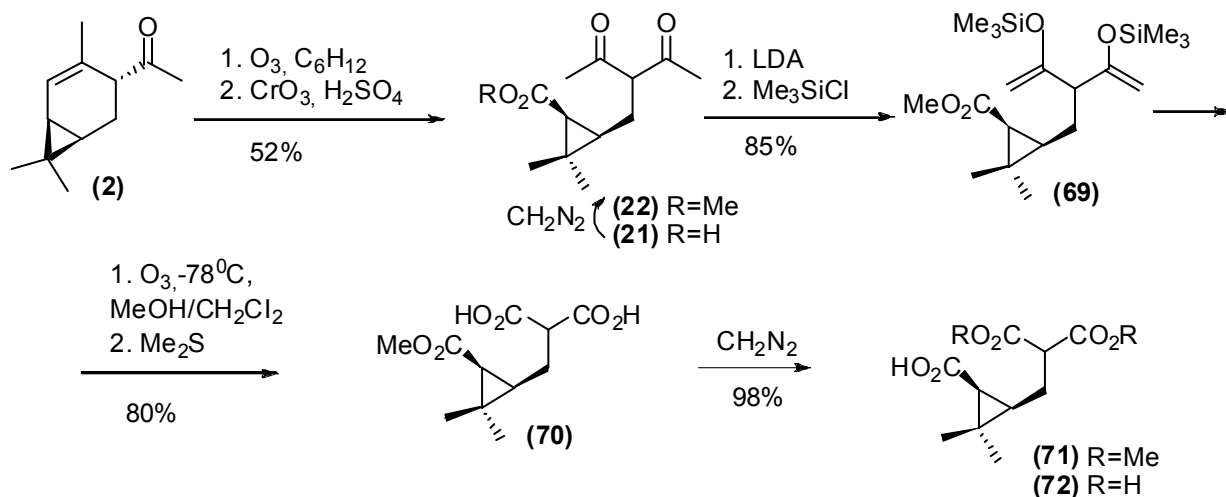
Энантиомер дибромэфира (59) (-)-1*S*-*транс*-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметил-1-метилоксикарбонилциклопропан (61) был получен из эфира (66) кипячением с *трет*-бутилатом калия в среде бензола. Выход эфира (61) составил 70%. Таким образом, диастереоизо-

мерные 1*S*- и 1*R*-*транс*-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметил-1-метилоксикарбонилциклопропаны (59) и (61) были получены нами эпимеризацией соответственно 1*R*- и 1*S*-*цис*-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметил-1-метилоксикарбонилциклопропанов (58) и (66).

(+)-1*S*-*цис*-3-[2,2-ди(оксикарбонил)этил]-2,2-диметил-1-оксикарбонилциклопропан (72) запатентован в качестве кислотной компоненты в синтезе ряда инсектицидов, однако приведенный способ ее синтеза труднопроизводим.

Нами разработан метод синтеза триметилового эфира (69) трикарбонной кислоты из (+)-4α-ацетил-2-карена (2) по схеме 9 [40–42].

Силилирование β-дикетоэфира (22) в стандартных условиях кинетического контроля хода реакции (диизопропиламид лития, триметилхлорсилан) дает с 85%-м выходом (+)-1*S*-*цис*-3-[ди-(1'-триметилсилоксиэтил)-этил]-2,2-диметил-1-метилоксикарбонилциклопропан (69). Озонирование силиленолэфира (69) в смеси MeOH/CH₂Cl₂ приве-



ло к 3-[2',2'-ди(оксикарбонил)этил]-2,2-диметил-1-метилоксикарбонилциклопропану (70), охарактеризованному в виде триметилового эфира (71) (выход 78%).

Предложенный метод позволяет поэтапное региоселективное проведение функционализации 1,3-дизамещенного-2,2-диметилциклопропана, исходя из β -дикетокислоты (21).

Известно, что фторсодержащие аналоги хризантемовых кислот проявляют значительную инсектоакарицидную активность.

Нами показано, что смесь *E*- и *Z*-(-)-1*S*-*цис*-3-(3,3,3-трифтор-2-хлорпропил-1-ен)-2,2-диметил-1-оксикарбонилциклопропанов (77), являющихся кислотной составляющей известного инсектицида *ламбдацигалатрина* может быть легко получена из (+)-3-карена (1) по схеме 10 [43–46].

Кетокислота (7) была трансформирована в ангидридоальдегид (74) озонированием

еноллактона (73) (выход 80%). Ангидридоальдегид (74) взаимодействует с трифтортрихлорэтаном в присутствии цинка, давая смесь эписмерных спиртов (75), которая при обработке смесью уксусный ангидрид-пиридин превращается в смесь эписмерных ацетатов (76). Реакция ее с цинком в диметилформамиде и последующий гидролиз продукта реакции (78) ведет к получению целевой смеси *E*- и *Z*-(-)-1*S*-*цис*-3-(3,3,3-трифтор-2-хлорпропил-1-ен)-2,2-диметил-1-оксикарбонилциклопропанов (77) с 88% выходом.

Таким образом, в результате детальных исследований впервые убедительно показано, что наиболее удобным, экологически чистым и экономичным методом осуществления многочисленных ключевых стадий при поэтапном расщеплении молекулы (+)-3-карена, (+)-4 α -ацетил- и (+)-4 α -ацетоксиметил-

2-каренов и ряда их гетероциклических производных пиразольной и изоксазольной структуры является реакция озонирования, осуществляемая в хлористом метиле в присутствии пиридина, обеспечивающая одновременно безопасность и технологичность осуществляемых трансформаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Macaev F. Bioactive natural products from enantiomeric carvones. In «Studies in Natural Products Chemistry». Ed. Atta-ur-Rahman, ELSEVIER, Amsterdam, 2013. V. 39. P. 233–269.
2. Макаев Ф.З., Влад Л.А., Бец Л.П. Синтез оптически активных ионных жидкостей имидазольного ряда на основе (+)-3-карена // Химия природных соединений. 2012. № 6. С. 862–865.
3. Macaev F. Natural α -pinenes, carvones, 2- and 3-carenes as source of enantio-pure compounds. Chisinau: Tip. ASM, 2011. 236 p.
4. Bets L., Vlad L., Macaev F. Synthesis with retention of the bicyclic framework of (+)-2- and (+)-3-carenes // Chemistry Journal of Moldova. 2010. V. 5, № 2. P. 6–23.
5. Bets L., Ribkovskaia Z., Vlad L., Pogrebnoi S., Galin F., Macaev F. Optically active chrysanthemoid acid and its analogues // Chemistry Journal of Moldova. 2010. V. 5, № 1. P. 57–72.
6. Macaev F., Malkov A.V. Use of monoterpenes, 3-carene and 2-carene, as synthons in the stereoselective synthesis of 2,2-dimethyl-1,3-disubstituted cyclopropanes. Tetrahedron, 2006. V. 62. P. 9–29.
7. Macaev F., Gavrilov K., Munteanu V., Stingaci E., Vlad L., Bet L., Pogrebnoi S., Barba A. Synthesis of 4-substituted 2-carenes utilising newly imidazolinic ionic liquids // Chem. Nat. Comp. 2007. V. 43. P. 136–139.
8. Benetsky E.B., Zheglov S.V., Grishina T.B., Macaev F., Bet L.P., Davankov V.A., Gavrilov K.N. Various P^* -chiral phosphite-type ligands: their synthesis, stereochemistry and use in the Pd-catalysed allylation // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 8326–8330.
9. Gavrilov K.N., Benetsky E.B., Grishina T.B., Zheglov S.V., Rastorguev E.A., Petrovskii P.V., Macaev F., Davankov V.A. Diastereomeric P^* -chiral diamidophosphites with terpene fragments in asymmetric catalysis // Tetrahedron: Asymmetry. 2007. V. 18. P. 2557–2564.
10. Gavrilov K.N., Benetsky E.B., Macaev F., Davankov V.A. The First P^* -Monodentate Phosphite Based on Vicinal Diol of Monoterpene Series. Russ. J. Coord. Chem., 2007. V. 33. P. 230–231.
11. Macaev F., Ribkovskaia Z., Bet L., Sucman N., Pogrebnoi S. Synthesis of New 5-Aryl-1,3,4-Oxadiazol-Thioureas and Oxadiazol-Thioxopyrimidinones Derivatives of Monoterpenes and Evaluation of their Catalytic Efficiency for Strecker-type and Epoxide Ring Opening Reactions // The All Results Journals: Chemistry. 2012. V. 3, № 2. P. 12–18.
12. Macaev F., Stingach E., Coban A., Pogrebnoi S., Galin F., Kasradze V.G., Klimkin M.A. Synthesis of optically active nitrones from (+)-4 α -acetyl-2-carene // International Conference «New Technologies of Obtaining and Application of Biologically Active Substances». Alushta, 2002. P. 38.
13. Галин Ф.З., Игнатюк В.К., Макаев Ф.З., Юлмухаметова Н.Е., Толстикова Г.А. Синтез циперметрина и декаметрина из (+)-3-карена // III Всесоюз. науч.-техн. конф. по химии и использованию экстрактивных веществ дерева. Горький, 1990. С. 37–38.
14. Macaev F. Sintone optic active pentru prepararea componentelor acide ale piretroidelor, obținute pe bază de (+)-3-carene // Cercetări în domeniul chimiei. Chișinău, Î.E.P. Știința. 1999. P. 66–92.
15. Macaev F. Sinteza esterilor metilici ai acizilor decametrinici diastereomerici și enantiomerici pe baza de (+)-4 α -acetyl-2-carene // Cercetări în domeniul chimiei. Chișinău, Î.E.P. Știința. 1999. P. 177–180.
16. Macaev F. Sinteza esterilor metilici ai acizilor decametrinici diastereomerici și enantiomerici din (+)-3-carene. A XXV-A sesiune națională de chimie // Călimănești-Căciulata, Vâlcea. 1999. PS1–41.
17. Галин Ф.З., Игнатюк В.К., Макаев Ф.З., Юлмухаметова Н.Е., Толстикова Г.А. Стереоспецифический синтез кислотных компонент из (+)-3-карена // XIV Менделеевский симпозиум по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1989. Т. I. С. 247.
18. Толстикова Г.А., Галин Ф.З., Макаев Ф.З., Игнатюк В.Н. Синтез 1R-дис-2,2-диметил-3-(2,2-дигромвинил)циклопропанкарбоновой кислоты из (+)-3-карена // Ж. Орг. химии. 1989. Т. 25, вып. 12. С. 2633–2634.
19. Халилов Л.М., Фатыхов А.А., Султанова В.С., Макаев Ф.З., Галин Ф.З., Толстикова Г.А., Панасен-

ко А.А. Спектры ЯМР ¹³C Биологически активных соединений VII. Стереоизомеры сложных эфиров циклопропанкарбоновой кислоты пиретроидного ряда // Хим. природ. соединений. 1989. № 2. С. 266–272.

20. Толстикова Г.А., Галин Ф.З., Игнатюк В.К., Макаев Ф.З., Юлмухаметова Н.А., Абдрахимова С.А., Халилов Л.М., Султанова В.С. Синтоны кислотных компонентов пиретроидов, полученных из (+)-4 α -ацетоксиметил-2-карена // Ж. Орг. химии, 1990. Т. 27. С. 335–340.

21. Макаев Ф.З. Синтезы 1-карбметокси 2,2-диметил-3-(3-оксобутил)циклопропанов // Потребители и производители органических реактивов: мат-лы семинара-совещания 5. Дилижан, 1991. С. 118.

22. Толстикова Г.А., Галин Ф.З., Макаев Ф.З., Игнатюк В.К., Абдрахманова С.А. Озонолиз триметилсилилового эфира енола (+)-4 α -ацетил-2-карена // II Всесоюз. конф. по Озону, его получение и применение. М., 1991. С. 110.

23. Толстикова Г.А., Галин Ф.З., Макаев Ф.З., Игнатюк В.К. Озонолиз (+)-4 α -ацетоксиметил-2-карена // II Всесоюз. конф. по Озону, его получение и применение. М., 1991. С. 111.

24. Галин Ф.З., Макаев Ф.З. Синтез диметилового эфира (-)-(1R,3S)-гомокареновой кислоты // Всеросс. конф. «Озон-94». Уфа, 1994. С. 63.

25. Макаев Ф.З., Галин Ф.З., Толстикова Г.А. Синтез энантиомерных цис-гомокареновых кислот из (+)-3-карена // Известия РАН. Сер. хим. 1995. № 2. С. 305–309.

26. Макаев Ф.З., Галин Ф.З. Синтез и озонолиз (+)-4 α -(1-три-метилсилилоксиэтен-1-ил)-2-карена // Известия РАН. Сер. хим. 1995. № 10. С. 1984–1987.

27. Толстикова Г.А., Галин Ф.З., Макаев Ф.З., Игнатюк В.К. Новый синтез каренового альдегида из (+)-4 α -ацетилкар-2-ена // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 1. С. 2653.

28. Толстикова Г.А., Галин Ф.З., Макаев Ф.З., Игнатюк В.К. Новый синтез 1S-цис-2,2-диметил-3-формилциклопропанкарбоновой кислоты из (+)-3-карена // Ж. Орг. химии. 1989. Т. 25, вып. 6. С. 1337–1338.

29. Толстикова Г.А., Галин Ф.З., Макаев Ф.З. Синтез производных 1S-цис-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты нового типа // Ж. Орг. химии. 1989. Т. 25, вып. 4. С. 875–876.

30. Галин Ф.З., Макаев Ф.З., Толстикова Г.А. Озонолитические превращения 3-карена и его производных // Лесохимия и органический синтез: совещание. Сыктывкар, 1996. С. 13.

31. Макаев Ф.З., Давлетов Р.Г. Синтез оптически активных гетероциклов из (+)-3-карена // XXVI Конф. молодых ученых и специалистов Института органической химии АН УССР. Киев, 1990. С. 12.

32. Галин Ф.З., Макаев Ф.З., Толстикова Г.А. Синтез оптически активных пиразолов в условиях гетерогенного катализа // IV Всесоюзный симпозиум по гетерогенному катализу в синтезе гетероциклических соединений. Рига, 1987. С. 48.

33. Толстикова Г.А., Галин Ф.З., Макаев Ф.З., Игнатюк В.К., Султанова В.С., Давлетов Р.Г. Синтез 3-феноксibenзиловых эфиров 1S-цис-2,2-диметилциклопропановой кислоты с гетероциклическим фрагментом // Ж. Орг. химии. 1990. Т. 26, вып. 8. С. 1671–1678.

34. Галин Ф.З., Макаев Ф.З. Использование азолов в синтезе диметилового эфира (+)-(1S,3R)-гомокареновой кислоты // Всеросс. конф. «Озон-94». Уфа, 1994. С. 55.

35. Галин Ф.З., Макаев Ф.З. Использование азолов в синтезе диметилового эфира (+)-(1S,3R)-гомокареновой кислоты // Всеросс. конф. «Озон-94». Уфа, 1994. С. 55.

36. Галин Ф.З., Макаев Ф.З., Толстикова Г.А. Озонолитические трансформации (+)-3-карена и его производных // Современные проблемы органической химии: мат-лы конф. Новосибирск, 2001. С. 51.

37. Macaev F. Obținerea bazelor Mannich cu activitate fungicidică din (+)-4 α -acetil-2-careină // A XXV A sesiune națională de chimie. Călimănești-Căciulata. Vâlcea, 1999. PS1–40.

38. Galin F.Z., Kuvshinov A.M., Macaev F.Z., Tolstikov H.A., Yakhin I.A., Vakhitov V.A. Synthesis and antifungal activity of 2,2-dimethylcyclopropane derivatives // 9th International Congress PESTICIDE CHEMISTRY. London, 1998, 1A–030.

39. Macaev F.Z., Galin F.Z. New approaches to the synthesis of some 1S,3R-cis-2,2-dimethyl-3-substituted-cyclopropanecarboxylic acids from (+)-4 α -acetyl-2-carene // 9th International Congress PESTICIDE CHEMISTRY. London, 1998. 3C–006.

40. Макаев Ф.З. Эффективный синтез метилового эфира (+)-(1S,3R)-2,2-диметил-3-[2,2-ди(метилкарбонил)-этил]циклопропан-1-овой кислоты

из (+)-4 α -ацетил-2-карена // Известия РАН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1480–1481.

41. Macaev F.Z. Esteriimetilici ai acidului (+)-(1S,3R)-3-(2,2-dicarboxietil)-2,2-dimetilciclopropan-1-carboxilic și procedeu de obținere a lor. MD Pat. Nr. Depozit 20010170, de la 2001.04.17.

42. Macaev F. Sinteza esterului metilic al acidului (1S, 3R)-2,2-dimetil-3-(3-oxobutil)ciclo-pripan-1-oic // Cercetări în domeniul chimiei. Chișinău, Î.E.P. Știința. 1999. P. 181–182.

43. Макаев Ф.З. Новый синтез цигалатриновой кислоты. Потребители и производители органических реактивов: мат-лы семинара-совещания. Дилижан, 1991. С. 117.

44. Макаев Ф.З., Галин Ф.З., Толстикова Г.А. Новый синтез смеси E и Z-(-)-(1R,3S)-2,2-диметил-3-(3,3,3-трифторо-2-хлорпропен-1-ил)циклопропан-карбоновой кислоты из (+)-3-карена // Известия РАН. Сер. хим. 1995. № 3. С. 517–518.

45. Macaev F. Sinteza totală deltametrinei din (+)-3-carenă // Cercetări în domeniul chimiei. Chișinău, Î.E.P. Știința. 1999. P. 172–176.

46. Macaev F. Metodă convenabilă de preparare a esterului metilic al acidului (+)-(1S,3R)-2,2-dimetil-3-(2-brom-3-oxobutil)ciclopropan-1-oic din (+)-4 α -ацетил-2-карена // A XXV A sesiune națională de chimie. Călimănești-Căciulata. Vâlcea. 1999. PS1–42.

**OZONOLYTIC TRANSFORMATIONS OF (+)-3-CARENE AND ITS DERIVATIVES
AS A GUARANTEE OF SUCCESS IN THE SYNTHESIS OF ENANTIOMERIC
1,3-DISUBSTITUTED 2,2-DIMETHYLCYCLOPROPANES**

© F.Z. Macaev

The review represents a survey of the authors data on the use of 2- and 3-carenes in the synthesis of enantiomeric 1,3-disubstituted-2,2-dimethylcyclopropanes via ozonolytic cleavage of C=C double bond of a parent skeleton or non-symmetrical derivatives, which incorporate the a dimethylcyclopropane ring.

Key words: 2-carenes, 3-carene, ozonolysis, enantiomers, 1,3-disubstituted 2,2-dimethylcyclopropanes.

УДК 547.785.51

2-ТРИФТОРМЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛ – СУБСТРАТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЦИКЛИЧЕСКИХ НУКЛЕОЗИДОВ

© Е.В. Щегольков, А.Е. Иванова, Я.В. Бургарт, В.И. Салоутин, М.А. Кравченко

Алкилирование 2-трифторметилбензимидазолов (4-бромбутил)ацетатом приводит к образованию 1-(4-ацетоксибутил)замещенному бензимидазолу. При дезацилировании в кислой среде газообразным хлороводородом образуется 1-(4-гидроксibuтил)бензимидазол, который проявил умеренную туберкуло-статическую активность. При алкилировании трифторметилзамещенного бензимидазола эпихлоргидри-ном получены два продукта – 1-(2-гидрокси-3-хлорпропил)-2-трифторметил-1*H*-бензимидазол и 1-(окси-ран-2-илметил)-2-трифторметил-1*H*-бензимидазол. Разработан новый метод синтеза *N*-(2-ацетоксиэток-си)метилзамещенного 2-трифторметилбензимидазола.

Ключевые слова: 2-трифторметилбензимидазол, алкилирование, дезацилирование, туберкуло-статическая активность.

Производные бензимидазола, такие как дибазол, омепразол, меденбазол, безмитил, бендамустин, широко используются в медицин-ской практике как эффективные лекар-ственные средства различного назначения. Перспективным направлением создания но-вых биологически активных соединений на основе бензимидазольного остова является введение сахарного остатка. К примеру, 2-бензилтио-5,6-дихлор-1-(β ,*D*-рибофура-нозил)-бензимидазол показал активность против человеческого цитомегаловируса [1]. Нами в качестве субстрата для таких моди-фикаций выбран 2-трифторметилбензими-дазол, среди производных которого обнару-жены вещества с другим физиологическим действием (антипротозойным [2] и герби-цидным [3]). В данной работе исследованы реакции алкилирования 2-трифторметил-

бензимидазола **1** фрагментами, моделирую-щими рибофуранозный остаток. Для этого в реакции алкилирования использованы (4-бромбутил)ацетат, эпихлоргидрин и (2-бромэтокси)метилацетат.

С целью поиска наиболее удобного ме-тода для введения бутилацетатного остатка в бензимидазол **1** нами опробовано два спосо-ба проведения реакции алкилирования с (4-бромбутил)ацетатом. В первом случае ре-агенты кипятили в ацетоне в присутствии карбоната калия, а во втором – реакцию про-водили при комнатной температуре в ДМСО с использованием в качестве катализатора гидрида натрия (схема 1).

В обоих случаях *N*-алкилированный про-дукт **2** выделяли с помощью колоночной хро-матографии с выходом 60–65% независимо от используемой методики. Однако для полной

ЩЕГОЛЬКОВ Евгений Вадимович – к.х.н., Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, e-mail: schegolkov@ios.uran.ru

ИВАНОВА Анна Евгеньевна, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского от-деления Российской академии наук, e-mail: ivanova@ios.uran.ru

БУРГАРТ Янина Валерьевна – д.х.н., Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Ураль-ского отделения Российской академии наук, e-mail: burgart@ios.uran.ru

САЛОУТИН Виктор Иванович – д.х.н., Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Ураль-ского отделения Российской академии наук, e-mail: saloutin@ios.uran.ru

КРАВЧЕНКО Марионелла Анатольевна – к.м.н., ФГУ Уральский научно-исследовательский инсти-тут фтизиопульмонологии Росмедтехнологий, e-mail: kravchenko@nexcom.ru

конверсии реагентов в первом случае требуется около 40 ч, во втором – всего 2 ч.

Дезацилирование ацетоксибутилбензимидазола **2** проводили в кислых условиях в абсолютном этаноле при пропускании газообразного хлористого водорода, в результате чего получен 1-(4-гидроксибутил)-2-трифторметилбензимидазол **3** с выходом 85% (схема 1). ИК-спектр продукта **3** от спектра предшественника **2** отличает присутствие полосы поглощения *HO*-группы при 3378 см⁻¹ и отсутствие полосы поглощения карбонильной группы ацетатного заместителя при 1739 см⁻¹.

Далее нами были изучены превращения бензимидазола **1** с эпихлоргидрином, приводящие к образованию смеси 1-(2-гидрокси-3-хлорпропил)- и 1-(оксиран-2-илметил)замещенных продуктов **4** и **5** (схема 2).

Эффективной методикой для образования основного продукта **4** оказалось нагревание бензимидазола **1** в 20% избытке эпихлоргидрина в присутствии основного катализатора – *N,N*-диизопропилэтиламина в течение 30 мин. Минорным продуктом реакции является 1-(оксиран-2-илметил)замещенный продукт **5**, который образуется за счет дегидрохлорирования соединения **4** в основных условиях [4]. По данным хромато-масс-спек-

трометрии, *N*-алкилированные продукты **4** и **5** образуются в соотношении 19:1.

Особый интерес представляет введение в молекулу гетероциклического основания 2-гидроксиэтоксиметильного заместителя, являющегося фрагментом известного антигиперпетического медицинского препарата «*ацикловир*». Ранее 2-(2-гидроксиэтоксиметил)-2-трифторметилбензимидазол и его ацилированный предшественник **6** уже были получены в работе [5]. Способ, предложенный А.Э. Яворским [5], базируется на использовании (2-ацетоксиэтокси)метилацетата в качестве алкилирующего агента. Авторы проводили реакцию в две стадии с использованием двух силилирующих агентов (гексаметилдисилазана и триметилхлорсилана). При этом выход продукта составил 49% на стадии алкилирования.

Нами усовершенствован метод синтеза 2-(2-гидроксиэтоксиметил)-2-трифторметилбензимидазола **6**. Главным отличием от уже описанного метода является применение различных алкилирующих агентов. Нами был использован (2-бромэтокси)метилацетат, что позволило исключить применение силирующих агентов и провести реакцию одностадийным методом при кипячении реагентов в аце-

Схема 1

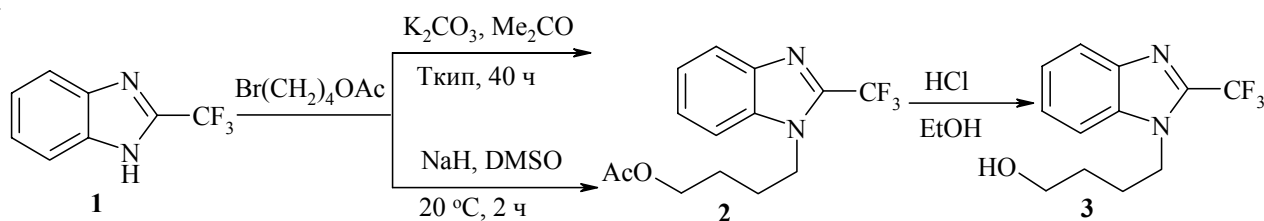
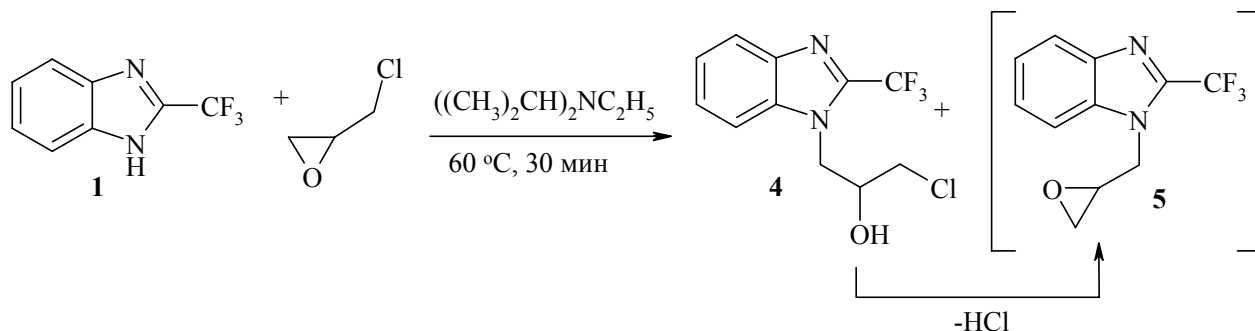
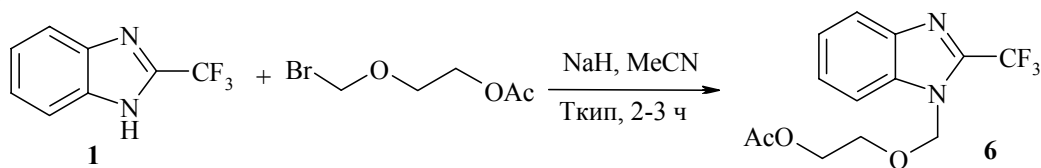


Схема 2





тонитриле в присутствии гидрида натрия. Наши усовершенствования не только упростили метод синтеза соединения **6**, но и позволили получить его с более высоким (60%) выходом (схема 3).

Авторы статьи [6] предполагали, что нефторированные *N*-алкилзамещенные бензимидазолы могут проявить высокую туберкулостатическую активность из-за их схожего строения к пуриновому основанию – аденину. Предполагая, что бензимидазолы смогут ингибировать нормальное функционирование фермента глутамин синтетазы *Mycobacterium tuberculosis*. Нами была изучена туберкулостатическая активность полученного фторалкилсодержащего (4-гидроксибутил)бензимидазола **3** в опытах *in vitro* в отношении лабораторного штамма микобактерий туберкулеза (МБТ) H₃₇Rv. В качестве препарата сравнения использовали *изониазид*, минимальная ингибирующая концентрация (МИК) которого, необходимая для задержания роста МБТ, составляет 0.15 мкг/мл. Бензимидазол **3** проявил умеренную туберкулостатическую активность при МИК 6.25 мкг/мл.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР измерены на спектрометре «Bruker DRX-400» (¹H: 400 МГц, относительно SiMe₄, ¹⁹F: 75 МГц, относительно C₆F₆). ИК-спектры записаны на ИК-Фурье спектрометре «Perkin Elmer Spectrum One» в интервале 4000–400 см⁻¹ с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения FTIR. Температуры плавления измерены в открытых капиллярах на аппарате для определения точки плавления «Stuart SMP30». Колоночную хроматографию проводили на силикагеле 60 (0.063–0.02 мм). Масс-

спектры регистрировали с использованием газового хроматографа-масс-спектрометра Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI с кварцевой капиллярной колонкой HP5-MS (диметилполисилоксан 5% фенильных групп, 30 м*0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм) и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором в режиме электронной ионизации (70 эВ). Газ-носитель – гелий. Растворитель – хлороформ. Элементный анализ (С, Н, N) выполнен на анализаторе «Perkin Elmer PE 2400 series II».

Определение туберкулостатической активности соединения **3** проводили с использованием твердой питательной среды *Новая* методом вертикальной диффузии. Для засева готовили лабораторный штамм H₃₇Rv. Культуру лабораторного штамма взвешивали на торсионных весах и навеску в количестве 10 мг помещали в фарфоровую ступку, тщательно растирали и готовили суспензию культуры по бактериальному стандарту мутности 100 млн микробных тел в миллилитре. Полученную взвесь в количестве 0.2 мл засевали в пробирку с питательной средой и с 5.0 мл исследуемого соединения соответствующего разведения. Путем последовательного разведения готовили следующие концентрации препаратов: 100, 50, 12.5, 6.25, 3.5, 1.5, 0.7, 0.3, 0.15 мкг/мл. Пробирку инкубировали 7–10 сут в термостате при 37°C. Изучение действия веществ на МБТ проводили параллельно в трех пробирках на каждую концентрацию.

Синтез 1-(4-ацетоксибутил)-2-трифторметил-1*H*-бензимидазола (2). Метод А. Смесь (2.5 ммоль, 0.47 г) бензимидазола **1**, ацетона (10 мл), (4-бромбутил)ацетата (0.73 г, 3.75 ммоль) и карбоната калия (0.3 г, 3.0 ммоль) кипятили в течение 40 ч. Осадок отфиль-

тровали, маточный раствор концентрировали. Продукты очищали колоночной хроматографией (элюент – диэтиловый эфир). Выход 60%. **Метод Б.** Бензимидазол **1** (2.5 ммоль, 0.47 г) растворяли в ДМСО (5 мл) и добавляли суспензию 60% NaN (2.5 ммоль, 0.1 г) в ДМСО (10 мл) и перемешивали 30 мин, затем добавляли (4-бромбутил)ацетат (0.48 г, 2.5 ммоль) и еще перемешивали 2 ч. Реакционную массу выливали в дистиллированную воду (150 мл). Продукт экстрагировали 2 порциями CH₂Cl₂ (20 мл), растворитель упаривали. Очищали, как и в методе А. Продукт – бесцветное масло, выход, 65%. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1739 (C=O); 1237 (C-F). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.65 (2H, м, CH₂), 1.84 (2H, м, CH₂), 1.98 (3H, с, CH₃CO₂), 4.02 (2H, т, ³J 6.4, OCH₂), 4.43 (2H, т, ³J 7.4, NCH₂), 7.39–7.49 (2H, м, Ar), 7.82–7.84 (2H, м, Ar). Спектр ЯМР ¹⁹F, (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 101.65 (3F, с, CF₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 300 [M]⁺ (55.4), 213 [M – C₂H₄OSOCH₃]⁺ (99.9), 199 [M – C₃H₆OSOCH₃]⁺ (92.8), 186 [M – C₄H₇OSOCH₃]⁺ (27.0), 129 [NC₄H₈OSOCH₃]⁺ (17.1), 77 [C₆H₅]⁺ (12.3), 43 [C₄H₇]⁺ (32.6). Найдено (%): С, 56.15; Н, 5.10; F, 18.88; N, 9.45. C₁₄H₁₅F₃N₂O₂. Вычислено (%): С, 56.00; Н, 5.04; F, 18.98; N, 9.33.

Синтез 1-(4-гидроксибутил)-2-трифторметил-1H-бензимидазола (3). (4-Ацетоксибутил)замещенный бензимидазол **2** (0.22 ммоль, 0.66 г) растворяли в 5 мл абсолютного этанола, затем в раствор барботировали газообразный хлороводород в течение 1 ч. Реакционную массу оставляли на ночь, нейтрализовали NaHCO₃. Продукт экстрагировали CH₂Cl₂, сушили над Na₂SO₄. Растворитель концентрировали. Продукт очищали колоночной хроматографией (элюент – хлористый метилен и этилацетат, 10:1). Продукт – бесцветное масло, выход 85%. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3378 (ОН); 1231 (C-F). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.67 (2H, м, CH₂), 2.00 (2H, м, CH₂), 2.42 (1H, уш. с, ОН), 3.71 (2H, т, ³J 6.2, OCH₂), 4.37 (2H, м, NCH₂), 7.37–7.49 (3H, м, Ar), 7.87 (1H, м, Ar). Спектр ЯМР ¹⁹F, (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 99.87 (3F, с, CF₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 258 [M]⁺ (84.0), 199 [M – C₃H₆ОН]⁺ (99.9),

186 [M – C₄H₇ОН]⁺ (62.3), 166 [M – C₄H₈ОН F]⁺ (38.4), 129 [M – C₄H₈ОН F₃]⁺ (22.3), 77 [C₆H₅]⁺ (18.8). Найдено (%): С, 55.87; Н, 5.13; F, 22.24; N, 10.95. C₁₂H₃F₃N₂O. Вычислено (%): С, 55.81; Н, 5.07; F, 22.07; N, 10.85.

Синтез 1-(2-гидрокси-3-хлорпропил)-2-трифторметил-1H-бензимидазола (4) и 1-(оксиран-2-илметил)-2-трифторметил-1H-бензимидазола (5). К бензимидазолу **1** (1.6 ммоль, 0,3 г) прикапывали эпихлоргидрин (1.9 ммоль, 0.18 г) и 3 капли *N,N*-диизопрропилэтиламина. Смесь нагревали при 60°C в течение 30 мин. Охлажденный расплав растворяли в 5 мл хлороформа. Продукт очищали с помощью хроматографической колонки (элюент – хлороформ и этилацетат, 5:1). Была выделена смесь продуктов **4** и **5** в соотношении 19:1 бесцветное масло, выход 80%.

1-(2-Гидрокси-3-хлорпропил)-2-трифторметил-1H-бензимидазол (4). ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3263 (ОН); 1097 (C-F). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.99 (1H, д, ³J 5.5, ОН), 3.68 (2H, д.кв., ⁴J 11.5, ³J 5.1, ClCH₂), 7.58–7.76 (2H, м, Ar), 7.32–7.45 (2H, м, Ar). Спектр ЯМР ¹⁹F, (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 101.52 (3F, с, CF₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 278 [M]⁺ (27.5), 199 [M – СНОНCH₂Cl]⁺ (99.9), 179 [M – СН₃ОНCH₂Cl – F]⁺ (15.5), 129 [M – C₂H₃ОНCH₂Cl – F₃]⁺ (28.5), 77 [C₆H₅]⁺ (40.3), 51 [HCF₂]⁺ (16.2).

1-(Оксиран-2-илметил)-2-трифторметил-1H-бензимидазол (5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 242 [M]⁺ (27.5), 214 199 [M – CO]⁺ (24.4), 199 [M – C₃H₄O]⁺ (99.9), 179 [M – C₃H₅O – F]⁺ (19.1), 129 [M – C₃H₅O – F₃]⁺ (31.9), 69 [CF₃]⁺ (22.0), 77 [C₆H₅]⁺ (35.0), 51 [HCF₂]⁺ (16.2), 29 [CHO]⁺ (19.9).

Синтез 1-[(2-ацетоксиэтокси)метил]-2-тифторметил-1H-бензимидазола (6). Бензимидазол **1** (4.9 ммоль, 0.92 г) растворяли в сухом CH₃CN (10 мл) и добавляли суспензию 60% NaN (5 ммоль, 0,2 г) в сухом CH₃CN (15 мл) и перемешивали 30 мин, затем добавляли (2-бромэтокси)метилацетата (6 ммоль, 1.18 г) и еще перемешивали 2 ч. Реакционную массу упарили. Продукты очищали колоночной хроматографией (элюент – хлористый метилен). Продукт – бесцветное масло, выход 60%. Физико-химические данные продукта

6 совпадают с полученными ранее результатами [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проекты № 12-П-3-1030 и 11-3-НП-505) и Совета по грантам Президента РФ (грант МК-837.2012.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Devivar R.V., Kawashima E., Revankar G.R., Breitenbach J., Kreske E., Drach J. & Townsend L. Benzimidazole ribonucleosides: design, synthesis, and antiviral activity of certain 2-(alkylthio)- and 2-(benzylthio)-5,6-dichloro-1-(β -D-ribofuranosyl)benzimidazoles // *J. Med. Chem.* 1994. V. 37. P. 2942–2949.
2. Navarette-Vazquez G., Cedillo R., Hernandez-Campos A., Yopez L., Hernandez-Luis F., Valdez J., Morales R., Cortes R., Hernandez M. & Castillo R. Synthesis and antiparasitic activity of 2-(trifluoro-
3. Burton D.E., Lambie A.J., Ludgate J.C., Newbold G.T., Percival, A. & Sagers, D.T. 2-Trifluoromethylbenzimidazoles: a new class of gerbicide compounds // *Nature*. 1965. V. 208. P. 1166–1170.
4. Худина О.Г., Иванова А.Е., Бургарт Я.В., Кодесс М.И., Салоутин В.И. Региоспецифичное О-алкилирование 4-полифторалкил-1Н-пиримиди-2-онов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 5. С. 881–885.
5. Яворский А.Э., Стеценко А.В., Гогоман И.В., Бойко В.Н., Завгородний С.Г., Собко А.И., Тацкая В.Н., Квачев В.Г., Флорентьев В.Л. Ациклические аналоги нуклеозидов. Синтез оксиалкильных производных 2-трифторметил-2-трифторметилтио-бензимидазолов // *ХГС*. 1988. № 5. С. 632–636.
6. Gхоуiуа B.S.B., Кауе P.T., Kenyon P.T. Benzimidazole – derived ATP analogues as potential glutamine synthetase inhibitors // *Synth. Commun.* 2010. V. 40. P. 2578–2587.

2-TRIFLUOMETHYLBENZIMIDAZOLE – SUBSTRATE FOR ACYCLIC NUCLEOSIDES

© E.V. Shchegol'kov, A.E. Ivanova, Ya.V. Burgart, V.I. Saloutin, M.A. Kravchenko

The alkylation of 2-trifluoromethylbenzimidazole with (4-bromobutyl) acetate leads to 1-(4-acetoxybutyl)substituted benzimidazole formation. 1-(4-Hydroxybutyl)benzimidazole forms by deacylation in acid medium with gaseous hydrogen chloride. It shows moderate tuberculostatic activity. Two products 1-(3-chloropropane-2-ol)-2-trifluoromethyl-1*H*-benzimidazole and 1-(oxirane-2-yl-methyl)-2-trifluoromethyl-1*H*-benzimidazole yield in alkylation of 2-trifluoromethylbenzimidazole with epichlorohydrine. A new synthesis method has been developed for *N*-(2-acetoxyetoxymethyl)substituted 2-trifluoromethylbenzimidazole .

Key words: 2-trifluoromethylbenzimidazole, alkylation, deacylation, tuberculostatic activity.

УДК 541.64

УСПЕХИ В ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

© О.С. Куковинец, А.Б. Глазырин, А.А. Басыров, В.А. Докичев, М.И. Абдуллин

Рассмотрены результаты химической модификации синдиотактического 1,2-полибутадиена под действием реагентов различной химической природы. На основании анализа литературных данных и результатов собственных исследований дана оценка влияния природы реагента на реакционную способность двойных $>C=C<$ связей в макромолекулах 1,2-полибутадиена при его химической модификации и состав модифицированных полимерных продуктов.

Ключевые слова: синдиотактический 1,2-полибутадиен, химическая модификация, степень функционализации, полимерные продукты.

Важным направлением в химии высокомолекулярных соединений является создание полимерных материалов с новыми или улучшенными свойствами [1]. Возможности получения новых полимерных продуктов методами полимеризации или поликонденсации на сегодняшний день в значительной мере исчерпаны, поэтому все чаще в этом направлении на первый план выдвигаются исследования в области химической модификации полимеров.

Удобными для модификации являются полимеры, макроцепи которых содержат ненасыщенные связи. Активность двойных углерод-углеродных связей по отношению ко многим реагентам позволяет вводить в полимерную цепь заместители различной химической природы, в том числе содержащие гетероатомы. Такая модификация позволяет изменять в широких пределах физико-химические свойства полимера, придавать ему новые полезные свойства.

Интересным объектом для химической модификации является синдиотактический 1,2-полибутадиен (1,2-СПБ), получаемый стереоспецифической полимеризацией бутади-

ена в растворе на комплексных катализаторах [2–5].

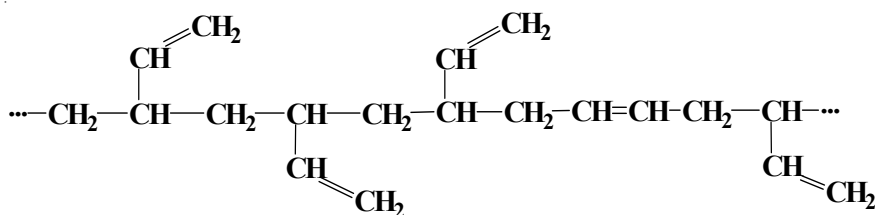
В отличие от 1,4-полибутадиенов и 1,2-полибутадиенов атактического строения, являющихся эластомерами, 1,2-СПБ проявляет свойства термоэластопласта, сочетая эластичность вулканизованных каучуков со способностью переходить в вязкотекучее состояние при повышенных температурах и перерабатываться подобно термопластичным полимерам [6–8].

Наличие в составе макромолекул 1,2-СПБ ненасыщенных $>C=C<$ связей создает предпосылки для вовлечения этого полимера в разнообразные химические реакции, приводящие к получению новых полимерных продуктов. В отличие от 1,4-полибутадиенов химическая модификация 1,2-СПБ изучена недостаточно, хотя имеются некоторые сведения [9–12], касающиеся этого вопроса.

Особенностью строения макромолекул производимого в настоящее время 1,2-СПБ является наличие в их составе наряду с последовательностями звеньев 1,2-полимеризации бутадиена-1,3 статистически распределенных *цис*- и *транс*-звеньев 1,4-полимери-

КУКОВИНЕЦ Ольга Сергеевна – д.х.н., Башкирский государственный университет, e-mail: kukovinets@mail.ru
ГЛАЗЫРИН Андрей Борисович – к.т.н., Башкирский государственный университет, e-mail: glaab@inbox.ru
БАСЫРОВ Азамат Айратович, Башкирский государственный университет, e-mail: azacompany@rambler.ru
ДОКИЧЕВ Владимир Анатольевич – д.х.н., Институт органической химии УНЦ РАН, e-mail: dokichev@anrb.ru
АБДУЛЛИН Марат Ибрагимович – д.х.н., Башкирский государственный университет, e-mail: ProfAMI@yandex.ru

зации диена [13–14], содержание которых составляет 10–16%. То есть по химическому строению 1,2-СПБ можно рассматривать как сополимерный продукт, содержащий в своем составе упорядоченно расположенные звенья 1,2- и статистически распределенные между ними звенья 1,4-полимеризации бутадиена-1,3:



1

Учитывая особенности микроструктуры 1,2-СПБ и наличие в составе макромолекул полидиена $>C=C<$ связей различного типа, можно ожидать, что на химические реакции двойных связей полимера будут оказывать влияние как электронное состояние последних, так и стерические факторы.

В рамках настоящей работы рассмотрено взаимодействие 1,2-СПБ с реагентами различной химической природы: озон, перекисными соединениями, галогенами, карбенами, ароматическими аминами и малеиновым ангидридом. На основании анализа литературных данных и результатов собственных исследований проведена оценка влияния природы реагента на реакционную способность двойных $>C=C<$ связей в макромолекулах 1,2-СПБ при его химической модификации.

Для модификации использовали образцы синдиотактического 1,2-полибутадиена со следующими характеристиками: содержание 1,2-звеньев 84–86% (остальное звенья 1,4-полимеризации); молекулярная масса $M_n = 53\text{--}72 \cdot 10^{-3}$; $M_w/M_n = 1,8\text{--}2,2$;

синдиотактичность 40–63%; кристалличность 14–22%.

Озонирование. При взаимодействии 1,2-СПБ с озоном отчетливо проявляется влияние индуктивного эффекта алкильных заместителей при двойной углерод-углеродной связи на реакционную способность двойных связей в звеньях 1,2- и 1,4-полимеризации бутадиена. Атаке озоном в первую очередь подвергается более электрононасыщенная внутренняя двойная связь полимерной цепи. Это сопровождается разрывом $>C=C<$ связей основной

цепи макромолекул и заметным снижением характеристической вязкости и молекулярной массы полимера уже на начальной стадии процесса (степень озонирования $\alpha < 10\%$) (рис. 1) [14–17]. Вследствие высокой реакционной способности озона, наряду с приоритетным расходом двойных связей в основной

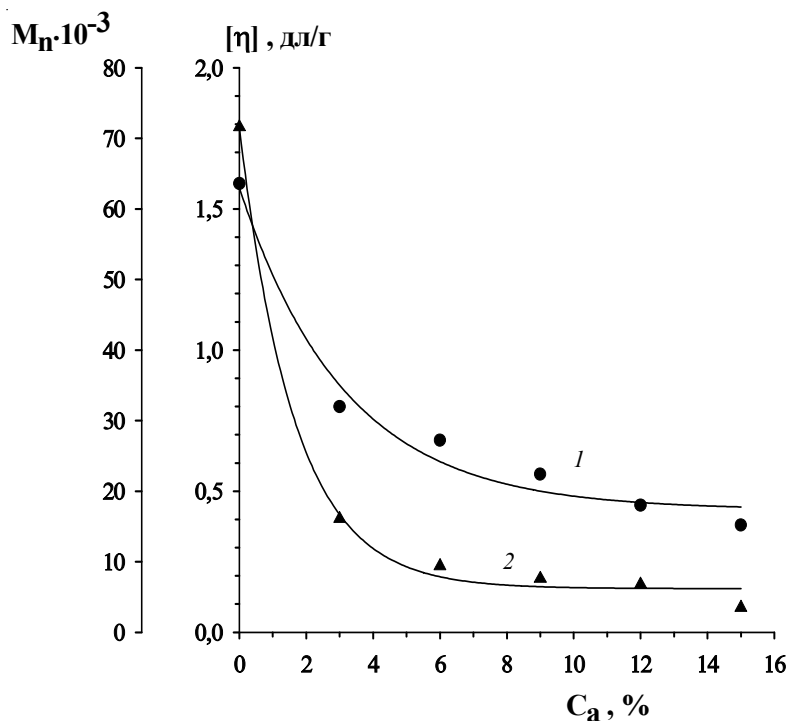


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ (1) и среднечисловой молекулярной массы M_n (2) от содержания альдегидных групп C_a в модифицированном 1,2-СПБ (растворитель – хлороформ, температура – 25°C)

Влияние природы эпоксилирующего агента на степень функционализации (α) 1,2-полибутадиена*

№ пп	Эпоксилирующий агент	α , мол. %	Содержание в модифицированном полимере, %			
			эпоксидных групп		двойных связей	
			1,2-звенья	1,4-звенья	1,2-звенья	1,4-звенья
1	**R ¹ COOH / H ₂ O ₂	11–16	–	16,0	84,0	–
2	**R ² COOH	32,1	16,1	16,0	67,9	–
3	**R ³ COOH	34,3	18,3	16,0	65,7	–
4	Na ₂ WO ₄ / H ₂ O ₂	31,1	15,1	16,0	68,9	–
5	Na ₂ MoO ₄ / H ₂ O ₂	23,7	7,7	16,0	76,3	–
6	Mo(CO) ₆ / <i>t</i> -BuOOH	18	18,0	–	66,0	16,0

* использовали полимер с содержанием 1,2- и 1,4-звеньев 84 и 16% соответственно;

** где R¹ – H-, CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃CH(OH)-; R² – m-C₆H₅Cl-; R³ – CF₃-.

цепи полидиена частично происходит расщепление винильных групп, однако это практически не отражается на изменении средней молекулярной массы полимера до степени озонирования около 15% (рис. 1).

В зависимости от химической природы реагента, используемого для разложения продуктов озонлиза 1,2-СПБ – диметилсульфид или алюмогидрид лития, получены полимерные продукты, содержащие альдегидные или гидроксильные группы [14–17] (схема 1).

Структура модифицированных полимеров установлена с привлечением ИК- и ЯМР-спектроскопии [14]. Наличие в спектрах ЯМР¹³C характеристических сигналов C-атомов, связанных с альдегидными (201,0–201,5 м.д.) или гидроксильными группами (56,0–65,5 м.д.), позволяет провести точную идентификацию полимерных продуктов.

Изменяя степень озонирования, данным методом можно получать модифицированные полимеры с различной молекулярной массой и содержанием гидрокси- или карбонильных групп.

Эпоксидование. Влияние электронных и стерических факторов проявляется и в

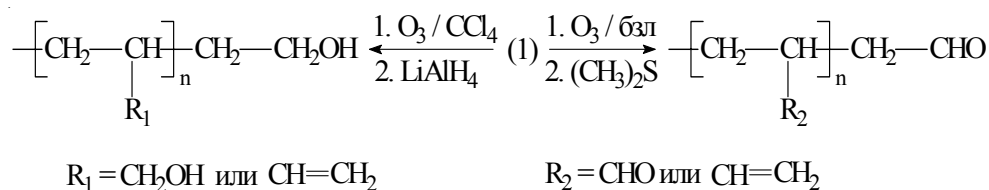
реакции эпоксирования 1,2-СПБ, которая протекает при действии на полидиен надкислот (надмуравьиной, надуксусной, *мета*-хлорнадбензойной, трифторнадуксусной и др.) [18–24], гидропероксида *трет*-бутила [18–20] или других реагентов [25].

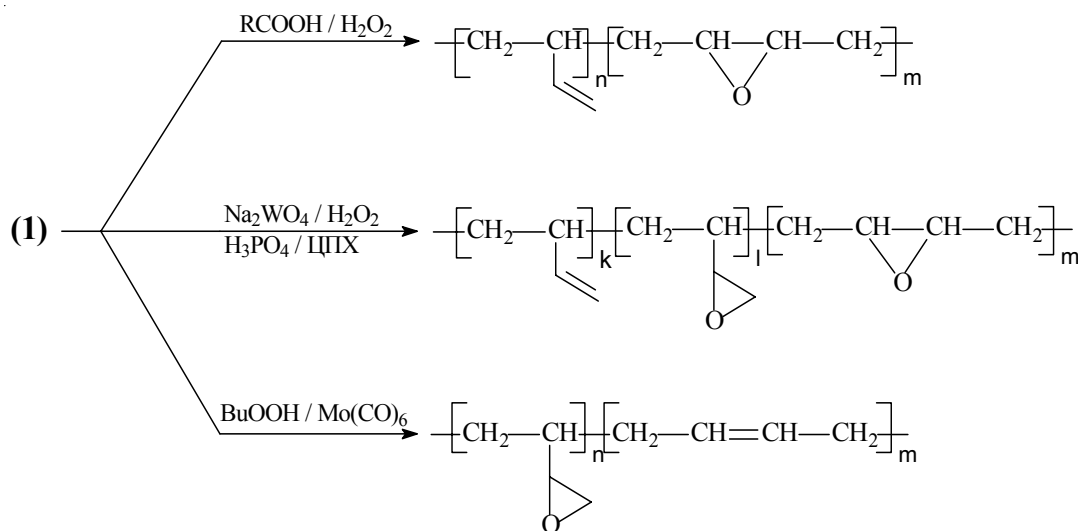
В зависимости от природы эпоксилирующего агента и условий проведения реакции могут быть получены полимерные продукты различного состава и степени функционализации (табл. 1).

Установлено, что при взаимодействии 1,2-СПБ с алифатическими надкислотами, получаемыми *in situ* действием концентрированного раствора гидропероксида на соответствующую кислоту, эпоксированию подвергаются, главным образом, двойные >C=C< связи в 1,4-звеньях макромолекул полидиена [18–19] (схема 2).

Иная картина наблюдается при эпоксировании 1,2-СПБ более реакционноспособными надкислотами (*мета*-хлорнадбензойной и трифторнадуксусной), а также металлокомплексами вольфрама и молибдена, полученными *in situ* взаимодействием солей вольфрамовой и молибденовой кислот с гидропероксидом (табл. 1): модификации подвер-

Схема 1





гаются двойные связи как в основной, так и в боковой цепи макромолекул (схема 2).

Напротив, при эпексидировании 1,2-СПБ действием гидроперекиси *трет*-бутила в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в химических превращениях с образованием оксирановых групп участвуют в основном двойные связи в 1,2-звеньях макромолекул (табл. 1) [18–19] (схема 2).

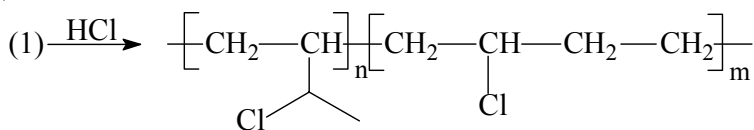
Полученные результаты свидетельствуют, что при эпексидировании 1,2-СПБ алифатическими надкислотами направление реакции контролируется электронными факторами: модификации подвергаются, в первую очередь, более реакционноспособные $>\text{C}=\text{C}<$ связи в 1,4-звеньях макромолекул. Получить модификаты, содержащие оксирановые группы как в основной, так и в боковой цепи макромолекул удастся только при использовании активных эпексидирующих агентов, таких как *мета*-хлорнадбензойная, трифторнадуксусная кислоты, металлокомплексы вольфрама и молибдена (табл. 1). Иная картина наблюдается при действии каталитического комплекса [*t*-BuOOH – $\text{Mo}(\text{CO})_6$]: в данном случае основным становится стерический контроль при подходе реагентов к двойной связи полимера, что обуславливает преимущественное участие в реакции менее активных, но более доступных винильных групп макромолекул.

Таким образом, изменяя природу эпексидирующего агента, на основе 1,2-СПБ можно получать модифицированные полимерные продукты различного состава, содержащие оксирановые группы в основной цепи или в боковых звеньях макромолекул.

Гидрохлорирование. В реакциях присоединения галогенов и галогенводородов к двойной $>\text{C}=\text{C}<$ связи 1,2-полидиена, протекающих в соответствующих условиях по механизму электрофильного присоединения, степень функционализации полимера в значительной степени определяется реакционной способностью электрофильного агента. Относительно низкая степень гидрохлорирования полидиена (10–15%), наблюдаемая при взаимодействии HCl с 1,2-СПБ, обусловлена недостаточной реакционной способностью хлороводорода в реакции электрофильного присоединения по двойной связи [13; 26] (схема 3).

Подтверждением этому является интенсификация процесса при гидрохлорировании полидиена в присутствии AlCl_3 . Образование при взаимодействии его с HCl более жесткого

Схема 3



электрофила $H^+[AlCl_4]^-$ приводит к увеличению скорости реакции гидрохлорирования и получению полимерного продукта с более высокой степенью функционализации – до 70%.

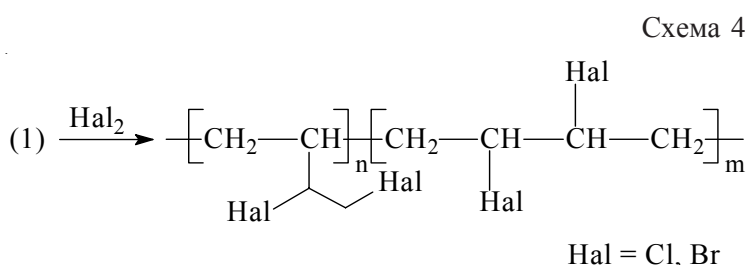
Методом ЯМР¹³С-спектроскопии установлено что более активной в реакции гидрохлорирования является двойная $>C=C<$ связь в 1,4-звеньях полидиена. При гидрохлорировании двойных связей в боковой цепи присоединение атома хлора контролируется образованием на промежуточной стадии наиболее устойчивого карбкатиона, что приводит к структуре с атомом хлора при β -атоме углерода винильной группы.

Галоидирование. Экспериментальные результаты свидетельствуют, что более эффективные, чем HCl, электрофильные агенты, такие как хлор и бром, легко присоединяются к двойным углерод-углеродным связям как в боковых звеньях макромолекул, так и в основной цепи полимера [13; 27–29] (схема 4).

Реакция протекает практически количественно: получены хлорпроизводные 1,2-СПБ с содержанием хлора до 56 мас.%, что соответствует степени функционализации макромолекул $\alpha \sim 98\%$ и бромпроизводные 1,2-СПБ, содержащие до 70 мас.% брома ($\alpha \sim 94\%$).

Согласно данным спектроскопии ЯМР¹³С основными продуктами галоидирования 1,2-СПБ являются полимерные молекулы с дигалогенсодержащими структурными звеньями со статистическим их распределением в макроцепи [13; 29].

Дихлорциклопропанирование. Альтернативным хлорированию и гидрохлорированию способом введения атомов хлора в состав макромолекул 1,2-ПБ является реакция дихлорциклопропанирования, основанная на генерировании непосредственно в реакционной массе при модификации полимера дихлоркарбена – активного электрофильного агента, способного взаимодействовать с двойными углерод-углеродными

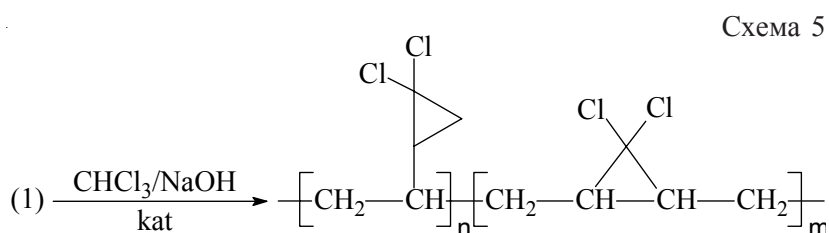


связями полимерной цепи. Согласно экспериментальным результатам [30] дихлорциклопропанирование 1,2-СПБ проходит эффективно при генерировании дихлоркарбена по Макоши [31–33] – реакцией хлороформа с водным раствором гидроксида щелочного металла в присутствии катализатора межфазового переноса, с последующим присоединением дихлоркарбена *in situ* к двойными связями полидиена (схема 5).

Результаты ЯМР¹³С-спектроскопии свидетельствуют о дихлорциклопропанировании двойных связей как в основной полимерной цепи, так и в боковых звеньях макромолекул полидиена. При этом более высокую активность в реакции с дихлоркарбеном проявляют двойные связи в звеньях 1,4-присоединения.

Получены полимерные продукты с содержанием хлора до 50%, что соответствует степени функционализации 1,2-СПБ $\sim 97\%$, т.е. в условиях эксперимента может быть достигнуто практически исчерпывающее дихлоркарбенирование ненасыщенных $>C=C<$ связей полимерной цепи [34].

Взаимодействие с метилдиазоацетатом. Модифицированные полимеры, содержащие метоксикарбонилзамещенные циклопропановые группы, получены взаимодействием 1,2-СПБ с карбметоксикарбеном, генерируемым при каталитическом разложении метилдиазоацетата в среде органического растворителя (схема 6).



Степень циклопропанирования α полимера в существенной степени зависит от природы катализатора. Изученные катализаторы по их активности в реакции циклопропанирования 1,2-СПБ образуют следующий ряд: $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ ($\alpha = 40\%$) > $[\text{Cu OTf}] \cdot 0,5 \text{C}_6\text{H}_6$ ($\alpha = 30\text{--}33\%$) > $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ($\alpha = 15\text{--}25\%$).

Методом ЯМР¹³С-спектроскопии установлено, что в присутствии $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ и $[\text{CuOTf}] \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_6$ циклопропанование 1,2-ПБ протекает по двойным связям основной и боковой цепи, тогда как при использовании $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ преимущественно по двойным связям в 1,4-звеньях макромолекул. Таким образом, изменяя природу катализатора, можно оказывать влияние на направление реакции циклопропанования и степень модификации полимера.

Наряду с электронными факторами на направление протекания реакции и степень функционализации 1,2-СПБ могут оказывать влияние и стерические факторы. Примерами стерического контроля, кроме рассмотренной выше реакции эпексидирования 1,2-СПБ гидропероксидом *трет*-бутила, являются реакции полидиена с ароматическими аминами и малеиновым ангидридом.

Взаимодействие с ароматическими аминами. Стерические затруднения препятствуют взаимодействию двойных связей основной цепи макромолекул 1,2-СПБ с ароматическими аминами – анилином, N,N-диметиланилином и ацетанилидом. В реакцию с

аминами, катализируемую $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$, вступают винильные группы полимера с образованием соответствующих ариламинопроизводных 1,2-СПБ [14; 17; 30] (схема 7).

Из анализа ЯМР-спектров следует, что функционализация полимера проходит по β -атому углерода винильных групп.

Введение в состав макромолекул 1,2-СПБ ариламиногрупп приводит к значительному увеличению молекулярной массы M_w полимера (рис. 2) и размера макромолекулярных клубков, характеризуемого параметром «среднеквадратичный радиус инерции $(R^2)^{1/2}$ » [14; 17].

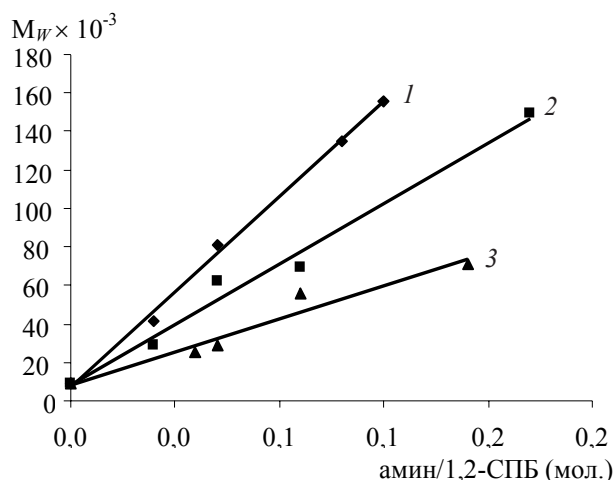


Рис. 2. Влияние природы ароматического амина на молекулярную массу (M_w) полимера, модифицированного: 1 – ацетанилидом; 2 – N,N-диметиланилином; 3 – анилином

Полученные результаты свидетельствуют о протекании при модификации 1,2-СПБ межмолекулярных реакций взаимодействия мономер-

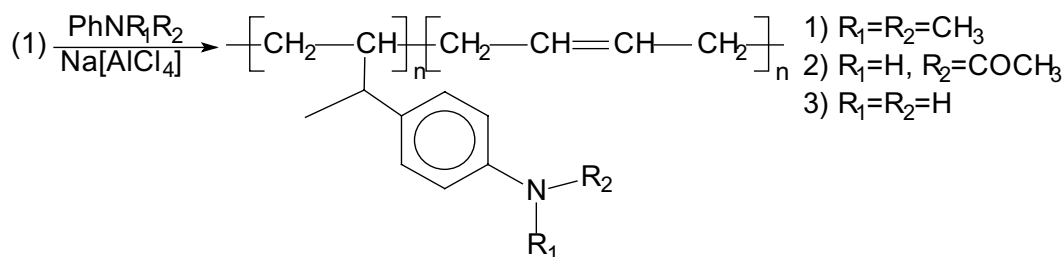
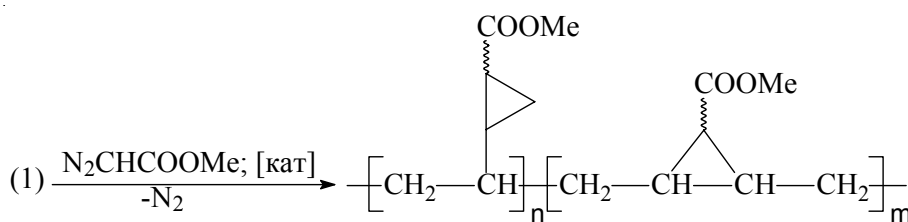


Схема 8

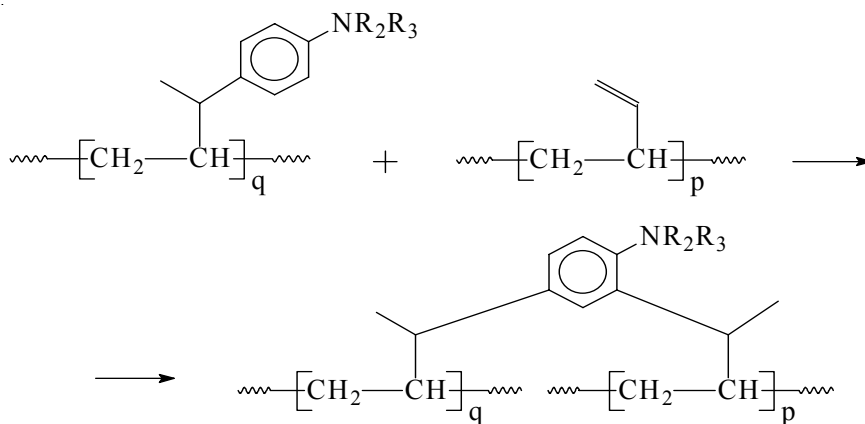
ных звеньев, модифицированных ароматическими аминами, с винильными группами макромолекул полидиена, приводящих к образованию макромолекул разветвленного и линейного строения (схема 8).

Стерические затруднения, обусловленные введением объемных заместителей в состав звеньев полидиена («эффект соседа» [35–36]), не позволяют получать полимерные продукты с высокой степенью функционализации, содержание ариламиногрупп в модифицированном полимере не превышает 8 мол. %.

Взаимодействие с малеиновым ангидридом. Термическим присоединением (180°C) малеинового ангидрида к 1,2-СПБ синтезированы полимерные продукты, содержащие ангидридные группы [30] (схема 9).

Результаты ЯМР¹³-спектроскопии свидетельствуют, что присоединение малеинового ангидрида проходит как *ен*-реакция [37–39] по винильным связям полимера без раскрытия цикла, при этом двойная связь смещается к β-углеродному атому винильной связи. Присоединения малеинового ангидрида к двойным >C=C< связям 1,4-звеньев макромолекул полидиена не происходит. Как и при синтезе ариламинопроизводных 1,2-СПБ это следует связывать со стерическими затруднениями, препятствующими взаимодействию объемных молекул малеинового ангидрида с внутренними двойными связями полимерной цепи.

При модификации 1,2-СПБ малеиновым ангидридом (как и при введении ариламиногрупп) проявляется так называемый «эффект соседа» [35] – введение в полимерную цепь объемных заместителей препятствует функционализации соседних звеньев полимера вследствие стерических затруднений. По этой причине содержание ангидридных групп в

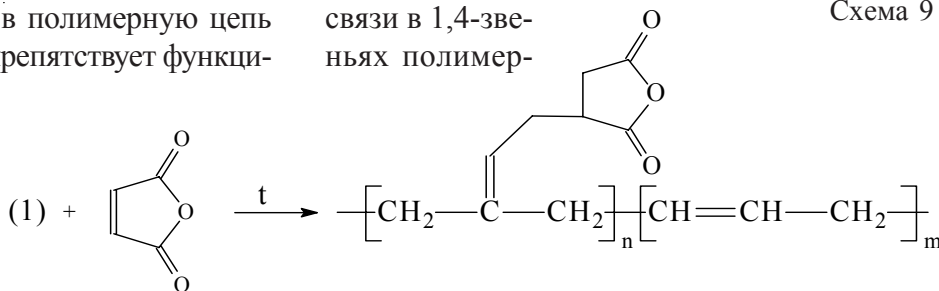


макромолекулах модифицированного полимера не превышает ~15 мол. %.

Таким образом, двойные >C=C< связи в 1,2- и 1,4-звеньях макромолекул 1,2-СПБ ввиду особенностей строения полидиена существенно различаются по реакционной способности: индуктивный эффект алкильных заместителей, приводящий к повышению электронной плотности внутренних двойных связей макромолекул, обуславливает их более высокую активность в рассмотренных реакциях с различными электрофильными агентами.

При взаимодействии 1,2-СПБ с сильными электрофилами, такими как озон, галогены, дихлоркарбен, в реакцию вовлекаются как внутренние двойные связи, так и боковые винильные группы макромолекул полидиена. В результате образуются полимерные продукты с достаточно высокой степенью функционализации. В том случае, когда используемый для химической модификации реагент не проявляет достаточной активности (взаимодействие 1,2-СПБ с хлороводородом, алифатическими надкислотами), процесс контролируется электронными факторами: модификации подвергаются преимущественно более активные двойные связи в 1,4-звеньях полимер-

Схема 9



ной цепи, а образующиеся полимерные продукты характеризуются относительно невысокой степенью функционализации.

Реакции модификации полимера преимущественно по винильным группам макромолекул протекают в основном при возникновении стерических затруднений, связанных с образованием в ходе реакции объемного промежуточного комплекса или использованием реагентов, имеющих большие размеры молекул (реакции с ароматическими аминами, малеиновым ангидридом, *t*-BuOOH / Mo(CO)₆). Подобные реакции контролируются стерическими факторами: преимущественное протекание реакции по боковым винильным группам макромолекул полимера обусловлено их большей доступностью атаке реагента. Однако в таких реакциях высокая степень функционализации 1,2-СПБ не может быть достигнута в силу стерических затруднений, возникающих в результате введения объемных заместителей в полимерную цепь («эффект соседа»).

Таким образом, двойные >C=C< связи 1,2-СПБ в силу особенностей строения макромолекулы полидиена существенно различаются по реакционной способности, что может быть использовано для целенаправленной химической модификации синдиотактического 1,2-полибутадиена и получения полимерных продуктов на основе 1,2-СПБ с новыми свойствами. Варьируя природу модифицирующего агента, степень функционализации полимера и условия синтеза, на основе 1,2-СПБ можно получать разнообразные по функциональному назначению полимерные продукты с заданным комплексом свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочнев А.М., Галибеев С.С. Модификация структуры и свойств полимеров // Химия и хим. технология. 2003. Т. 46, Вып. 4. С. 3–10.
2. Бырихина Н.Н., Кузнецова Е.И., Аксенов В.И., Ряховский В.С., Дроздов Б.Т. Способ получения синдиотактического 1,2-полибутадиена: пат. РФ № 2177008. 2001.
3. Ермакова И.И., Дроздов Б.Д., Гаврилова Л.В., Шмелева Н.В. Способ получения синдиотактического 1,2-полибутадиена: пат. РФ № 2072362. 1998. Бюл. №12.

4. Luo Steven. Iron-based catalyst composition and process for producing syndiotactic 1,2-polybutadiene: пат. США № 6284702. 2002. Бюл. №21.

5. Wong Tang Hong, Cline James Heber. Syndiotactic 1,2-polybutadiene synthesis : пат. США № 5986026. 2000. Бюл. №23.

6. Obata Y., Tosaki Ch., Ikeyama M. Bulk Properties of Syn-diotactic 1,2-Polybutadiene // Polym. J. 1975. V. 7, № 2. P. 207–216.

7. Глазырин А.Б., Шелудченко А.В., Забористов В.Н., Абдуллин М.И. Физико-механические и реологические свойства синдиотактического 1,2-полибутадиена // Пластические массы. 2005. № 8. С. 13–15.

8. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Шелудченко А.В., Самойлов А.М., Забористов В.Н. Вязкоупругие и реологические свойства синдиотактического 1,2-полибутадиена // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, №11. С. 1913–1917.

9. Xigao J. Epoxidation of unsaturated polymers with hydrogen peroxide // Polymer Sci. 1990. Ser. C. V. 28, №. 9. P. 285–288.

10. John R. Syndiotactic 1,2-polybutadiene synthesis: пат. США № 5034471. 1991.

11. Гусев Ю.К., Сигов О.В., Рукина О.А., Самоцветов А.Р., Коноваленко Н.А., Филь В.Г., Кудрявцев Л.Д., Молодых А.В., Привалов В.А. Способ стабилизации каучуков эмульсионной полимеризации: пат. РФ № 2123015. 1998.

12. Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979. 232 с.

13. Асфандияров Р.Н. Синтез и свойства галогенпроизводных 1,2-полибутадиенов: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: БашГУ, 2008. 135 с.

14. Каюмова М.А. Синтез и свойства кислород- и арилсодержащих производных синдиотактического 1,2-полибутадиена: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Башкирский гос. университет, 2007. 115 с.

15. Абдуллин М.И., Куковинец О.С., Каюмова М.А., Сигаева Н.Н., Ионова И.А., Муслухов Р.Р., Забористов В.Н. Формилпроизводные синдиотактического 1,2-полибутадиена // Высокомолек. соед. 2004. Сер. Б. Т. 46, № 10. С. 1774–1778.

16. Gainullina T.V., Kayumova M.A., Kukovinec O.S., Sigaeva N.N., Muslukhov R.R., Zaboristov V.N., Abdullin M.I. Modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene by epoxy groups // Polymer Sci. 2005. Ser. B. V. 47, № 9. P. 248–252.

17. Абдуллин М.И., Куковинец О.С., Каюмова М.А., Сигаева Н.Н., Муслухов Р.Р. Бензилиминопроизводные синдиотактического 1,2-полибутадиена // Башкирский химический журнал. 2006. Т.13, № 1. С. 29–30.
18. Гайнуллина Т.В., Каюмова М.А., Куковинец О.С., Сигаева Н.Н., Муслухов Р.Р., Забористов В.Н., Абдуллин М.И. Модификация эпоксидными группами синдиотактического 1,2-полибутадиена // Высокомолек. соед. 2005. Сер. Б. Т.47, № 9. С. 1739–1744.
19. Абдуллин М.И., Гайнуллина Т.В., Куковинец О.С., Халимов А.Р., Сигаева Н.Н., Муслухов Р.Р., Каюмова М.А. Синтез и свойства эпоксипроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, Вып. 8. С. 1320–1325.
20. Курмакова И.Н. и др. // Высокомолекул. соединения. 1985. Т. 21Б, Вып. 12. С. 906–910.
21. Патент США № 4528340, 1985.
22. Патент США № 5034471, 1991.
23. Jacobi M.M., Viga A Alegre M.E., Schuster R.H. Study of the Epoxidation of Polydiene Rubbers II. // Raw materials and application. 2002. № 3. P. 82–89.
24. Emmons W.D., Pagano A.S. Peroxytrifluoroacetic Acid. IV. The Epoxidation of Olefins // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77, № 1. P. 89–92.
25. Xigao Jian, Allan S. Hay. Catalytic epoxidation of styrenebutadiene triblock copolymer with hydrogen peroxide // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1991. V. 29. P. 1183–1189.
26. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н. Хлорсодержащие полимеры на основе низкомолекулярного 1,2-полибутадиена // Высокомолек. соед. 2009. Сер. Б. Т.51, № 8. С. 1567–1572.
27. Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Akhmetova V.R., Zaboristov V.N. Chlorine derivatives of syndiotactic 1,2-polybutadiene // Polymer Science. Ser. B. 2006. V. 48, № 4. P. 104–107.
28. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н. Хлорсодержащие полимеры на основе низкомолекулярного 1,2-полибутадиена // Журнал прикладной химии. 2007. № 10. С. 1699–1702.
29. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н., Ахметова В.Р. Синтез и свойства галогенпроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена // Пластические массы. 2006. № 11. С. 20–22.
30. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Куковинец О.С. Синдиотактический 1,2-полибутадиен: свойства и химическая модификация // Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14, № 3(1). С. 1133–1140.
31. Лишанский И.С., Щитохцев В.А., Виноградова Н.Д. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. С. 186–171.
32. Komorski R.A., Horhe S.E., Carman C.J. Carbon-13 NMR microstructural characterization of dichlorocarbene adducts of polybutadiene // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 89–96.
33. Nonetzny A., Biethan U. Zur Anlagerung von Dichlorcarben an niedermolekulare cis- und Vinyl-cis-Polybutadiene // Angew. makromol. Chem. 1978. Bd. 74. S. 61–79.
34. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Муслухов Р.Р. Дихлорциклопропановые производные синдиотактического 1,2-полибутадиена // Высокомолек. соед. 2012. Сер.Б. Т. 54, № 4. С. 635–640.
35. Федтке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия, 1990. 152 с.
36. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Колос, 2007. 367 с.
37. Вацууро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976. 528 с.
38. Ланов К.О. Малейновая кислота и малейновый ангидрид. М.: Химия, 1985. 163 с.
39. Попович Т.Д., Гловати О.Л., Плиев Т.Н., Гордаш Ю.Т. // Нефтехимия, 1976. Т.16, № 5. С. 778–784.

ADVANCES IN CHEMICAL MODIFICATION OF SYNDIOTACTIC 1,2-POLYBUTADIENE

© O.S. Kukovinets, A.B. Glazyrin, A.A. Basyrov, V.A. Dokichev, M.I. Abdullin

The results of chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene under the influence of reagents of different chemical nature have been observed. On the basis of the analysis of published data and the results of our studies evaluation is made of the influence of the nature of the reagent on the reactivity of the double $>C=C<$ bonds in macromolecules of 1,2-polybutadiene with its chemical modification and structure of modified polymer products.

Key words: syndiotactic 1,2-polybutadiene, chemical modification, degree of functionalization, polymer products.

**ОПЫТ МИКРОКЛОНАЛЬНОГО РАЗМНОЖЕНИЯ ХОСТЫ
КОРНЕВИЩНЫМИ ПОЧКАМИ**

© А.А. Мухаметвафина, Л.Н. Миронова

Изучены особенности регенерации корневищных почек хост в культуре *in vitro*. Разработана схема стерилизации эксплантов, выявлены оптимальные среды для побегообразования и ризогенеза. Выяснено, что способность к индуцированному морфогенезу тканей корневищных почек существенно зависит от видовых и сортовых особенностей хост, а также от состава питательной среды. Для эксплантов исследованных таксонов характерен прямой органогенез.

Ключевые слова: *Hosta* Tratt., корневищные почки, размножение *in vitro*, стерилизация эксплантов, питательная среда.

Хоста (*Hosta* Tratt.) – одно из самых перспективных декоративных растений, которое в мировом промышленном цветоводстве занимает сегодня лидирующие позиции. Эта культура нетребовательна к почвам, теневынослива, холодостойка, засухоустойчива и почти не подвержена болезням и вредителям. Ее выращивают из-за красивых листьев, сохраняющих декоративность в течение всего вегетационного периода [1]. Традиционно хосту разводят делением куста и черенкованием. Однако в последние годы особое внимание физиологов, вирусологов, селекционеров и цветоводов привлекает метод культуры тканей и органов *in vitro*. Этот способ позволяет наиболее полно реализовать способность растений к размножению [2–5].

Цель настоящей работы – разработка приемов культивирования *in vitro* корневищных почек некоторых представителей рода *Hosta*. Решались следующие задачи: отработка схемы стерилизации и подбор питательных сред для культивирования эксплантов, определение морфогенетических потенциалов корневищных почек.

Условия эксперимента. Объектами исследований были *Hosta albo-marginata* (Hook.)

Nyl, *H. undulate* (Otto et Dietr.) Bailey и сортовая хоста ‘June’ из коллекции Ботанического сада-института Уфимского научного центра РАН. В качестве инициальных эксплантов использовали корневищные почки взрослых растений, изолированных в начале вегетационного периода (апрель, май).

Работу в асептических условиях, стерилизацию питательных сред и эксплантов проводили согласно имеющимся рекомендациям [6–7].

Питательную среду готовили по прописи Мурасиге и Скуга (1962). Для инициации морфогенетических процессов в качестве регуляторов роста использовали цитокинин – 6-бензиламинопуридин (БАП, в концентрациях 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мг/л) и ауксины: α -нафтилуксусную кислоту (НУК, 0,5; 1,0 мг/л) и индолилуксусную кислоту (ИУК, 0,1 мг/л). Контролем служила среда без гормональных добавок (MSO).

Экспланты культивировали в биологических пробирках объемом 20 мл и колбах объемом 100 мл в 20-кратной повторности в каждом варианте опыта. Культивирование проводили при 16-часовом фотопериоде, освещенности 3000 лк, температуре 26°C и от-

МУХАМЕТВАФИНА Аниса Анасовна – к.б.н., Ботанический сад-институт УНЦ РАН,
e-mail: mukhametvafina@mail.ru

МИРОНОВА Людмила Николаевна – к.с.-х.н., Ботанический сад-институт УНЦ РАН,
e-mail: flowers-ufa@yandex.ru

носителем влажности воздуха 70%. Каждые два месяца экспланты пересаживали на свежую питательную среду.

Коэффициент мультипликации подсчитывали путем деления общего количества образовавшихся растений в период культивирования на число растений, высаженных в колбах.

Результаты и обсуждение. Разработана схема стерилизации эксплантов. Корневища предварительно отмывали в растворе детергента в течение 15 мин, затем под струей водопроводной воды ополаскивали 15 мин, выдерживали в течение суток в темно-розовом растворе перманганата калия и снова промывали водопроводной водой. Почку изолировали с небольшим кусочком корневища и в условиях ламинар-бокса (с абактериальной воздушной средой) дезинфицировали по следующей схеме:

1) 0,5 мин в 70%-м растворе этилового спирта;

2) в 0,1%-м растворе диацета при экспозициях от 20 до 55 мин (табл. 1);

3) трехкратно промывали в дистиллированной автоклавированной воде по 15 мин.

По мнению Р.Г. Бутенко, время воздействия 0,1%-го раствора диацета на подземные органы растений не должно превышать

30 мин. По ее данным увеличение экспозиции может вызвать необратимые изменения, которые при культивировании тканей *in vitro* приводят к некрозу [9].

Однако в результате наших исследований выявлено, что для стерилизации корневищных почек хосты 20 и 30 мин недостаточно, поэтому были испытаны экспозиции 40, 50 и 55 мин. В результате эксперимента выявлено, что с увеличением времени обработки 0,1%-м раствором диацета выход стерильных эксплантов увеличивается от 0 (при экспозиции 20 мин) до 32,0–54,7% (55 мин). Прямо пропорционально повышается и доля жизнеспособных эксплантов (от 0 до 13,0–46,0%). Таким образом, корневищные почки хосты способны сохранять достаточно высокую жизнеспособность при длительной стерилизации (50–55 мин) 0,1%-м раствором диацета (табл. 1).

Уже через неделю после введения в культуру *in vitro* на среде MSO наблюдается активный рост и начало разворачивания листьев из почек. Почка возобновления образует более крупный и крепкий побег по сравнению со спящей почкой, что обусловлено разной степенью их развития. Через месяц культивирования на экспланте формируются 2–4 листа длиной до 4,0 см.

Таблица 1

Показатели стерильности и жизнеспособности корневищных почек представителей рода *Hosta Tratt.* при различных экспозициях обработки 0,1%-м раствором диацета

Экспозиция, мин	Объект исследования	Стерильные экспланты, %	Жизнеспособные экспланты, %
20	<i>H. albo-marginata</i>	0	0
	<i>H. undulata</i>	0	0
	Н. 'June'	0	0
30	<i>H. albo-marginata</i>	13,9	0
	<i>H. undulata</i>	17,0	0
	Н. 'June'	6,6	0
40	<i>H. albo-marginata</i>	12,5	0
	<i>H. undulata</i>	16,5	0
	Н. 'June'	11,2	0
50	<i>H. albo-marginata</i>	23,5	17,6
	<i>H. undulata</i>	38,5	30,8
	Н. 'June'	30,0	15,0
55	<i>H. albo-marginata</i>	41,0	30,0
	<i>H. undulata</i>	54,7	46,0
	Н. 'June'	32,0	13,0

Коэффициент мультипликации побегов на корневищных почках хосты

Объект	Регуляторы роста, мг/л			Коэффициент мультипликации
	БАП	НУК	ИУК	
<i>H. albo-marginata</i>	1,0	–	0,1	1,7
	2,0	–	0,1	8,8
	3,0	1,0	–	2,0
	4,0	0,5	–	2,1
<i>H. undulata</i>	1,0	–	0,1	3,2
	2,0	–	0,1	6,4
	3,0	1,0	–	5,5
	4,0	0,5	–	3,6
Н. 'June'	1,0	–	0,1	2,7
	2,0	–	0,1	7,2
	3,0	1,0	–	7,0
	4,0	0,5	–	2,7

На безгормональной среде мультипликация не наблюдалась. Индукцию побегообразования осуществляли добавлением в питательную среду регуляторов роста БАП, НУК и ИУК.

Через две недели культивирования на эксплантах отмечалось начало мультипликации побегов. Коэффициент мультипликации зависел от концентрации и комбинации используемых регуляторов роста. Результаты приведены в табл. 2.

Анализ данных показывает, что оптимальным вариантом опыта для всех трех объектов исследования является питательная среда MS с добавлением БАП 2,0 мг/л + ИУК 0,1 мг/л. Наибольшая регенерационная способность на этой среде отмечена у *H. albo-marginata* (средний коэффициент размножения 8,8), а наименьшая – у *H. undulate* (6,4).

Для корнеобразования полученные побеги пересаживали на MSO, а также среду MS, содержащую БАП и НУК по 1,0 мг/л. Через 7–10 дней на безгормональной питательной среде на побегах отмечалось начало формирования корней. Добавление в среду регуляторов роста приводило к угнетению корнеобразования и стимулированию дальнейшего побегообразования.

Следует отметить, что в изученных условиях для эксплантов исследованных видов характерен только прямой органогенез.

Растения-регенеранты с хорошо сформированными побегами и развитой корневой

системой переводили в почвенный субстрат. Для этого готовили рассадные ящики, на дно которых помещали дренаж, затем насыпали почвенную смесь песка с землей в соотношении 1:1. Пересаженные растения обильно поливали и первое время прикрывали агрилом. Приживаемость регенерантов составляла около 80%.

Через год растения, достигшие виргинильного состояния, высаживали в открытый грунт. По внешнему виду растения-регенеранты, полученные *in vitro*, ничем не отличались от исходных.

Таким образом, клетки специализированных тканей корневищных почек хост в условиях *in vitro* обладают тотипотентностью, то есть способностью к образованию нормальных растений с корнями при подобранных условиях культивирования. Показано, что способность к индуцированному морфогенезу тканей корневищных почек существенно зависит от сортовых и видовых особенностей хост, а также от состава питательной среды.

Установлено, что корневищные почки хосты способны сохранять достаточно высокую жизнеспособность при длительной стерилизации (50–55 мин) 0,1%-м раствором диацета. Для микроклонального размножения побегов хост необходимо присутствие в питательной среде цитокининов и ауксинов. Выявлены оптимальные питательные среды,

позволяющие получать максимальное побегообразование на эксплантах (MS с добавлением БАП 2,0 мг/л + ИУК 0,1 мг/л) и ризогенез (MSO). Показано, что для эксплантов изученных таксонов хосты не характерно каллусообразование. Наличие в питательной среде регуляторов роста угнетает ризогенез.

Разработанные нами методики позволяют достигать высокой стерильности эксплантов и в короткие сроки получать большое количество посадочного материала.

Работа выполнена в рамках Программы Отделения биологических наук РАН: «Биологические ресурсы России: Динамика в условиях глобальных климатических и антропогенных воздействий».

ЛИТЕРАТУРА

1. Хими́на Н.И. Хосты. М.: Кладезь-Букс, 2005. 96 с.
2. Мухаметвафина А.А., Байбурина Р.К. Размножение видовых лилий чешуйками с использованием регуляторов роста // Бюлл. Ботанического

сада Саратовского государственного университета. Саратов, 2006. Вып. 5. С. 239–242.

3. Мухаметвафина А.А., Байбурина Р.К., Миронова Л.Н. Особенности регенерации *Lilium regale* Wils. и *L. henryi* Baker из фрагментов бутонов в культуре *in vitro* // Биотехнология. 2009. № 2. С. 37–41.

4. Вечернина Н.А. Методы биотехнологии в селекции, размножении и сохранении генофонда растений. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2004. 205 с.

5. Жолобова О.О. Сохранение редких и исчезающих видов растений в культуре *in vitro* и оценка уровня их внутривидового полиморфизма: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Белгород, 2012. 23 с.

6. Калинин Ф.Л., Сарнацкая В.В., Полищук В.Е. Методы культуры тканей в физиологии и биохимии растений. Киев: Наукова думка, 1980. 488 с.

7. Катаева Н. В., Бутенко Р. Г. Клональное микро размножение растений. М.: Наука, 1983. 96 с.

8. Murashige T., Skoog F. A revised medium for rapid growth and bioassays with tobacco tissue cultures // *Physiol. Plant.* 1962. V. 15, № 13. P. 473–497.

9. Бутенко Р.Г. Культура изолированных тканей и физиология морфогенеза растений. М.: Наука, 1964. 272 с.

THE EXPERIMENT OF HOSTS MICROPROPAGATION BY RHIZOME KIDNEYS

© А.А. Mukhametvafina, L.N. Mironova

Some peculiarities of regeneration *in vitro* of rhizome buds in *Hosta* have been studied. A scheme of explants sterilization is developed and optimal nutrient media of shoot and root formation is revealed. It has been found that the capacity to induced morphogenesis of rhizome bud tissues is significantly dependent on species and cultivar peculiarities of *Hosta* and composition of nutrient media. The explants of investigated taxons are characterized by direct organogenesis.

Key words: *Hosta* Tratt., propagation *in vitro*, rhizome buds, sterilization of explants, nutrient medium.

УДК 633.1:633.31/37:57.085.2

**ВЫЯВЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ СТАДИИ АВТОНОМНОСТИ
ЗАРОДЫША ПШЕНИЦЫ В КУЛЬТУРЕ *IN VITRO***

© Н.Н. Круглова

Показано, что сформированный зародыш пшеницы (17.5–20 сут после опыления, длина 2,1–2,2 мм), характеризующийся наличием всех типичных для зародышей злаков органов, соответствует стадии автономности.

Ключевые слова: культура *in vitro*, автономность зародыша, яровая мягкая пшеница.

Многочисленными эмбриологическими исследованиями установлено, что развитие зародыша (эмбриогенез) растений представляет собой единый процесс, в результате которого из одной исходной клетки – зиготы – формируется зрелый зародыш, обладающий всеми морфогенетическими потенциями взрослого растения. Вместе с тем в своем развитии зародыш проходит через ряд дискретных стадий (или, в терминологии различных авторов – периодов, фаз, этапов), различающихся по морфофизиологическим процессам, функциональной нагрузке, продолжительности, значению для дальнейшего развития растения. Каждая из стадий эмбриогенеза, несмотря на все разнообразие происходящих в это время процессов, направлена на реализацию как морфогенетического потенциала зародыша, так и онтогенетической программы особи в целом [1].

Системный подход к дифференциации зародыша с учетом морфогенетических и морфофизиологических корреляций позволил выявить ряд критических стадий эмбриогенеза растений, во время которых закрепляется жесткая детерминация пути развития зародыша. Последовательные стадии развития зародыша рассматриваются как процесс, при котором в различные критические точки времени и пространства происходит переключение на альтернативные пути, а те или иные части организма становятся «детерминиро-

ванными» в отношении их дальнейшей дифференциации. В целом зародыш демонстрирует свойства динамичной системы с пульсирующим характером функционирования своих элементов [2].

Одна из критических стадий эмбриогенеза растений – автономность зародыша как особое структурно-функциональное состояние развивающегося растительного организма, отражающее его способность к саморегуляции, независимость от окружающих тканей и проявляющееся в его способности завершить нормальный эмбриогенез вне материнского организма. Автономность зародыша может рассматриваться как один из этапов автономизации онтогенеза, с которого зародыш (новый спорофит) переходит на относительно самостоятельный путь развития [3].

Высказано мнение [2], что стадия автономности зародыша для цветковых растений разных таксонов будет совершенно различна, поскольку определяется в основном специфичной генетикой, т.е. разнообразием структур материнского организма, которые окружают зародыш и обуславливают как специфику его строения и развития, так и особенности формирования проростка и растения в целом. Предложен способ выявления стадии автономности зародыша экспериментально методом культуры *in vitro* разновозрастных зародышей (эмбриокультура *in vitro*) по способно-

сти изолированного зародыша завершить нормальный эмбриогенез и дать в условиях *in vitro* нормальный проросток на простой безгормональной среде [3]. Такой подход вполне оправдан. Действительно, с одной стороны, именно культура *in vitro* позволяет создать условия для наиболее полной реализации всех (в том числе потенциальных) онтогенетических программ развития зародыша, а значит, и особи в целом, поскольку зародыш обладает всеми морфогенетическими потенциалами взрослого организма. С другой стороны, именно в культуре *in vitro* экспериментатор может моделировать условия материнского организма и выявить ту стадию эмбриогенеза, когда зародыш способен к дальнейшей дифференциации и прорастанию во взрослое нормальное растение независимо от экзогенных гормонов питательной среды. В то же время, по нашему мнению, следует дать оценку автономности зародыша не только по признаку формирования нормального проростка на безгормональной среде *in vitro*, но и по формированию из такого проростка полноценного фертильного растения далее, в условиях развития *ex vitro*.

Цель исследования состояла в выявлении стадии автономности зародыша яровой мягкой пшеницы методом эмбриокультуры *in vitro* и определении цито-гистологического статуса автономного зародыша.

Материал и методы исследования. В качестве объекта исследования использовали сорт яровой мягкой пшеницы Симбирка, перспективный для климатической зоны Южного Урала и районированный в Республике Башкортостан в 1988 г. Сорт выведен на Ульяновской государственной сельскохозяйственной опытной станции методом индивидуального отбора из гибридной комбинации (Минская × Безостая) × Саратовская 36 [4]. Ранее нами [5] для растений этого сорта отмечена высокая отзывчивость зародышей на условия культуры *in vitro*. Семена были любезно предоставлены лабораторией селекции яровой пшеницы Башкирского НИИ СХ РАСХН (заведующий лабораторией – к.с.-х.н.

В.И. Никонов) согласно договору о творческом сотрудничестве на 2011–2015 гг.

Растения, выращенные в полевых условиях на экспериментальных участках научного стационара Института биологии УНЦ РАН (Уфимский район), срезали на 2.5–25.0 сут после искусственного опыления.

Использовали метод фенологических наблюдений за сезонным ритмом роста и развития растений пшеницы в полевых условиях [6], метод полевого опыта [7], метод эмбриокультуры *in vitro* яровой мягкой пшеницы с учетом оригинальных методических эмбриологических нюансов [8] и цито-гистологические (светооптические) методы исследования, модифицированные применительно к биотехнологическим исследованиям [9]. Для цито-гистологических исследований зародыши фиксировали каждые 0.5 сут, начиная с 0.5 сут после искусственного опыления. Препараты просматривали и фотографировали при помощи микровизора проходящего света μVIZO-103 (ОАО «ЛМО», г. Санкт-Петербург).

Для культивирования *in vitro* использовали незрелые зародыши, изолированные после искусственного опыления на следующих стадиях эмбриогенеза (согласно авторской периодизации [10]): четырехклеточный зародыш (2.5 сут после опыления, длина зародыша 0,12–0,14 мм); многоклеточный зародыш (3.0–4.0 сут после опыления, длина зародыша 0,15–0,2 мм); органогенез в трех подстадиях: подстадия 1 (4.5–8.0 сут после опыления, длина зародыша 0,4–0,6 мм), подстадия 2 (8.5–12.0 сут после опыления, длина зародыша 0,8–1,3 мм), подстадия 3 (12.5–17.0 сут после опыления, длина зародыша 1,5–2,0 мм); сформированный зародыш (17.5–20.0 сут после опыления, длина зародыша 2,1–2,2 мм). Незрелые зародыши на стадии зиготы и стадии двухклеточного зародыша в экспериментах не использовали: миниатюрность зародышей на этих стадиях эмбриогенеза представляет значительную методическую трудность.

Культивируемые зародыши размещали щитком вниз на индукционную питательную

среду, составленную по прописи [11] с добавлением в качестве гормонального компонента синтетического аналога ауксина 2,4-Д в различной концентрации: 0.0 мг/л (контроль), 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 мг/л. Культивирование проводили в темноте при температуре +26°C.

Результаты и их обсуждение. Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о следующем.

При культивировании *in vitro* зародышей, инокулированных на стадиях четырехклеточного и многоклеточного зародыша, на подстадии 1 стадии органогенеза при всех концентрациях 2,4-Д в питательной среде и в контроле ответной реакции зародышей не наблюдали. Такие зародыши постепенно дегенерировали.

При культивировании *in vitro* зародышей, инокулированных на подстадии 2 стадии органогенеза на всех вариантах сред с 2,4-Д через 5–7 сут культивирования наблюдали формирование неморфогенных обводненных каллусов желтоватого цвета, неопределенной формы, рыхлой мягкой консистенции. Пролиферация каллусов была скудной, и в ходе дальнейшего культивирования такие каллусы постепенно дегенерировали. В контрольном варианте каллусообразования не наблюдали, экспланты постепенно дегенерировали.

При культивировании *in vitro* зародышей, инокулированных на подстадии 3 стадии органогенеза, через 5–7 сут культивирования при концентрации 2,4-Д в питательной среде 1.0–3.0 мг/л наблюдали формирование морфогенных каллусов плотной компактной консистенции, матового желтовато-белого цвета, узловой формы. В остальных случаях, в том числе в контрольном варианте, формировались неморфогенные каллусы.

Зародыши, инокулированные на стадии сформированного зародыша, после 10–12 сут культивирования *in vitro* на безгормональной питательной среде без 2,4-Д (контроль) давали начало проросткам и далее, после переноса на среду для регенерации и в почвенные условия *ex vitro*, – нормальные фертильные

растения. При культивировании сформированных зародышей на питательной среде с добавлением 2,4-Д (все концентрации) через 5–7 сут наблюдали образование неморфогенного водянистого каллуса.

Таким образом, сформированный зародыш следует считать автономным зародышем, имеющим определенный уровень эндогенных регуляторов роста, обеспечивающих в сочетании с другими веществами его дальнейшее нормальное прорастание. Согласно цитогистологическим данным (рис.), такой зародыш характеризуется наличием всех типичных для зародышей злаков органов: щиток (семядоля), лигула, колеоптиль, колеориза, эпибласт, дифференцированная почечка, состоящая из апекса побега и зачатков первого, второго и третьего листьев, зародышевый корень с корневым чехликом. Со стороны щитка зародыш окружен эндоспермом.

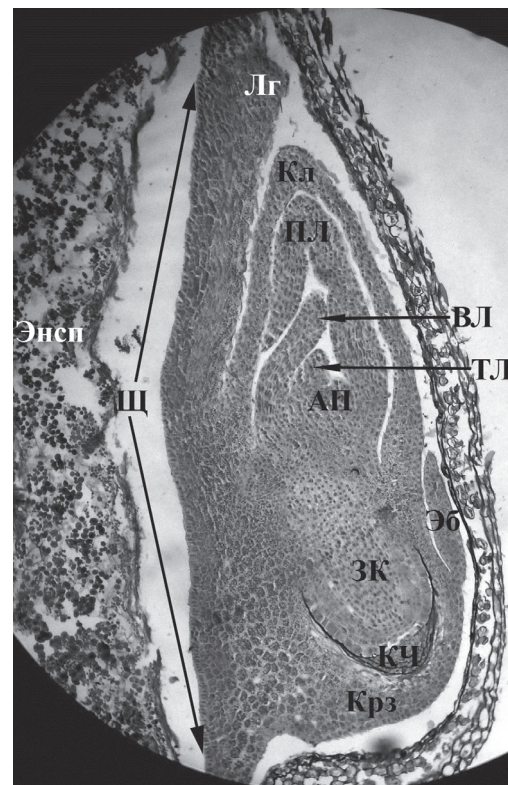


Рис. Зародыш яровой мягкой пшеницы в критической стадии автономности. Постоянный препарат, продольный срез, $\times 150$: АП – апекс побега, ВЛ – второй лист, ЗК – зародышевый корень, Кл – колеоптиль, Крз – колеориза, КЧ – корневой чехлик, Лг – лигула, ПЛ – первый лист, ТЛ – третий лист, Щ – щиток, Эб – эпибласт, Энсп – эндосперм

Полученные результаты подтвердили высказанное нами предположение о том, что оценку автономности зародыша следует давать не только по признаку формирования нормального проростка на безгормональной среде *in vitro*, но и по формированию из такого проростка полноценного фертильного растения в условиях *ex vitro*.

Работа поддержана Программой фундаментальных исследований Отделения биологических наук РАН «Биологические ресурсы России: динамика в условиях глобальных климатических и антропогенных воздействий» (2012–2014 гг.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Батыгина Т.Б. Эмбриогенез и морфогенез половых и соматических зародышей // Физиология растений. 1999. Т. 46, № 6. С. 884–898.
2. Батыгина Т.Б., Васильева В.Е. Целесообразность системного подхода к проблеме дифференциации зародыша покрытосеменных растений // Онтогенез. 1983. Т. 14, № 3. С. 304–311.
3. Батыгина Т.Б. Хлебное зерно. Л.: Наука, 1987. 103 с.
4. Характеристика сортов сельскохозяйственных культур, включенных в Госреестр по Республике Башкортостан / под ред. Д.Б. Гареева. Уфа, 1997. 96 с.
5. Круглова Н.Н., Катасонова А.А. Незрелый зародыш пшеницы как морфогенетически компетентный эксплантат // Физиология и биохимия культурных растений. 2009. Т. 41, № 2. С. 121–131.
6. Челак В.Р. Система размножения пшеницы *Triticum* L. Кишинев: Штиинца, 1991. 320 с.
7. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). М.: Агропромиздат, 1985. 351 с.
8. Круглова Н.Н., Сельдимирова О.А. Регенерация пшеницы *in vitro* и *ex vitro*. Уфа: Гилем, 2011. 124 с.
9. Круглова Н.Н., Егорова О.В. Световой микроскоп как инструмент в биотехнологии растений. М.: Лабора. В печати.
10. Круглова Н.Н. Периодизация развития зародыша пшеницы как методологический аспект биотехнологических разработок // Известия Уфимского научного центра Российской академии наук. 2012. № 2. С. 21–24.
11. Murashige T., Skoog F. A revised medium for rapid growth and bioassays with tobacco cultures // *Physiol. Plant.* 1962. Vol. 15, № 3. P. 473–497.

DISCOVERY OF THE CRITICAL STAGE OF WHEAT EMBRYO AUTONOMY IN *IN VITRO* CULTURE

© N.N. Kruglova

It was showed that the formed wheat embryo (17.5–20 days after pollination, 2,1–2,2 mm of length) characterized by availability of all typical cereal embryo organs is in keeping with the stage of autonomy.

Key words: culture *in vitro*, embryo autonomy, spring soft wheat.

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОРНЕКЛУБНЕЙ ГЕОРГИН

© С.Г. Денисова, К.А. Пупыкина, Л.Н. Миронова, Р.Р. Файзуллина

Приведены сведения по изучению накопления биологически активных веществ в корнеклубнях некоторых представителей рода георгина как перспективных источников инулинсодержащего сырья. Впервые изучен химический состав *Dahlia merckii* Lehm. и 6 сортов *D. variabilis* Desf. в сравнении с основным фруктозосодержащим растением семейства сложноцветных – топинамбуром.

Ключевые слова: георгина, топинамбур, корнеклубни, дубильные вещества, органические кислоты, фруктозаны, аскорбиновая кислота.

В последние годы возрос интерес к проблеме интродукции растений, содержащих ценные биологически активные вещества (эфирные масла, полисахариды, аминокислоты, витамины и др.), необходимые организму человека. Известно, что в США и странах Европы клубни георгин являются основным сырьем для получения инулина, обладающего широким спектром фармакологического действия [1]. В России в качестве инулинсодержащего сырья используют клубни топинамбура, однако себестоимость такого инулина достаточно высока. Клубни топинамбура, в отличие от корнеклубней георгин, содержат карамелеобразующие фруктозаны и высокоактивные энзимы, способствующие осмолению полисахаридов, из-за чего возникает ряд проблем с технологией выделения и очистки инулина [2].

В связи с вышесказанным задачей наших исследований являлось экспериментальное обоснование применения клубней георгин в качестве альтернативного топинамбуру инулинсодержащего источника, а также химическое исследование на присутствие основных групп биологически активных веществ. В ра-

нее опубликованных работах [3–4] уже сообщалось о некоторых результатах изучения химического состава корнеклубней четырех представителей рода *Dahlia* Cav. В настоящей статье приводится полный анализ результатов фитохимических исследований подземных органов семи видов и сортов георгины.

Материалы и методы исследования.

Для фитохимического исследования были взяты корнеклубни *Dahlia merckii* Lehm. и 6 сортов *D. variabilis* Desf. (Колор Спектакль, Канзас, Винни Пух, Зной, Лебедушка, Черемушки), выращенных на базе Ботанического сада-института Уфимского научного центра РАН. В качестве сравнения использовался основной источник получения инулина в России – клубни топинамбура (*Helianthus tuberosum* L.).

Для проведения анализа брали по 10 растений каждого сорта и вида в фазе плодоношения. Корнеклубни выкапывали после ранних осенних заморозков (конец сентября – начало октября), в результате которых надземная масса георгин полностью погибала. Клубни высушивали до воздушно-сухого состояния. Аналитическую пробу сырья измельча-

ДЕНИСОВА Светлана Галимулловна, Ботанический сад-институт УНЦ РАН, e-mail: svetik-7808@mail.ru
ПУПЫКИНА Кира Александровна – д.фармац.н., Башкирский государственный медицинский университет, e-mail: purykinak@pochta.ru

МИРОНОВА Людмила Николаевна – к.с.-х.н., Ботанический сад-институт УНЦ РАН, e-mail: flowers-ufa@yandex.ru

ФАЙЗУЛЛИНА Рената Ринатовна – к.фармац.н., Башкирский государственный медицинский университет, e-mail: botsad@anrb.ru

ли до размера частиц, проходящих сквозь сито с диаметром отверстий 1 мм. Затем был взят средний образец, который использовали для фитохимического исследования.

Макроскопический и микроскопический анализ сырья проводили по методикам Государственной фармакопеи [5–6]. Для исследования применяли микроскоп Мини-Мед 501 с увеличением $4\times 0,10\times 37,5$; $10\times 0,25\times 7,63$; $40\times 0,65\times 0,63$; а также фотосъемку с использованием фотонасадки и цифрового фотоаппарата Canon PC 1106.

Определение качественных и количественных характеристик образцов проводилось на базе Башкирского государственного медицинского университета в аналитических пробах сырья по методикам Государственной Фармакопеи XI издания [5] в трехкратной повторности. Для всех образцов находили показатель влажности сырья, который учитывали при расчетах количественного содержания биологически активных веществ. Содержание эфирного масла в исследуемых образцах георгина определяли путем его перегонки с водяным паром из растительного сырья по методу I [5]; количество аскорбиновой кислоты – спектрофотометрическим методом при длине волны 730 нм, основанным на способности аскорбиновой кислоты восстанавливать натрия фосфорномолибдат и изменять при этом окраску раствора [7]. Содержание свободных органических кислот определяли алкалометрическим методом прямого титрования, основанным на нейтрализации органических кислот раствором гидроксида натрия в пересчете на яблочную кислоту [5]. Количественное определение дубильных веществ в исследуемых образцах устанавливали методом окислительно-восстановительного титрования [5].

Содержание высокомолекулярных фруктозанов (ВМФ) в пересчете на инулин, низкомолекулярных фруктозанов (НМФ – инулоидов) по отдельности, а также количество суммарных фруктозанов проводили спектрофотометрическим методом по реакции взаимодействия фруктозанов с резорцином в кислой среде [8]. Метод основан на разной раство-

римости фруктозанов. Так, инулин (высокомолекулярные фруктозаны) растворим в воде, но не растворим в 95% этаноле и смеси 95% этанола и воды 3:1; инулоиды (низкомолекулярные фруктозаны) растворимы в воде и этанольно-водной смеси 3:1, но не растворимы в 95% этаноле; фруктоза же растворима во всех трех растворителях [8].

Статистическую обработку экспериментальных данных ($P = 95\%$) фитохимических исследований проводили в соответствии с требованиями статьи «Статистическая обработка результатов химического эксперимента и биологических испытаний» [6], с использованием критерия Стьюдента с вычислением граничных значений доверительного интервала среднего результата и определением средней арифметической ошибки при различных значениях « n ».

Результаты и их обсуждение. В Ботаническом саду-институте Уфимского научно-исследовательского центра РАН проводится большая работа по интродукции растений разных таксонов, экологических групп, жизненных форм. Из них определен интерес представляют растения, содержащие ценные биологически активные вещества и являющиеся перспективными источниками их получения. В этом плане актуально изучение представителей семейства Asteraceae, а именно растений рода георгина (*Dahlia Cav.*) как основных источников накопления фруктозосодержащих углеводов.

Биологически активные вещества в изучаемых образцах георгина представлены веществами разнообразной химической природы. В результате качественных реакций и хроматографического анализа в образцах сырья георгина обнаружены: полисахариды, дубильные вещества, аминокислоты, аскорбиновая кислота.

Роль полисахаридов в растительном мире велика. Они играют важную роль в обмене веществ в растениях, являются исходным продуктом для вторичного синтеза некоторых групп веществ, выполняют роль запасных питательных веществ, благодаря чему могут на-

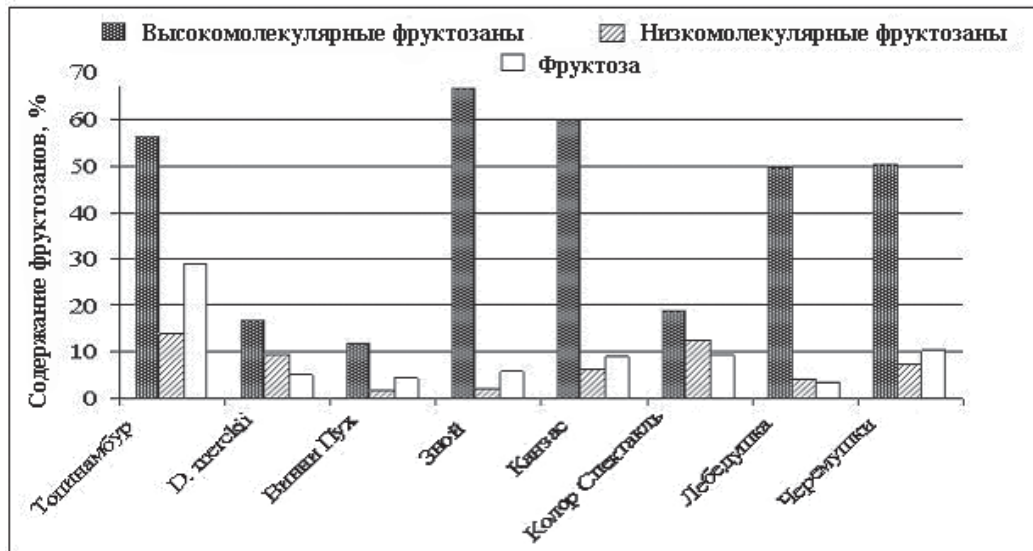


Рис. Содержание фруктозанов (%) в образцах сырья георгин и топинамбура

капливаться в больших количествах, а затем мобилизоваться и переноситься в другие органы растений. Некоторые полисахариды используются в медицине и фармации. Растения, содержащие инулин, являются источниками получения фруктозы и находят применение при лечении сахарного диабета [9].

Поскольку в исследуемых образцах одновременно присутствуют фруктоза, инулин (высокомолекулярные фруктозаны) и инулоиды (низкомолекулярные фруктозаны), определяли количественно каждую группу в отдельности (рис.).

Анализируя полученные данные, можно отметить, что максимальное накопление высокомолекулярных фруктозанов (инулина) отмечается в сортах Зной (66,55±1,99%) и Канзас (59,96±1,68%), в топинамбуре его содержание было в 1,2 раза меньше. В сортах Колор Спектакль, Винни Пух и *D. merckii* количество инулина было в 3,0–4,7 меньше, чем в топинамбуре. По содержанию низкомолекулярных фруктозанов и фруктозы лидирующее положение занимает топинамбур.

Результаты определения содержания некоторых групп биологически активных веществ (эфирных масел, дубильных веществ, органических кислот и аскорбиновой кислоты) представлены в таблице.

Эфирные масла и их компоненты имеют важное значение для человека, так как легко

проникают через эпителий капилляров с помощью молекул-носителей, находящихся в биологических мембранах. При этом они взаимодействуют с рецепторами внутриклеточных биологических комплексов (ДНК, РНК) и, таким образом, с ферментной, эндокринной, иммунной и другими системами человеческого организма [10].

В результате фитохимического анализа (см. табл.) установлено, что высоким содержанием эфирных масел отличаются корнеклубни сортов Канзас и Черемушки (1,151 и 1,143% соответственно). Это согласуется с данными микроскопического исследования, так как в этих же сортах было отмечено наибольшее количество эфиромасличных вместилищ и клеток-идиобластов, а в объекте сравнения (клубнях топинамбура) – только следы эфирного масла.

Дубильные вещества накапливаются преимущественно в коре, корнях и подземных органах растений и оказывают выраженные противовоспалительные, вяжущие, бактерицидные свойства. Это имеет значение при лечении желудочно-кишечных заболеваний, воспалительных заболеваний слизистых оболочек полости рта, горла, а также при повреждениях кожных тканей. При количественном определении дубильных веществ было выявлено, что максимальным содержанием данной группы веществ характеризуются корне-

Показатели содержания БАВ (%) в образцах сырья георгин и топинамбура

Исследуемый объект	Числовые показатели, ($x \pm E_a$)			
	эфирных масел, %	дубильных веществ, %	органических кислот, %	аскорбиновой кислоты, %
Топинамбур	0	$0,918 \pm 0,031$	$0,463 \pm 0,020$	$0,189 \pm 0,004$
<i>Dahlia merckii</i>	$0,221 \pm 0,005$	$1,173 \pm 0,036$	$0,208 \pm 0,009$	$0,210 \pm 0,005$
<i>D. variabilis</i> 'Винни Пух'	$0,471 \pm 0,014$	$0,849 \pm 0,025$	$0,205 \pm 0,004$	$0,234 \pm 0,008$
<i>D. variabilis</i> 'Зной'	$0,639 \pm 0,019$	$0,897 \pm 0,027$	$0,197 \pm 0,004$	$0,228 \pm 0,006$
<i>D. variabilis</i> 'Канзас'	$1,151 \pm 0,035$	$1,072 \pm 0,044$	$0,211 \pm 0,010$	$0,216 \pm 0,007$
<i>D. variabilis</i> 'Колор Спектакль'	$0,580 \pm 0,026$	$0,944 \pm 0,028$	$0,209 \pm 0,010$	$0,240 \pm 0,008$
<i>D. variabilis</i> 'Лебедушка'	$0,118 \pm 0,02$	$0,868 \pm 0,017$	$0,213 \pm 0,006$	$0,200 \pm 0,004$
<i>D. variabilis</i> 'Черемушки'	$1,143 \pm 0,032$	$0,833 \pm 0,022$	$0,190 \pm 0,008$	$0,242 \pm 0,008$

клубни вида *D. merckii* ($1,173 \pm 0,036\%$) и сорта Канзас ($1,072 \pm 0,044\%$).

Органические кислоты также имеют определенное значение, так как оказывают благоприятное воздействие на кислотно-щелочное равновесие, на работу желудочно-кишечного тракта и другие системы организма человека, задерживают развитие бактерий, растворяют нежелательные солевые отложения. При определении содержания органических кислот в исследуемом растительном сырье отмечали более высокое их накопление в топинамбуре ($0,463 \pm 0,020\%$) по сравнению с сортовыми георгинами ($0,190 - 0,211 \pm 0,008\%$).

Результаты определения содержания аскорбиновой кислоты во всех исследуемых объектах показали, что у сортов георгин содержание витамина С больше ($0,216 - 0,242 \pm 0,007\%$), чем у *D. merckii* ($0,210 \pm 0,005\%$) и топинамбура ($0,189 \pm 0,004\%$).

В РФ определение качественных и количественных характеристик биологически активных веществ георгины проводилось только в Пятигорской государственной фармацевтической академии [1; 11] на 5 сортах *Dahlia linearis* Sherff. Несмотря на различия в объектах и используемых методиках, данные, полученные сотрудниками Пятигорской академии, вполне согласуются с нашими результа-

тами. Так, Н.А. Ананьиной [2] установлено, что содержание инулина в клубнях георгины составляет $24,03 - 34,38\%$, свободных органических кислот – $0,2 \pm 0,002\%$, дубильных веществ – $3,24 \pm 0,14\%$, водорастворимой фракции полисахаридов – $11,2 \pm 0,01\%$ и т.д. На основе результатов фитохимического анализа автор рекомендует в качестве альтернативного источника инулина клубни георгины, собранные в фазу плодоношения на втором году жизни растений.

Таким образом, изучение фитохимического состава корнеклубней сортов *D. variabilis* Desf. позволяет рекомендовать их для дальнейших углубленных исследований.

Выводы

1. Экспериментально обосновано использование корнеклубней *D. variabilis* Desf. в качестве источника инулина и других ценных биологически активных веществ.

2. Определены качественные и количественные характеристики БАВ корнеклубней *D. merckii* Lehm. и 6 сортов *D. variabilis* Desf. и установлено, что содержание инулина составляет $11,9 - 66,5\%$, дубильных веществ – $0,833 - 1,173\%$; свободных органических кислот – $0,190 - 0,213\%$; аскорбиновой кислоты – $0,200 - 0,240\%$; эфирных масел – $0,118 - 1,151\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nilsson U., Björck I. Availability of cereal fructans and inulin in the rat intestinal tract // Carbohydrate and Fiber. New York, 1988. P. 1482–1486.
2. Ананьина Н.А. Использование клубней георгины простой как альтернативного источника получения инулина: автореф. дис. ... канд. фармацевт. наук. Пенза, 2011. 22 с.
3. Миронова Л.Н., Пупыкина К.А., Денисова С.Г., Файзуллина Р.Р. Результаты сравнительного изучения химического состава подземных органов георгины и топинамбура // Вестник Оренбургского государственного университета. 2009. № 6. С. 234–236.
4. Пупыкина К.А., Файзуллина Р.Р., Миронова Л.Н., Денисова С.Г. Анализ накопления и локализации эфирных масел в корнеклубнях георгины (*Dahlia Cav.*) различных сортов // Вестник Оренбургского государственного университета. 2009. № 6. С. 296–298.
5. Государственная фармакопея СССР. XI изд. Вып. 1. Общие методы анализа. М.: Медицина, 1987. 336 с.
6. Государственная фармакопея СССР XI изд. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. М.: Медицина, 1989. 400 с.
7. Плешков Б.П. Практикум по биохимии растений. М.: Колос, 1976. 256 с.
8. Беляков К.В. Методологические подходы к определению биологически активных веществ в лекарственном растительном сырье спектрофотометрическим методом. М., 2004. 188 с.
9. Самылина И.А. Лекарственные растения Государственной фармакопеи. М.: АНМИ, 1999. 487 с.
10. Ткачук В.Г. Влияние эфирного масла шалфея мускатного на показатели кроветворной, иммунной и ферментативной систем // Врачебное дело. 1987. № 8. С. 83–84.
11. Ананьина Н.А., Андреева О.А., Оганесян Э.Т. Полисахариды клубней георгины простой (*Dahlia single L.*) // Химия растительного сырья. 2008. № 2. С. 135–136.



PHYTOCHEMICAL STUDY OF DAHLIAS ROOT-TUBERS

© S.G. Denisova, K.A. Pupykina, L.N. Mironova, R.R. Fajzullina

The article presents information on the study of accumulation of biologically active substances in some members of the genus *Dahlia* root-tubers as perspective sources of inulin-containing raw materials. For the first time the chemical composition of *Dahlia merckii* Lehm. and 6 varieties *D. variabilis* Desf. in comparison with the main fructose-containing plant of Compositae family – *Helianthus tuberosus* L. has been studied.

Key words: dahlia, *Helianthus tuberosus* L., root-tubers, tannins, organic acids, fructosans, ascorbic acid.

УДК 632.937:631.815.2:635.64

ЭФФЕКТ ОТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОУДОБРЕНИЯ «АЗОЛЕН» НА ТОМАТАХ ЗАЩИЩЕННОГО ГРУНТА

© Л.П. Плеханова, Е.В. Кузина, Т.Н. Леонтьева, О.Н. Логинов

При проведении испытаний на томате в теплицах без обогрева в условиях Сахалинской области было установлено, что биоудобрение «Азолен» положительно влияет на повышение урожайности растений и качество плодов.

Ключевые слова: биоудобрение «Азолен», защищенный грунт, томат, урожайность.

На сегодняшний день в России уже нет необходимости доказывать овощеводам эффективность биологических методов контроля заболеваний растений: для обеззараживания теплиц используют как химические, так и биологические препараты. Причем если первые задействованы в основном на стадии дезинфекции стекол, оборудования, элементов конструкций теплиц, то при обработке грунта, рассады, взрослых растений предпочтение отдается биологическим препаратам. Многократно подтверждено на опыте, что в защищенном грунте можно ограничиться использованием только биометода, если проводить профилактические обработки против вредителей, не дожидаясь массового распространения заболеваний.

Большой популярностью у специалистов на овощах закрытого грунта пользуются био-препараты (микробиологические удобрения) на основе азотфиксирующих микроорганизмов: Азофит, Азотовит, Фосфатовит, Экофит и др. [1]. При обработке растений вышеназванными препаратами, бактерии, входящие в их состав, начинают размножаться в непосредственной близости от корневой системы, активно фиксируют атмосферный азот, делая его доступным для растений. Несмотря на то,

что данные биопрепараты не заявлены как регуляторы роста или биофунгициды, они обладают свойствами и тех, и других. Это объясняется тем, что азотфиксирующие бактерии в процессе своей жизнедеятельности синтезируют биологически активные вещества, которые стимулируют развитие корневой системы растений, а также подавляют деятельность патогенной микрофлоры.

Делая выбор в пользу того или иного средства сельскохозяйственного назначения, необходимо иметь в виду, что область применения биоудобрений ограничивается в основном обогащением и обеззараживанием почвы. Они могут быть использованы также для предпосевной обработки семян и полива (подкормки) растений в течение вегетационного сезона, но не защищают растения от листостебельных болезней, вследствие чего должны применяться только в комплексе с фунгицидами (см. табл. 1). Вторым недостатком известных микробиологических биоудобрений является то, что они предлагаются на рынке преимущественно в жидкой форме.

Вместе с тем современные биофунгициды, такие как Алирин-Б, Гамаир, Глиокладин, могут применяться не только для комплексной защиты растений, но и для обеззаражи-

ПЛЕХАНОВА Любовь Петровна – к.б.н., ГНУ СахНИИСХ Россельхозакадемии,
e-mail: sakhnii_sakhalin@mail.ru

КУЗИНА Елена Витальевна – к.б.н., Институт биологии УНЦ РАН, e-mail: biolab316@yandex.ru

ЛЕОНТЬЕВА Татьяна Николаевна, Институт биологии УНЦ РАН, e-mail: biolab316@yandex.ru

ЛОГИНОВ Олег Николаевич – д.б.н., Институт биологии УНЦ РАН, e-mail: biolab316@yandex.ru

Характеристика основных биологических препаратов для защищенного грунта

Препарат	Препаративная форма	Особенности применения			
		Пролив почвы	Обработка семян	Полив растений (рассады)	Опрыскивание растений
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ УДОБРЕНИЯ (азотфиксирующие микроорганизмы)					
Азофит	Ж	+	+	+	–
Азотовит	Ж	+	+	+	–
Фосфатовит	Ж	+	+	+	–
Экофит	Ж	+	+	+	–
Азолен	Ж	+	+	+	+
ФУНГИЦИДЫ					
Фитоспорин-М	Ж, ПС, П	–	+	+	+
Алирин-Б	ТАБ, СП, Ж	+	+	+	+
Гамаир	ТАБ, СП	+	+	+	+
Псевдобактерин-2	Ж, ПС	–	+	–	+
Планриз	Ж	–	+	+	–
Глиокладин	ТАБ, СК, СП	+	–	+	–

Примечание. Ж – жидкость, ПС – паста, П – порошок, ТАБ – таблетки, СП – смачивающийся порошок, СК – суспензионный концентрат.

вания почвы (грунта). Каждый из пестицидов выпускается в виде нескольких препаративных форм (сухие, жидкие, пастообразные), что дает потребителю дополнительную возможность выбора. К сожалению, подобное разнообразие препаративных консистенций характерно только для препаратов на основе спорообразующих микроорганизмов (рр. *Bacillus*, *Trichoderma*). Биофунгициды на основе бактерий рода *Pseudomonas* (Псевдобактерин-2, Планриз) плохо переносят высушивание, поэтому выпускаются только в жидкой форме (табл. 1).

Микробиологическое удобрение «Азолен» (свидетельство о Государственной регистрации № 1147-08-208-157-0-0-0-0) предлагается к использованию на овощных культурах как для протравливания семян, так и для обработки растений по вегетации. В состав препарата входят живые клетки несимбиотических свободноживущих азотфиксирующих бактерий, а также ростстимулирующие и антибиотические вещества. Ранее при проведении серии испытаний было показано, что биоудобрение «Азолен» способствует снижению заболеваемости, а также увеличению урожайности ряда овощных, зернобобовых культур и картофеля [2–5]. При использова-

нии «Азолена» на тепличных овощах урожайность томата повышалась на 5–14%, огурца – более чем на 45% [6–8].

Недостатком разрешенного к использованию на территории Российской Федерации микробиологического удобрения «Азолен» является жидкая препаративная форма агрохимиката. В течение ряда лет в Институте биологии УНЦ РАН разрабатывалась сухая форма биоудобрения, включающая в себя высушенную биомассу бактерий, а также биологически активные метаболиты культуральной жидкости. Предварительная оценка фунгицидной активности сухой препаративной формы биологического удобрения «Азолен» была проведена *in vitro* методом лунок на тест-культурах фитопатогенных грибов. Сухой биопрепарат «Азолен» по своей антигрибной активности не уступал жидкому прототипу, но значительно превосходил его по длительности хранения (свыше 1 года). Впоследствии сухой «Азолен» продемонстрировал высокую эффективность использования также и в условиях мелкоделяночного полевого опыта на яровой пшенице (сорт Жница) [9]. Целью дальнейших исследований стало изучение эффективности применения сухого биоудобрения «Азолен» на овощах в закрытом грунте.

Материал и методы исследования.

Совместно со специалистами ГНУ СахНИ-ИСХ были проведены мелкоделяночные испытания биоудобрения «Азолен» в пленочной теплице без обогрева. В исследованиях фигурировал гибрид томата Верлиока Плюс. Оригинатор: НП «Научно-исследовательский институт овощеводства защищенного грунта» ООО Агрофирма «Гавриш». Растение детерминантное. Лист среднего размера, светло-зеленый. Соцветие простое. Созревание плодов наступает на 104–105 день после полных всходов. Плод плоскоокруглый, гладкий, окраска незрелого плода светло-зеленая, зрелого – красная. Число гнезд 3–4. Масса плода 120–140 г. Вкус отличный. Товарная урожайность 9,0–9,5 кг/м². Устойчив к вирусу табачной мозаики, фузариозу и кладоспориозу.

Размер учетной делянки – 5 м², повторность опыта 4-кратная. Грунт в теплице – полевая земля; торф и коровяк не вносили 3 года. Подготовка почвы – вспашка, фрезеровка.

Предшественник – капуста на рассаду. Применяли удобрение диамофоску (N₁₂₀ P₂₄₀ K₁₈₀). Во время вегетации провели две корневые подкормки растений коровяком (1:10); внекорневые обработки – MgSO₄ (20 г/10 л воды), K₂MnO₄ (2 г/10 л), удобрение «Аква-рин» (20 г/10 л).

Схема обработок биоудобрением «Азолен» включала в себя замачивание семян (10%-й раствор), пролив почвы перед высевом семян, пролив рассады перед высадкой в грунт (1%-й раствор), полив растений под корень (3%-й раствор), опрыскивание растений в начале бутонизации (10%-й раствор) и повторно через 14 дней.

Изучение эффективности биопрепарата проходило в сравнении с контролем (без обработки) и эталоном. В качестве эталона послужил вариант, включающий в себя комплексную обработку растений томата широко известными биопрепаратами Триходермин (*T.virige* T-32) и Планриз (*P.fluorescens* AP-33). Триходермин применяли при посадке растений в грунт на постоянное место из расчета 50 г/м², Планриз использовался по той же схеме, что и биопрепарат «Азолен». Известно,

что Триходермин эффективен при обеззараживании питательных субстратов, применяемых в тепличном производстве [10], Планриз используют для профилактики корневых гнилей, фитофтороза и фузариозного увядания, а также для стимулирования раннего цветения и плодоношения овощных культур [11]. Ранее было установлено, что данные бактериальные препараты могут использоваться совместно, при этом защитный эффект усиливается [12].

Посев семян был проведен 03.04. Полные всходы появились 07.04. Пикировка сеянцев в пленочную теплицу была проведена 11.05, высадка растений на постоянное место в теплицу – 21.06. Число дней от полных всходов до массового цветения – 85, от полных всходов до первого сбора – 128, от первого до последнего сбора – 43.

Результаты и их обсуждение. Данные по фитоэкспертизе семян томата показали, что энергия прорастания составила 87%, всхожесть – 91%. Через 10 дней после посева в вариантах с обработкой биопрепаратами всхожесть семян по отношению к контролю была выше на 13–20%.

Фенологические наблюдения в период вегетации показали, что хотя цветение растений наблюдалось одновременно по всем вариантам, но происходило в разной степени. На делянках, где применялось биоудобрение «Азолен», количество растений, имеющих распустившиеся цветки, составляло 88% против 43% в контроле и 77% в эталоне.

Кроме того, установлено, что применение биоудобрения «Азолен» позволило начать первый сбор на три дня раньше, чем в контрольном варианте. Анализ показателей плодобразования выявил, что, через месяц после высадки растений на постоянное место, число растений, сформировавших плоды, составило в контроле 54%, в варианте с обработкой «Азоленом» – 65%.

В ходе проведенных исследований впервые было установлено, что обработка биопрепаратом «Азолен» не только способствует повышению количества ранней и товарной

Влияние биопрепаратов на урожайность растений томата и качество готовой продукции

Вариант	Ранняя товарная продукция (за месяц), кг/м ²	Товарная продукция за период вегетации, кг/м ²	Биохимический состав плодов			
			Сухое вещество, %	Сахара, %	Витамин С, мг %	Общая кислотность, %
Контроль	1,9	3,5	5,5	2,8	13,0	0,51
Эталон	2,6	4,3	4,9	2,5	14,3	0,40
«Азолен»	2,5	4,0	5,7	2,8	13,8	0,43
НСР _{0,5}	–		0,6			

продукции, а также благоприятным образом сказывается на качестве плодов (табл. 2).

В период исследований листья томата в слабой степени поражались возбудителем серой гнили (*Botrytis cinerea* Pers.). Распространенность болезни достигала 63 и 69% в вариантах эталон и контроль соответственно; количество больных растений в варианте с биодобрением «Азолен» составляло около 50%.

Плоды томата поражались возбудителем фитофтороза (*Phytophthora infestans*), серой гнили, стрика единично, и, в основном, к концу вегетации. Большее количество пораженных плодов отмечено в контрольном варианте (0,04 кг/м²), в варианте с использованием биопрепаратов плодов с признаками заболеваний выявлено меньше – 0,02 кг/м².

Таким образом, установлено, что новая сухая форма биодобрения «Азолен» сохранила все свойства жидкого препарата и эффективно работает на томатах защищенного грунта. Применение препарата оказало положительное влияние на повышение урожайности, качество продукции, снижение заболеваемости томата. К несомненным достоинствам сухой препаративной формы биодобрения «Азолен» следует отнести стабильность при хранении и удобство транспортировки, что значительно расширяет географию ее применения на территории Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. 2012.
2. Логинов О.Н. Бактерии *Pseudomonas* и *Azotobacter* как объекты сельскохозяйственной биотехнологии. М.: Наука, 2005. 166 с.
3. Коршунова Т.Ю., Силищев Н.Н., Галимзянова Н.Ф., Бойко Т.Ф., Логинов О.Н. Влияние биодобрения Азолена Ж на урожайность и устойчивость картофеля к фитопатогенам // Агрохимия. 2008. № 9. С. 50–54.
4. Бойко Т.Ф., Силищев Н.Н., Коршунова Т.Ю., Логинов О.Н. Использование азолена при выращивании лука // Защита и карантин растений. 2009. № 7. С. 27.
5. Мирошник В.И., Чернышева Н.В., Бойко Т.Ф., Логинов О.Н., Логинов Я.О. Влияние биодобрения «Азолен» на урожайность и продуктивность растений сои // Тр. Кубанского гос. аграрн. ун-та. 2009. № 19. С. 166–169.
6. Логинов О.Н., Свешникова Е.В., Пугачева Е.Г., Шарафутдинов А.М., Силищев Н.Н. Биопрепараты для томатов в защищенном грунте // Аграрная наука. 2004. № 5. С. 7–8.
7. Силищев Н.Н., Коршунова Т.Ю., Логинов О.Н. Биофунгицид Елена для защиты овощных культур // Картофель и овощи. 2008. № 2. С. 28.
8. Кузина Е.В., Силищев Н.Н., Логинов О.Н. Биопрепараты «Елена» и «Азолен» на растениях огурца // Перспективы использования новых форм удобрений, средств защиты и регуляторов роста растений в агротехнологиях сельскохозяйственных культур: мат-лы докл. VI. Всерос. совещания-семинара «Анапа-2010» 6–10 сентября 2010 г. М.: ВНИИА, 2010. С. 76–78.
9. Кузина Е.В., Яхина Н.С., Галимзянова Н.Ф., Бойко Т.Ф., Силищев Н.Н., Логинов О.Н. Перспективы использования сухих препаративных форм биопрепаратов «Елена» и «Азолен» для сельского хо-

зайства // Изв. Самарск. науч. центра РАН. 2009. Т.11, № 5(2). С. 464–467.

10. Георгиева О., Георгиев Г. Применение триходермина при культивировании томата на искусственных субстратах // Гавриш. 2007. № 1. С. 29–31.

11. Миронова Э.В., Марьин Г.С. Биопрепараты при возделывании томатов // Защита и карантин растений. 2008. № 2. С. 47.

12. Сергиенко В.Г., Ткаленко А.Н., Титова Л.В. Использование биопрепаратов для защиты овощных культур от болезней // Защита и карантин растений. 2010. № 7. С. 28–30.



THE EFFECT OF APPLICATION OF BIOLOGICAL FERTILIZER «AZOLEN» FOR TOMATOES IN GREENHOUSES

© L.P. Plekhanova, E.V. Kuzina, T.N. Leontieva, O.N. Loginov

When tested on tomatoes in greenhouses without heating in the Sakhalin region biological preparation «Azolen» was found to have a positive effect on the yield of plants and fruit quality.

Key words: the biological preparation «Azolen», protected ground, tomato, yield.

УДК 634.03.30

**ВОДНЫЙ РЕЖИМ ТОПОЛЯ БАЛЬЗАМИЧЕСКОГО (*POPULUS BALSAMIFERA* L.)
В УСЛОВИЯХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ
СТЕРЛИТАМАКСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО ЦЕНТРА**

© Р.Х. Гиниятуллин, А.Ю. Кулагин

Представлены материалы по водному режиму тополя бальзамического в условиях полиметаллического загрязнения. Показано, что в условиях полиметаллического загрязнения Стерлитамакского промышленного центра с ухудшением жизненного состояния тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) отмечаются значительные сезонные и дневные изменения показателей водного режима.

Ключевые слова: тополь бальзамический, транспирация, водный дефицит, категория жизненного состояния, Стерлитамакский промышленный центр.

Уровень водообмена растительного организма подвержен значительным колебаниям в течение всего жизненного цикла [1].

Водный обмен древесного растения – динамический процесс, зависящий, с одной стороны, от внутренних параметров дерева, прежде всего сопротивления движению воды и ее запасов в разных частях водопроводящей системы, с другой – от факторов внешней среды [2]. Возникновение водного дефицита в листьях начинается с момента некомпенсированной отдачи воды листьями, когда поглощение ее корнями отстает от интенсивности транспирации [3]. Появление водного дефицита у растений в условиях загрязненной атмосферы является следствием, с одной стороны, снижения скорости водопоглощения корнями, а с другой – потери способности участков и целого листа регулировать расход воды на транспирацию [4].

Формирование водного дефицита в растительном организме происходит как в течение суток, так и вегетационного периода [5]. Его величина определяется соотношением между водой, поглощаемой растением, испаряемой в результате транспирации и ее внутренними запасами [6].

Неблагоприятное соотношение элементов водного режима может приводить к уг-

нетению и даже гибели древесных растений в защитных лесонасаждениях [7].

Тополь бальзамический имеет большое значение при озеленении и защитном лесоразведении благодаря скорости роста, декоративности, сравнительно малой требовательности к условиям произрастания, легкости размножения [8].

В Стерлитамаке насаждения тополя широко используются в озеленении, он вносит большой вклад в ограничение распространения загрязнителей в окружающей среде [9].

Цель данной работы – изучить характер водного режима и относительное жизненное состояние (ОЖС) тополя бальзамического в условиях полиметаллического загрязнения Стерлитамакского промышленного центра (СПЦ).

Климат района характеризуется континентальностью и недостаточным увлажнением. Влияние континента сказывается в основном на увеличении годовых и суточных амплитуд температуры воздуха, на непостоянстве выпадения осадков. Среднее годовое количество осадков составляет 449–469 мм. Наиболее интенсивное понижение относительной влажности воздуха происходит от апреля к маю.

Преобладают ветра южного, юго-западного и северного направлений. Процент дней со штилями в среднем составляет 17–19 с мак-

симум в декабре–марте и в августе. Среднегодовая скорость ветра составляет 3,2–4,3 м/с и имеет хорошо выраженный суточный ход, определяемый в первую очередь суточным ходом температуры воздуха. Средний максимум температуры 24–26°C [10].

Работы проводили в пределах санитарно-защитной зоны СПЦ, которая характеризуется высоким уровнем загрязнения, защитным лесонасаждением, состоящим из тополя бальзамического и других пород.

Транспирацию тополя определяли методом быстрых взвешиваний [11] при 6–9-кратной повторности по каждому варианту и сроку. Параллельно проведены измерения температуры и относительной влажности воздуха.

Дифференциацию деревьев по жизненному состоянию, связанную с влиянием промышленных загрязнителей, определяли по методике В.А. Алексева (1990) [12].

При исследовании насаждений для каждого экземпляра тополя бальзамического пробная площадь (ПП) оценивались густота кроны, наличие на стволе мертвых сучьев, степень поражения листьев (хлорозы, некрозы и другие повреждения древостоев атмосферными загрязнениями).

Относительное жизненное состояние всего насаждения определялось по формуле

$$Ln = (100 N_1 + 70 N_2 + 40 N_3 + 5 N_4) / N,$$

где Ln – показатель ОЖС насаждения, вычисленный по количеству деревьев, %; N_1 – коли-

чество здоровых деревьев, шт.; N_2 – количество ослабленных деревьев, шт.; N_3 – количество сильно ослабленных деревьев, шт.; N_4 – количество сухих деревьев, шт.; N – общее количество деревьев, шт.; 100, 70, 40, 5 – коэффициенты, выражающие в процентах состояние соответственно здоровых, ослабленных, сильно ослабленных и отмирающих деревьев.

При показателе ОЖС 100 – 80% насаждение характеризуется как здоровое, при 79 – 50% – ослабленное, при 49 – 70% – сильно ослабленное, при 19% и ниже – полностью разрушенное [9].

Результаты материалов обработаны статистически и представлены в виде средней арифметической величины и стандартной ошибки.

При обследовании насаждений были обнаружены признаки повреждения листьев тополя бальзамического в виде хлорозов и некрозов. Отмечаются повреждения листьев (20–40% от общей площади).

В условиях загрязнения у некоторых деревьев идет отмирание ветвей в верхней части кроны, где наиболее активно движение воздушных масс. В зоне условного контроля отмирание ветвей в верхней части кроны не обнаружено.

В целом жизненное состояние исследованного насаждения тополя бальзамического в СПЦ оценено как ослабленное, а в зоне условного контроля – здоровое (табл. 1).

Анализ результатов наблюдений показал, что у тополя бальзамического интенсивность

Таблица 1

Характеристика ОЖС насаждения тополя бальзамического в санитарно-защитной зоне СПЦ и в зоне условного контроля

Год закладки	Средние показатели			Деревья в насаждениях, шт.				Ln %	Категория жизненного состояния
	Всего п/п	Д ср., см	Н ср., м	здоровые	ослабленные	сильно ослабленные	сухие		
СПЦ 1963	70	24	26	5	59	1	5	67	Ослабленное
В зоне условного контроля 1963	70	24	26,5	53	14	3	0	91,5	Здоровое

Дневная и сезонная транспирация листьев тополя бальзамического (мг/г в час) в условиях полиметаллического загрязнения СПЦ (июнь–август, 2012 г.)

Объекты изучения	Часы наблюдений					
	9	11	13	15	17	19
Июнь						
СПЦ	278±7	307±3,2	229±3	395±5	347±6	265±4,1
Контроль	337±3,7	478±4	367±2,6	278±1,8	265±2,6	247±6
Температура воздуха, °С	18	22	30	28,5	25	20,5
Влажность воздуха, %	52,2	47,6	34,6	30,6	29	34,8
Июль						
СПЦ	596±4,1	846±20,9	475±4,1	315±4,2	217±4,2	207±6,2
Контроль	657±4,5	957±4,8	485±20,9	416±15	287±2,5	277±3,2
Температура воздуха, °С	19	24	32	32,5	27	22
Влажность воздуха, %	46,2	32	30	26,6	25,4	29,8
Август						
СПЦ	107±6,2	197±6,2	417±16	372±10	273±2,1	257±5,1
Контроль	176±5,2	264±3,2	386±2	337±6,2	267±6,2	243±3,2
Температура воздуха, °С	17,2	20,2	22,5	22	21	20,5
Влажность воздуха, %	40,5	37,7	30,6	27,6	23,4	32,7

транспирации в условиях полиметаллического загрязнения СПЦ и в условиях контроля уменьшается к концу вегетационного периода.

В результате проведенных наблюдений установлено, что у тополя до середины вегетационного периода наивысшая интенсивность транспирации наблюдалась в утренние часы.

Как видно из табл. 2, в которой представлена дневная динамика интенсивности транспирации тополя, максимум расхода воды в большинстве случаев приходился на 11 ч.

Только в августе он сдвигался на 13 ч. В условиях полиметаллического загрязнения в июне заметно ее понижение к 13 ч – 229±2,9 мг/г в час, затем уровень транспирации постепенно возрастает до 15 ч, после чего (к 19 ч) наблюдается его спад.

В условиях контроля в июне характер дневного изменения транспирации у тополя сходен с загрязнением, но величины интенсивности у тополя в условиях контроля зна-

чительно выше, чем в условиях полиметаллического загрязнения.

В июле интенсивность транспирации тополя нарастает с началом светового дня до 11 ч, после чего постепенно происходит ее спад. Такая же картина наблюдается и в условиях контроля. В условиях контроля своего наивысшего значения транспирация достигает в 11 ч, после чего происходит ее спад. В июле относительная влажность воздуха в полуденные часы падает до 27,6–30%, а температура поднимается до 30°С. В июле в условиях полиметаллического загрязнения СПЦ и в условиях контроля с ростом температуры и сухости воздуха наблюдалось уменьшение транспирации листьев.

В условиях СПЦ и в условиях контроля в августе в утренние часы уровень транспирации выражен низкими величинами, но к 13–15 ч он становится довольно высоким, а затем наблюдается его спад. В августе у тополя в условиях СПЦ и в условиях контроля минимум транспирации приходится на 9 ч.

Близкие значения процесс имеет в 11 ч. С нарастанием температуры и уменьшением влажности воздуха интенсивность транспирации увеличивается до максимума в 13 ч.

Исследования величин транспирации при разных условиях выявили обычные закономерности их дневных и сезонных изменений. Однако в июне–июле величины утренних значений транспирации весьма высоки. Из анализа всех полученных результатов следует, что наблюдается некоторая тенденция уменьшения величины транспирации с ухудшением состояния дерева.

В условиях контроля дневная и сезонная транспирация у тополя в относительно хорошем состоянии значительно выше, чем у поврежденного дерева в условиях полиметаллического загрязнения СПЦ.

Показатель водного дефицита листьев тополя бальзамического в условиях полиметаллического загрязнения СПЦ в течение вегетационного периода отличается. В начале и в середине вегетации показатель водного дефицита листьев тополя бальзамического в условиях загрязнения и в условиях контроля в утренние и вечерние часы стабильно – 5,3–5,7%. В июне–июле водный дефицит листьев тополя к полудню возрастает до 12,6–14,9%, а к вечеру уменьшается до 6,3%. Причиной изменений в величине водного дефицита в полдень в условиях загрязнений и в условиях контроля были повышения температуры и уменьшение влажности воздуха в дневное время. В условиях полиметаллического загрязнения СПЦ водный дефицит в полдень в 2–3 раза выше, чем в условиях контроля.

В августе в условиях загрязнения утренний водный дефицит листьев тополя сравнительно высокий – 14,3%, а в контроле – 5,3%. В полдень в условиях загрязнения и в контроле показатель водного дефицита листьев тополя бальзамического стабильно – 5,2–6,1%. К вечеру водный дефицит листьев тополя в условиях загрязнения возрастает до 16,7%, а в контроле до 7,4%. В условиях полиметаллического загрязнения наибольшее значение утреннего водного дефицита листьев тополя отмечено в августе в пределах 14,3%.

Показатель водного дефицита листьев тополя бальзамического в условиях полиметаллического загрязнения СПЦ в 3–4 раза выше, чем в условиях контроля, это, видимо, связано с ухудшением жизненного состояния дерева.

Т.А. Сазонова и др. [6] отмечают, что в условиях промышленного загрязнения все звенья водопроводящей системы дерева оказываются под прямым или косвенным воздействием поллютантов. При этом эффект их влияния усиливается с ухудшением жизненного состояния дерева. В результате этого значительно увеличивается сопротивляемость движению воды в разных частях его водопроводящей системы. А это, в свою очередь, может привести к формированию большого водного дефицита с ухудшением жизненного состояния дерева.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в условиях полиметаллического загрязнения СПЦ у тополя бальзамического отмечаются значительные сезонные и дневные изменения показателей водного режима. При этом транспирация у тополя ослабевала от середины к концу вегетационного периода. У тополя интенсивность транспирации в условиях СПЦ и в условиях контроля в июле возрастает до 11 ч, достигая своего максимального значения, после чего постепенно снижается (см. табл. 2).

Сезонный максимум процесса падает на июль: в 11 ч активность транспирации составляет $846 \pm 20,9$ мг/г в час. В августе в условиях СПЦ в полуденные часы активность транспирации сохраняется до 15 ч, а к вечеру снижается до $257 \pm 5,1$ мг/г в час. А в контроле в июле возрастает с 9 до 11 ч (от 657 до 975 мг/г в час), после чего постепенно снижается до минимума ($279 \pm 3,2$ мг/г в час). В августе в условиях контроля в утренние часы уровень транспирации выражен низкими величинами, но к полудню он становится довольно высоким.

Исходя из полученных данных элементов водного режима тополя бальзамического разного жизненного состояния в условиях полиметаллического загрязнения СПЦ и контроля показали, что в условиях загрязнения по физиологическому показателю вели-

чина водного дефицита в 3–4 раза выше, чем в контроле. В то же время длительное воздействие промышленных загрязнителей в условиях полиметаллического загрязнения СПЦ несколько изменило дневной и сезонный ход транспирации по сравнению с контролем. Проведенные исследования позволили оценить адаптивные возможности тополя бальзамического, обеспечивающие способность его произрастания в условиях полиметаллического загрязнения Стерлитамакского промышленного центра, не смотря на нарушения показателей элементов водного режима на фоне усиления загрязнения окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жолкевич В.Н., Гусев Н.А., Капля А.В. и др. Водный обмен растений. М.: Наука, 1989. 256 с.
2. Крамер П.Д., Козловский Т.Г. Физиология древесных растений. М., 1983. 464 с.
3. Пахомова Г.И., Безуглов В.К. Водный режим растений. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1980. 249 с.
4. Илькун Г.М. Загрязнения атмосферы и растения. Киев: Наукова думка, 1978. 247 с.
5. Кайбияйнен Л.К., Сазонова Т.А. Динамика водного обмена сосны // Эколого-физиологические исследования фотосинтеза и водного режима растений в полевых условиях. Иркутск, 1983. С. 110–124.
6. Сазонова Т.А., Колосова С.В., Исаева Л.Г. Водный режим *Pinus sylvestris* и *Picea obovata* (Pinaceae) в условиях промышленного загрязнения // Бот. журнал. 2007. Т. 92, № 5. С. 740–750.
7. Сергеев С.Н. Изучение элементов водного режима растений защитных лесонасаждений // Экология. 1981. № 6. С. 85–88.
8. Кулагин А.Ю., Кагарманов И.Р., Блонская Л.Н. Тополь в Предуралье: Дендрозоологическая характеристика и использование. Уфа: Гилем, 2000. 124 с.
9. Гиниятуллин Р.Х. Биоконсервация металлов в надземных органах тополя бальзамического в условиях промышленного загрязнения // Лесной вестник. 2007. № 1(50). С. 53–55.
10. Агроклиматические ресурсы Башкирской АССР. Л.: Гидрометеиздат, 1976. 235 с.
11. Иванов Я.А., Силина А.А., Цельникер Ю.Л. О методе быстрого взвешивания // Бот. журнал. 1950. Т. 35, № 12. С. 171–185.
12. Лесные экосистемы и атмосферное загрязнение / под ред. В.А. Алексеева. Л.: Наука, 1990. 200 с.

BALSAM POPLAR (*POPULUS BALSAMIFERA* L.) WATER REGIME UNDER POLYMETALLIC POLLUTION OF STERLITAMAK INDUSTRIAL CENTRE

© R.Kh. Giniyatullin, A.Yu. Kulagin

Materials on Balsam poplar (*Populus balsamifera* L.) water regime under polymetallic pollution are presented in this article. Considerable seasonal and daily changes of water regime indices are shown to occur in polymetallic pollution conditions of Sterlitamak industrial centre alongside with deterioration of Balsam poplar's (*Populus balsamifera* L.) vital condition.

Key words: *Populus balsamifera*, transpiration, water deficit, Sterlitamak industrial center.

**ЭМБРИОЛОГИЯ РЕДКОГО ЭНДЕМИЧНОГО ВИДА ЮЖНОГО УРАЛА
ОСТРОЛОДОЧНИКА БАШКИРСКОГО: МОРФОГЕНЕЗ ЗАРОДЫША**

© А.Е. Круглова

Проведен цито-гистологический анализ развития зародыша редкого эндемика Южного Урала остролодочника башкирского *Oxytropis baschkirensis* Knjasev. в динамике развития в условиях интродукции. Установлено, что морфогенез зародыша (эмбриогенез) проходит типично для представителей семейства *Fabaceae* Lindl. и без отклонений от нормы.

Ключевые слова: редкий вид, эндемик, эмбриология, зародыш, бобовые, остролодочник башкирский, *Oxytropis baschkirensis*.

Одна из перспективных разработок в области интродукционных исследований, направленных на сохранение редких и исчезающих растений как составной части охраны природных ресурсов, состоит в использовании данных эмбриологии растений как науки о закономерностях зарождения и первых этапах развития зародыша. Полная информация о морфогенетических процессах, протекающих в зародыше на клеточном, тканевом и органном уровнях, – необходимая основа для разработки технологий стабильного получения банка качественных семян редких и исчезающих видов растений в целях дальнейшей реинтродукции в естественные местообитания и тем самым – сохранения и восстановления их природных популяций [1]. В то же время хорошо известно, что у интродуцированных растений в связи со сменой местообитаний развитие зародыша может быть нарушено [2].

Остролодочник башкирский *Oxytropis baschkirensis* Knjasev. – эндемичный вид Южного Урала [3], включенный в Красную книгу Республики Башкортостан [4] как редкий вид (категория III по системе категорий редкости Комиссии по редким и исчезающим видам Международного союза охраны природы и природных ресурсов). Вид включен также и в региональный список редких видов растений на Южном Урале [5], и в регио-

нальный список наиболее уязвимых видов сосудистых растений степной зоны Республики Башкортостан [6].

Цель данного исследования состояла в цито-гистологическом анализе развития зародыша редкого вида Южного Урала остролодочника башкирского *O. baschkirensis* в динамике развития в условиях интродукции. Данная статья – продолжение серии публикаций автора, посвященных впервые проведенным эмбриологическим исследованиям растений рода остролодочник [7–14].

Материал и методы исследования. Материалом для исследования послужили растения *O. baschkirensis*, произрастающие в интродукционном питомнике редких растений Института биологии Уфимского НЦ РАН, расположенном на территории Ботанического сада-института Уфимского НЦ РАН. Растения интродуцированы в 1999 г. семенами, собранными на хребте Устуубик Учалинского района Республики Башкортостан [15]. Коллекторы – А.Х. Галеева, А.А. Мулдашев.

Постоянные препараты зародышей на последовательных стадиях развития готовили согласно общепринятому методу [16], просматривали и фотографировали с применением светового микроскопа Axio Imager 1 (Carl Zeiss, Jena) с программным управлением и смонтированной цифровой камерой, а также

при помощи цифрового микроскопа проходящего света микровизор mVizo-103 (ООО «ЛОМО ФОТОНИКА», Санкт-Петербург).

Результаты и их обсуждение. Анализ гистологических препаратов свидетельствует о следующем.

Развитие зародыша начинается с формирования зиготы (рис. 1) путем слияния яйцеклетки и спермия.

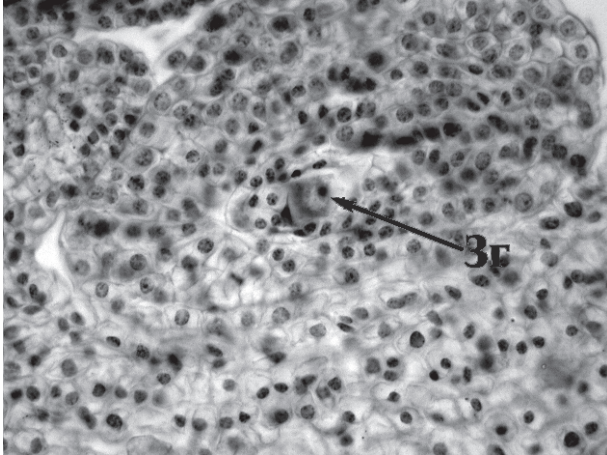


Рис. 1. Зигота остролодочника башкирского. Продольный срез, $\times 40$: *Зг* – зигота

Зигота после некоторого периода созревания делится поперечной перегородкой, формируя равные по размерам апикальную и базальную клетки двухклеточного зародыша. Отмечены наклонные перегородки на ранних стадиях развития апикальной и базальной клеток (рис. 2).

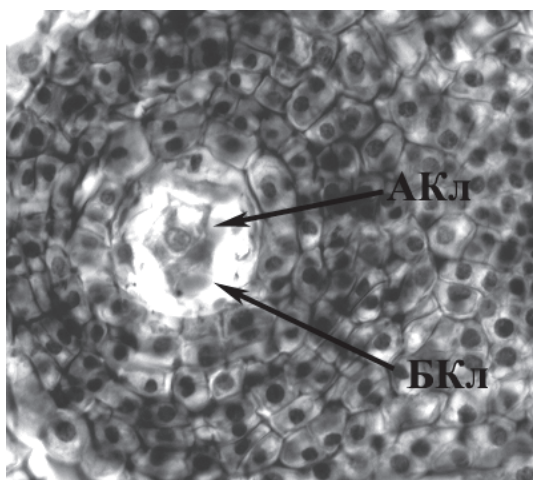


Рис. 2. Двухклеточный зародыш остролодочника башкирского. Продольный срез, $\times 40$: *АКл* – апикальная клетка; *БКл* – базальная клетка

По мере дальнейших делений количество клеток развивающегося зародыша увеличивается. Формируется глобулярный зародыш (рис. 3). Следует отметить, что стадия глобулярного зародыша весьма длительна.

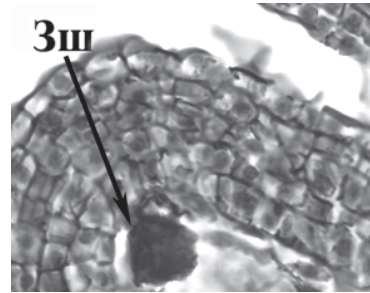


Рис. 3. Глобулярный зародыш остролодочника башкирского. Продольный срез, $\times 80$: *Зш* – зародыш

Зародыш постепенно набирает клеточную массу и увеличивается в размерах. Из центральной клетки зародышевого мешка формируется эндосперм (рис. 4), который быстро и целиком поглощается развивающимся зародышем.

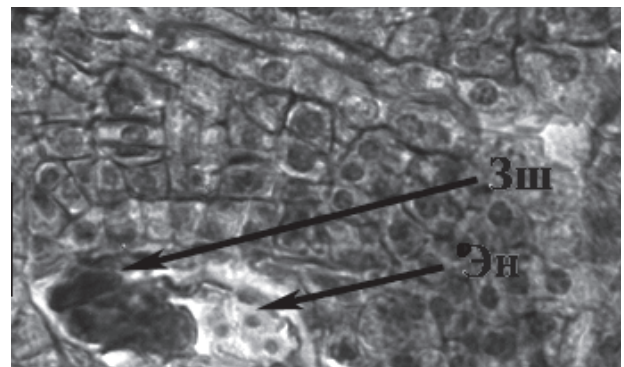


Рис. 4. Глобулярный зародыш и эндосперм остролодочника башкирского. Продольный срез, $\times 60$: *Зш* – зародыш, *Эн* – эндосперм

В дальнейшем из апикальной части глобулярного зародыша постепенно формируются основные части зрелого зародыша (семядоли, подсемядольное колено, зачатки стебля и корня). Из производных базальной клетки постепенно образуется небольшой многоклеточный подвесок, морфологически довольно четко выраженный.

Постепенно формируется зрелый зародыш с зачаточными корнями (один основной и два адвентивных) и почечкой (рис. 5).

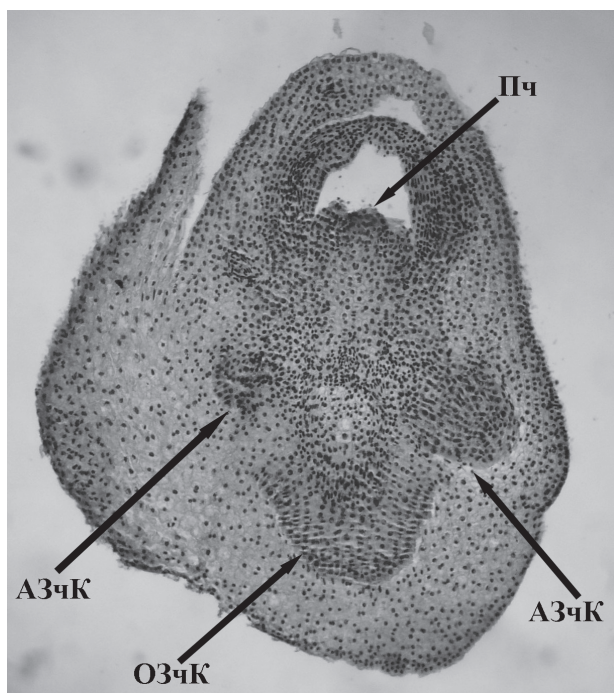


Рис. 5. Зрелый зародыш остролодочника башкирского. Продольный срез, $\times 10$: Пч – почечка, АЗчК – адвентивный зачаточный корень, ОЗчК – основной зачаточный корень

Как свидетельствует анализ литературных данных по эмбриогенезу бобовых, в развитии зародыша отсутствует единообразие в пределах не только семейства, но и отдельных родов и даже вида. Варибельность эмбриогенеза проявляется в различном направлении перегородок при формировании зародыша, различной степени участия базальной и апикальной клеток в образовании зародыша и подвеска, в форме и степени развития подвеска. У некоторых бобовых выделяются различные вариации одного и того же типа эмбриогенеза [17–20]. Согласно полученным нами данным, по таким признакам, как поперечная перегородка при делении зиготы, наклонные перегородки на ранних стадиях развития апикальной и базальной клеток, образование зародыша из производных апикальной клетки, а подвеска – из базальной клетки, развитие зародыша изученного вида соответствует *Onagrad*-типу эмбриогенеза, достаточно типичному для бобовых [17].

В целом морфогенез зародыша (эмбриогенез) у изученных растений остролодочника башкирского проходит типично для пред-

ставителей семейства *Fabaceae* Lindl. и без отклонений от нормы.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что интродукция остролодочника башкирского перспективна в условиях лесостепной зоны Башкирского Предуралья. Данные по морфогенезу зародыша этого вида могут послужить основой как для разработки способов стабильного получения качественных семян растений этого вида с целью реинтродукционного восстановления численности в природных местообитаниях Южного Урала, так и для создания регионального банка семян.

Предлагаемый эмбриологический подход может быть использован при решении проблемы сохранения и восстановления других редких и находящихся под угрозой исчезновения представителей семейства бобовые (астрагал, копеечник и др.), поскольку именно это семейство – одно из наиболее богатых редкими реликтовыми и эндемичными видами, находящимися под угрозой исчезновения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Круглова А.Е. Эмбриологический подход к проблеме сохранения редких и исчезающих эндемиков Южного Урала из рода остролодочник // Аграрная Россия. 2009. Спец. вып. С. 111–112.
2. Левина Р.Е. Полноценность семян и интродукция // Биологические основы семеноведения и семеноводства интродуцентов. Новосибирск: Наука, 1974. С. 7–8.
3. Мулдашев А.А., Маслова Н.В., Галева А.Х. Некоторые итоги изучения редких видов рода остролодочник (*Oxytropis* DC. – *Fabaceae*) в Республике Башкортостан и проблемы их охраны // II междунар. научно-практич. конф. «Природное наследие России в 21 веке»: материалы. Уфа, 2008. С. 297–301.
4. Красная книга Республики Башкортостан. Т. 1. Уфа: МедиаПринт, 2011. 384 с.
5. Кучеров Е.В., Мулдашев А.А., Галева А.Х. Охрана редких видов растений на Южном Урале. М.: Наука, 1987. 204 с.
6. Мулдашев А.А. Перспективы охраны флоры и растительности в степной зоне Республики Баш-

кортостан // Вестник Оренбургского гос. ун-та. 2007. Спец. вып. С. 148–153.

7. Круглова А.Е. Эмбриология редкого вида Южного Урала остролодочника сходного: морфогенез пыльника // Вестник Оренбургского гос. ун-та. 2009. № 6 (100). С. 172–173.

8. Круглова А.Е., Катасонова А.А., Маслова Н.В. Эмбриология редкого вида Южного Урала остролодочника сходного: морфогенез семяпочки // Известия Самарского НЦ РАН. Т. 12, №1 (3). 2010. С. 727–729.

9. Круглова А.Е. Оценка качества пыльцевых зерен в зрелых пыльниках остролодочника сходного в условиях интродукции // Вестник Удмуртского университета. 2011. Вып. 1. С. 67–74.

10. Круглова А.Е. Периодизация морфогенеза пыльника растений рода *Oxytropis* DC. (*Fabaceae*) // Известия Самарского НЦ РАН. 2011. Т. 13. № 5 (3). С. 55–58.

11. Круглова А.Е., Маслова Н.В. Сопряженность морфогенеза генеративных органов в цветках растений остролодочника *Oxytropis* DC. (*Fabaceae* Lindl.) // Известия Самарского НЦ РАН. 2011. Т. 13, № 5 (3). С. 59–63.

12. Круглова А.Е. Периодизация морфогенеза семяпочки остролодочника башкирского *Oxytropis baschkirensis* Knjasev. // Известия Уфимского НЦ РАН. 2012. № 2. С. 31–34.

13. Круглова А.Е. Эмбриология растений семейства *Fabaceae* Lindl. (обзор проблемы) // Известия Уфимского НЦ РАН. 2012. № 3. С. 26–34.

14. Круглова А.Е. Формирование подиума в семяпочке остролодочника башкирского *Oxytropis baschkirensis* Knjasev. // Известия Уфимского НЦ РАН. 2012. № 3. С. 73–75.

15. Маслова Н.В., Кучеров Е.В. Результаты изучения биологии при интродукции редких видов декоративных растений из рода *Oxytropis* DC. в Республике Башкортостан // Ботанические сады России: история, место и роль в развитии современного общества. Соликамск, 2001. С. 86–89.

16. Барыкина Р.П., Веселова Т.Д., Девятков А.Г. Справочник по ботанической микротехнике. М.: Изд-во МГУ, 2004. 312 с.

17. Анисимова Г.М. Onagrad-тип эмбриогенеза // Эмбриология цветковых растений. Т. 2. СПб.: Мир и семья, 1997. С. 510–512.

18. Колясникова Н.Л. Репродуктивная биология культивируемых и дикорастущих бобовых трав. Пермь, 2006. 99 с.

19. Поддубная-Арнольди В.А. Характеристика семейств покрытосеменных растений по цитозембриологическим признакам: монография. М.: Наука, 1982. 351 с.

20. Чубирко М.М., Кострикова Л.Н. Семейство *Fabaceae* // Сравнительная эмбриология цветковых растений. Т. 3. Л.: Наука, 1985. С. 67–77.

EMBRYOLOGY OF RARE ENDEMICAL SPECIES FROM THE SOUTH URAL *OXYTROPIS BASCHKIRENSIS*: EMBRYO MORPHOGENESIS

© А.Е. Kруглова

The cyto-histological analysis about embryo morphogenesis of *Oxytropis baschkirensis* Knjasev (*Fabaceae*), rare endemic from the South Ural, across the developmental dynamics in the introduction conditions has conducted. It has proved that the embryo morphogenesis (embryogenesis) is continuing in a typical model for the members of the *Fabaceae* Lindl. family and without any deviations from normal process.

Key words: rare species, endemic, embryology, embryo, *Fabaceae*, *Oxytropis baschkirensis*.

ВВЕДЕНИЕ В КУЛЬТУРУ *IN VITRO* ИЗОЛИРОВАННЫХ МЕРИСТЕМ ПОЛЫНИ ЭСТРАГОН (*ARTEMISIA DRACUNCULUS* L.)

© А.Г. Кривохатко, Н.А. Егорова

Определены условия для введения в культуру *in vitro* изолированных меристем полыни эстрагон (*Artemisia dracunculus* L.). Подбран режим стерилизации эксплантов. Оптимальной питательной средой для первого этапа клонального микроразмножения является среда Мурасиге и Скуга, содержащая 0,5–1,0 мг/л кинетина и 1,0–2,0 мг/л гибберелловой кислоты.

Ключевые слова: *Artemisia dracunculus* L., изолированные меристемы, клональное микроразмножение.

Различные биотехнологические методы, и в частности методы клонального микроразмножения, в последнее время находят все большее применение в селекционно-генетической практике и растениеводстве. Преимуществами метода является получение генетически однородного и оздоровленного посадочного материала, значительно более высокий коэффициент размножения, а также сокращение продолжительности селекционного периода [1]. Сегодня эти методы находят применение для сохранения редких и исчезающих видов растений при помощи создания депонированных коллекций *in vitro* [2–3]. Методика, приемлемая для одного вида или сорта, не всегда может быть применена для размножения других генотипов, что обуславливает необходимость эмпирическим путем подбирать условия размножения *in vitro* [1; 4].

Полынь эстрагон (*Artemisia dracunculus* L.) является одним из перспективных эфиромасличных, лекарственных и пряноароматических растений, с которым проводятся селекционные исследования в Украине и России с целью создания сортов различного направления [5–6]. Травяное сырье и эфирное масло эстрагона используются в медицине, ликероводочной, консервной и пищевой промышленности [7]. Распространение вида ог-

раничено низкой завязываемостью семян, их невысокой всхожестью, а при вегетативном размножении – невысоким коэффициентом размножения [8]. Поэтому разработка технологии микроразмножения для эстрагона является актуальной, так как она позволит ускоренно размножать ценные селекционные образцы, а также регенеранты, полученные *in vitro*.

В литературе имеются данные о методике клонального размножения некоторых представителей рода *Artemisia* L. – *A. scoparia* W. K. [9–10], *A. roxburghiana* [11], *A. balchanorum* Krasch [5; 9]. Что касается литературных данных о биотехнологических исследованиях у полыни эстрагон, то они ограничены [12–13]. Поэтому задачей наших исследований была оптимизация условий культивирования на первом этапе микроразмножения *in vitro* полыни эстрагон с целью дальнейшей разработки методики клонального микроразмножения для данного вида.

Материал и методы исследования. Материалом для исследований служила полынь эстрагон (*Artemisia dracunculus* L.). В качестве первичных эксплантов использовали пазушные меристемы с 2–3 листовыми примордиями (размером 0,5–0,8 мм), которые вычленили из растений, выращиваемых в по-

левых условиях. Стерилизацию материала (фрагмент стебля с 2–3 междоузлиями) проводили при последовательной обработке 70%-м этиловым спиртом и 50%-м раствором препарата «Брадофен» 10Н (ФЛОРИН АО, Венгрия). Меристемы вычленили под микроскопом МБС-10 и помещали на агаризованную питательную среду Мурасиге и Скуга (МС), с добавлением регуляторов роста – кинетина (К), 6-бензиламинопурина (БАП), зетина (Зеа), гибберелловой кислоты (ГК), аденина (Аден) (Sigma, США). Стерилизацию сред, материалов и работу в асептических условиях проводили по стандартным методикам, принятым в работах по культуре тканей [14]. Все опыты проводили в 2–3-х кратной повторности, в каждом варианте анализировали не менее 20 эксплантов. Статистическую обработку проводили по общепринятым методам математической статистики.

Результаты и их обсуждение. Известно, что процесс клонального микроразмножения, как правило, состоит из четырех этапов – введение в культуру *in vitro*, собственно микроразмножение, укоренение *in vitro* и адаптация *in vivo*, выращивание растений в условиях теплицы и подготовка их к реализации или посадке в поле [4]. На первом этапе одним из условий успешного культивирования *in vitro* является получение асептической культуры. В большинстве случаев способ стерилизации растительного материала подбирается экспериментально [1; 4].

Для получения асептической меристемной культуры полыни в качестве стерилизующих веществ были испытаны 50%-й раствор препарата «Брадофен» отдельно и в сочетании с 70%-м этиловым спиртом. Выявлено, что при совместном использовании этилового спирта и препарата «Брадофен» наблюдалось большее повреждение растительных тканей, чем при использовании только одного препарата «Брадофен» (табл. 1). Снижение уровня повреждения эксплантов удалось достичь при исключении этилового спирта в ходе процесса стерилизации. Так, при использовании только препарата «Брадофен» в течение 2–6 мин не выявлено погибших или некротических эксплантов. Максимальное число асептических эксплантов (92,5%) отмечали при использовании препарата «Брадофен» с экспозицией 6 мин. Увеличение экспозиции до 8 мин, приводило к появлению некротических эксплантов.

Асептические экспланты помещали на питательную среду МС с добавлением различных регуляторов роста. В ходе наших исследований показано, что после первой недели культивирования начиналось развитие меристем. Следует также отметить, что уже на первом этапе культивирования меристем эстрагона отмечалось дополнительное побегообразование, частота которого варьировала в зависимости от состава питательной среды. В конце цикла выращивания на безгормональной среде (МС 35) длина основного побега была минимальной (2,9 мм), а коли-

Таблица 1

Влияние условий стерилизации на получение асептической культуры *in vitro* изолированных меристем полыни эстрагон

Условия стерилизации		Количество эксплантов, %		
вещество	экспозиция	инфицированных	асептических	некротических
Этанол/Брадофен	30 сек/4 мин	10,0±0,0	82,5±7,5	7,5±2,5
Этанол/Брадофен	30 сек/6 мин	7,5±2,5	77,5±7,5	15,0±5,0
Этанол/Брадофен	30 сек/8 мин	4,7±0,1	71,4±4,7	23,8±4,8
Брадофен	2 мин	37,5±7,5	62,5±2,5	0
Брадофен	4 мин	22,5±2,5	77,5±7,5	0
Брадофен	6 мин	7,5±2,5	92,5±7,5	0
Брадофен	8 мин	5,0±0,1	87,5±2,5	7,5±2,5

чество узлов составило 3,6 шт. на побег (табл. 2). При введении в состав среды регуляторов роста цитокининового типа действия (кинетин, зеатин) в 1,5–2,0 раза увеличилась длина основного побега по сравнению со средой без гормонов. Так, при использовании зеатина в концентрации 0,5 и 1,0 мг/л (МС 78, МС 79) длина побега составила 4,3 и 6,4 мм соответственно. При использовании в составе питательной среды кинетина в концентрации 0,25 мг/л (МС 77) длина побега составила 6,7 мм, а количество узлов на побеге 4,6 шт. Увеличение концентрации кинетина до 0,5 мг/л (МС 64) способствовало дополнительному побегообразованию, частота которого составила 20% (см. рис.). Однако их длина была всего 4,3 мм, причем междоузлия микропобегов были сильно укорочены. Добавление 40,0 мг/л аденина (МС 81) не способствовало улучшению показателей.

Добавление к цитокининам ГК способствовало вытягиванию основного побега, а также дополнительному побегообразованию, частота которого колебалась в зависимости от типа цитокинина (см. рис.). Так, введение в среду БАП (0,5 мг/л) совместно с ГК (2,0 мг/л) способствовало множественному образова-

нию побегов, частота которого достигала 40,0%. Однако длина побегов оставалась небольшой, а междоузлия побегов были укороченными, что создавало трудности при дальнейшем микрочеренковании. При добавлении к зеатину ГК (МС 80) длина основного побега увеличилась в три раза по сравнению с показателями на среде МС 78, и достигала 14,2 мм, частота дополнительного побегообразования составила 8,3%, а длина дополнительных побегов 6,1 мм. При использовании кинетина совместно с ГК (МС 83, МС 37) длина основного побега достигала 18,8–20,7 мм и была максимальной в опыте, а длина дополнительных побегов составила 13,2–15,7 мм. При этом частота множественного побегообразования колебалась от 22,7 до 27,9%.

Судя по имеющимся литературным данным, у разных видов рода *Artemisia* оптимальными питательными средами на первом этапе микроразмножения являлись среды, содержащие в своем составе регуляторы роста цитокининового и ауксинового действия. Так, у *A. scoparia* W. К. максимальную частоту множественного побегообразования (90,0%) отмечали при добавлении в среду 2,0 мг/л БАП и 0,5 мг/л НУК или кинетина с НУК [10]. Для

Таблица 2

Влияние состава питательной среды на рост и развитие изолированных меристем полыни эстрагон (50-е сутки культивирования)

№ среды	Гормональные добавки в среде МС, мг/л	Количество побегов, шт./эксплант	Длина основного побега, мм	Количество узлов на основном побеге, шт.	Длина дополнительных побегов, мм	Количество узлов на дополнительном побеге, шт.
МС 35	–	1,0±0,0	2,9±0,1	3,6±0,1	–	–
МС 78	Зеа 0,5	1,0±0,0	4,3±0,4	4,1±0,4	–	–
МС 79	Зеа 1,0	1,0±0,0	6,4±0,7	5,3±0,5	–	–
МС 77	К 0,25	1,0±0,0	6,7±1,2	4,6±0,5	–	–
МС 64	К 0,5	1,2±0,1	6,8±1,1	5,7±0,9	4,3±1,4	4,0±1,1
МС 82	БАП 0,5 ГК 2,0	1,8±0,2	12,8±1,7	6,6±0,7	4,3±0,7	2,8±0,3
МС 80	Зеа 0,5 ГК 2,0	1,2±0,1	14,2±2,4	5,4±0,4	6,1±1,1	2,8±0,8
МС 81	К 0,5 Аден 40,0	1,0±0,0	6,0±0,6	4,5±0,3	–	–
МС 83	К 0,5 ГК 2,0	1,5±0,2	18,8±2,1	6,0±0,4	13,2±3,9	4,1±0,8
МС 37	К 1,0 ГК 1,0	1,4±0,1	20,7±2,7	6,3±0,5	15,7±3,1	6,2±1,1

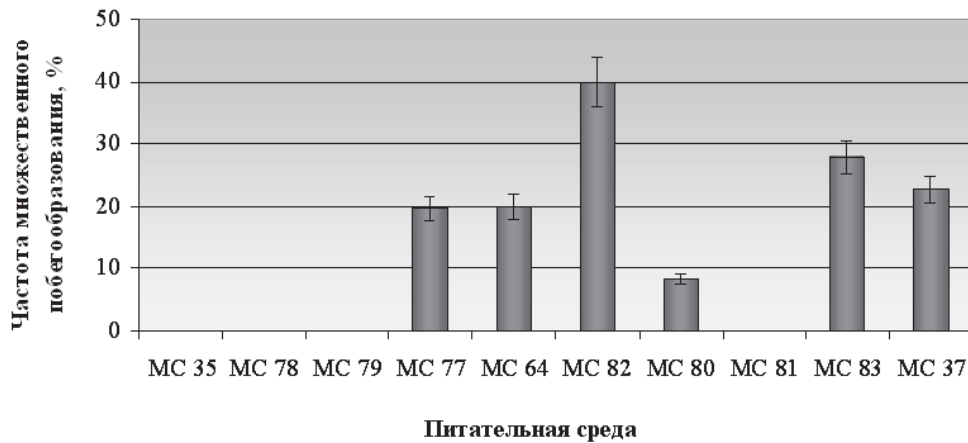


Рис. Влияние состава питательной среды на частоту множественного побегообразования на I-м этапе микроразмножения *in vitro* полыни эстрагон

развития меристем *A. roxburghiana* оптимальной питательной средой была среда MC, с добавлением 100 г/л миоинозита, 0,27 мМ НУК, 13,95 мМ кинетина и 3% сахарозы [11].

Таким образом, в результате проведенных нами исследований определены режимы стерилизации растительного материала для введения в культуру *in vitro* меристем полыни эстрагон – обработка 50%-м раствором препарата «Брадофен» с экспозицией 6 мин, которая обеспечивает получение 92,5% асептических эксплантов. Оптимальной питательной средой для развития меристем на первом этапе клонального микроразмножения является среда MC, дополненная 0,5–1,0 мг/л кинетином и 1,0–2,0 мг/л гибберелловой кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кушнір Г.П., Сарнацька В.В. Мікроклональне розмноження рослин. Теорія і практика Київ: Наукова думка, 2005. 270 с.
2. Ветчинкина Е.М., Ширнина И.В., Ширнин С.Ю., Молканова О.И. Сохранение редких видов растений в генетических коллекциях *in vitro* // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2012. Вып. 7. С. 109–118.
3. Круглова А.Е., Круглова Н.Н. Микроклональное размножение *in vitro* редких и находящихся под угрозой исчезновения видов *Oxytropis* из флоры Южного Урала как биотехнологический способ их сохранения // Фактори експериментальної еволюції

організмів: збірник наукових праць. Т. 9. Київ: Логос, 2010. С. 290–292.

4. Шевелуха В.С., Калашникова Е.А., Дегтярев С.В. и др. Сельскохозяйственная биотехнология. М.: Высшая школа, 1998. 416 с.

5. Спринчану Е.К. Культивирование *Artemisia balchanorum* Krasch. *in vitro* и разработка технологии ее клонального микроразмножения // Растительные ресурсы. 1990. Вып. 2. С. 242–248.

6. Черных И.В. Интродукция пряно-ароматических растений в лесостепной зоне Южного Предуралья и их использование в экопротективной помощи населению: дис. ... канд. биол. наук. Уфа, 2004. 174 с.

7. Агларова А.М., Зилфикаров И.Н., Северцева О.В. Биологическая характеристика и полезные свойства полыни эстрагон – *Artemisia dracunculus* L. (обзор) // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 4, № 2. С. 31–35.

8. Петришина Н.Н. Анализ внутривидового разнообразия полыни эстрагон в условиях предгорной зоны Крыма: дис. ... канд. биол. наук. Ялта, 2009. 187 с.

9. Митрофанова О.В., Логвиненко И.Е., Иванова Н.Н. Регенерация растений из изолированных органов и тканей *Artemisia balchanorum* Krasch. и *Artemisia scoparia* W. K. // Сб. науч. тр. Никитского ботанического сада. 1997. Т. 119. С. 143–153.

10. Aslam N., Zia M., Chaudhary M.F. Callogenesis and direct organogenesis of *Artemisia scoparia* // Pak. J. Biol. Sci. 2006. 9 (9). P. 1783–1786.

11. Banerjee S., Haider F., Bagchi G.D., Samad A. Regeneration of phytoplasma-free *Artemisia roxburghiana* Besser var. *purpurascens* (Jacq.) Hook.

plants using apical meristem culture // Plant Cell Tiss. Organ Cult. 2010. V. 103, № 2. P. 189–196.

12. Теплицкая Л.М., Бугара А.М., Скляренко Д.А., Сидякин А.И. Клональное размножение редких видов флоры Крыма *in vitro*: проблемы и перспективы // Ученые записки ТНУ им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». 2008. Т. 21 (60), № 2. С. 127–132.

13. Mackay W.A., Kitto S.L. Factors affecting *in vitro* shoot proliferation of french tarragon // HortScience. 1988. 113 (2). P. 282–287.

14. Калинин Ф.Л., Сарнацкая В.В., Полищук В.Е. Методы культуры тканей в физиологии и биохимии растений. Киев: Наукова думка, 1980. 488 с.



INTRODUCING TO *IN VITRO* CULTURE THE ISOLATED MERISTEMS OF TARRAGON (*ARTEMISIA DRACUNCULUS* L.)

© **H.G. Kryvokhatko, N.A. Yegorova**

The conditions for introducing isolated tarragon (*Artemisia dracunculus* L.) meristems to *in vitro* culture were identified. The mode for explants sterilization has been chosen. Optimal growing medium for the first phase of clonal micropropagation is MS (Murashige-Skoog medium) containing 0,5–1,0 mg/l kinetin and 1,0–2,0 mg/l gibberellic acid.

Key words: *Artemisia dracunculus* L., isolated meristems, clonal micropropagation.

УДК 551.24

К СРАВНИТЕЛЬНОМУ АНАЛИЗУ СТРУКТУРНОЙ ГЕОЛОГИИ ЮЖНОГО УРАЛА И КАВКАЗА В ПАЛЕОЗОЕ

© Т.Т. Казанцева

Показано, что по типу разрезов докембрия и палеозоя, метаморфизму, стилю и особенностям тектоники, присутствию аллохтонных офиолитов геология Бечасынской зоны Большого Кавказа вполне сопоставима с Зилаирским синклинорием и Башкирским антиклинорием Южного Урала. Это свидетельство общности истории их геологического развития.

Ключевые слова: метаморфизм, офиолиты, аллохтон, геохронология, периодизация, формация.

Давно обращала на себя внимание одна из главных особенностей тектонического районирования Кавказа, которая заключается в сочетании структурно-формационной зональности широтного (альпийского) направления с уверенно просматривающейся в домезозойских образованиях зональностью меридиональной направленности. Поэтому в каждой широтной зоне выделяются меридиональные секторы: западный, центральный и восточный. Палеозойские и допалеозойские образования, слагающие преимущественно центральные секторы, объединены Транскавказским поперечным поднятием по исследованиям фиксистой направленности, Кавказско-Сирийским синтаксисом [1], **Транскавказской меридиональной тектонической зоной** [2]. Мы придерживаемся последнего из приведенных определений.

Это уникальный геологический объект. Здесь сохранились: формационный состав, особенности структурной геологии, степень метаморфизма и характер дислоцированности допалеозойских и палеозойских образований примерно в таком же виде, как и в разновозрастных образованиях западного склона Южного Урала.

Транскавказская меридиональная зона простирается с севера на юг через центральный сектор Большого Кавказа от Манычско-го прогиба на севере до Дзирульского высту-

па на юге. К югу от Минераловодского выступа в ее составе выделяется Лабино-Малкинский тектонический блок, палеозой которого представлен двумя структурно-формационными единицами: *Бечасынской* (на севере) и *Передового хребта* (на юге). Между ними находится Северный разлом, сопровождающийся мощными зонами меланжа и олистостром. Это *Северный тектонический шов*. К югу от Передового хребта известен также мощный тектонический шов, который называется *Пшекиши-Тырныаузским*. Он разграничивает Передовой и Главный хребты и характеризуется сложным строением. *Главный хребет* с юга граничит с флишевой зоной *Южного склона Большого Кавказа по Главному Кавказскому разлому (надвигу)* (рис. 1).

Согласно современным представлениям, каждая из перечисленных структурных единиц характеризуется индивидуальным формационным составом и пластинчато-надвиговым (аллохтонным) строением. Разделяющие их тектонические швы представляют собой линейные зоны значительной ширины, насыщенные множеством разрывных структур горизонтального сжатия как надвигового, так и сдвигового характера, определяющими их глыбово-блоковое строение. В составе таких швов присутствуют интенсивно-дислоцированные блоки из формационных комплексов соседних структур с большим участием формаций деформационных периодов (меланжа и олистостром).

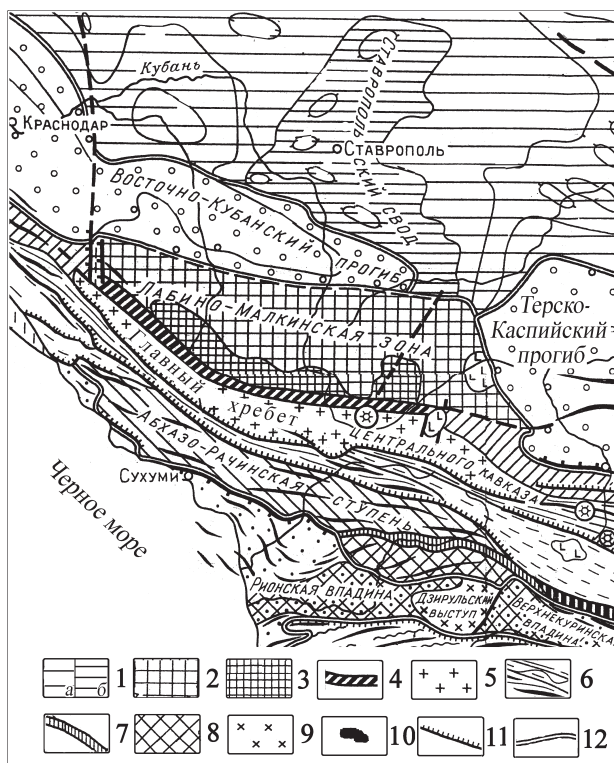


Рис. 1. Фрагмент схематической карты тектонического районирования Кавказа Е.Е. Милановского [3]:

1 – эпигерцинская Русская платформа: а – Ставропольский свод, б – опущенные участки; 2 – Лабино-Малкинский блок с Бечасынской зоной (юра, палеозой); 3 – Передовой хребет; 4 – Тырнауз-Пишекишская шовная зона; 5 – Главный хребет Центрального Кавказа; 6 – интенсивно смятая зона Южного склона Б. Кавказа; 7 – Кахетинско-Лечхумская шовная зона; 8 – выступ кристаллического фундамента Грузинского массива; 9 – Дзирульский массив; 10 – крупные гипербазитовые тела; 11 – пологие надвиги и аллохтонные пластины; 12 – границы главнейших тектонических зон

Заявленная в заглавии статьи тематика рассматривается на сопоставимости основных особенностей геологии Бечасынской зоны Б. Кавказа и структур западного склона Южного Урала – Башкирского антиклинория и Зилаирского синклинория.

Бечасынская зона сложена метаморфизованными породами протерозоя и слабо измененными – нижнего палеозоя.

В составе *протерозоя* выделяют образования хасаутской серии на севере и чегемской – на юге. По А.А. Белову первая состоит внизу из биотит-кварцевых, биотит-альбит-кварцевых и других сланцев, в средней части – из амфиболовых и хлоритовых сланцев,

туфоидов, двуслюдяных и других сланцев, конгломератов с галькой плагиогранит-порфиоров, филлитов, метаалевролитов и мраморов, а в верхней части – из серицит-хлоритовых сланцев. Мощность ее 3000 м. Чегемская же представлена метаморфизованными и дислоцированными толщами кварцитовых сланцев и тонкозернистых альбитовых гнейсов, образовавшихся по аркозово-кварцевым и граувакковым песчаникам, алевролитам, туффитам, туфопесчаникам и карбонатным породам. Мощность ее сопоставима с предыдущей свитой. В.А. Снежко (ВСЕГЕИ) с соавторами (В.Н. Доброродный и И.И. Греков) в отчете по теме «Совершенствование схемы стратиграфии древних кристаллических толщ Центрального Кавказа. 1-й этап – Бечасынская зона» (1993–2001 гг.) представили стратиграфическую схему бечасынского метаморфического комплекса, где выделены формационные горизонты: кестантинский, гижгитский, малкинский и шиджатмазский. С их помощью проведена корреляция разобщенных выходов. В составе более северного Карачаево-Черкесского региона определены три структурно-формационные единицы: Шаукамысыртская, Хасаутская и Тызыло-Баксанская.

На р. Кубань впервые найдены органические остатки ранне-среднерифейского возраста, что вместе с впервые полученными прецизионными датировками метаморфитов Sm-Nd (от 771 до 1370 млн лет) и U-Pb (524 млн лет) позволило датировать возраст толщ бечасынского комплекса как средний-поздний рифей. Здесь имеются и водоросли Pterosperris W. Wetsel. Они указывают, что включающие их сланцы не древнее синия. Радиологические измерения Rb/Sr-методом мусковита из кристаллических сланцев р. Даут соответствуют 865 млн лет. Эти данные, наряду с низким уровнем регионального метаморфизма хасаутской серии, тоже свидетельствуют в пользу ее рифейского возраста.

Расчленение и состав названных серий выполнены и Ю.Я. Потапенко. Он разъясняет, что выделение вместо двух серий (чегемской и хасаутской) нескольких новых, например таких как: шиджатмазский горизонт, малкин-

кая, тызылобаксанская, таллыкольская, шаукольская и другие свиты, основано на «формальном соблюдении рекомендации Стратиграфического комитета (СК-92) о том, что каждый индивидуальный набор свит должен выделяться в самостоятельную серию. Такие наборы согласуются с присвоением географических названий толщам и подсвитам в разобщенных выходах хасаутской серии» [4].

Докембрийский возраст рассматриваемых образований определялся и по несогласному перекрытию их *нижнепалеозойскими* породами урлешской свиты. Считали, что эта мощная (более 1500 м) толща аркозовых песчаников и гравелитов предположительно кембрийского либо ордовикского возраста. На ней располагается толща филлитов и известняков позднесилурийского возраста, мощностью близкой к 1000 м.

Д.С. Кизевальтером урлешская свита относилась к силуру. По его мнению, силурийские отложения в бассейне среднего течения р. Малка делятся на две согласно залегающие свиты. Нижняя – урлешская – сложена розовыми и зеленоватыми песчаниками аркозового состава, верхняя – лахранская – состоит из аргиллитов и филлитов в нижней части и пачки известняков (более 160 м) – в верхней. Этот исследователь относил лахранскую свиту к верхам верхнего силура. Л.Д. Чегодаев контакт между карбонатной толщей лахранской свиты и породами урлешской свиты считал нормальным стратиграфическим. На контакте располагается 2–3-метровая пачка алеврито-глинистых сланцев с прослоями песчаников, в которой найден комплекс граптолитов, указывающий на поздневенлокский возраст. Учитывая возраст граптолитов, располагающихся в верхней части свиты, и большую видимую мощность свиты (более 1500 м), он относил урлешскую свиту к ордовикско-раннесилурийскому возрасту. Это вполне обосновано, так как она располагается на рифейских толщах с размывом и угловым несогласием, а на ней залегают мощная толща филлитов и известняков силурийского возраста, наращивающаяся терригенно-карбонатным девоном (рис. 2).

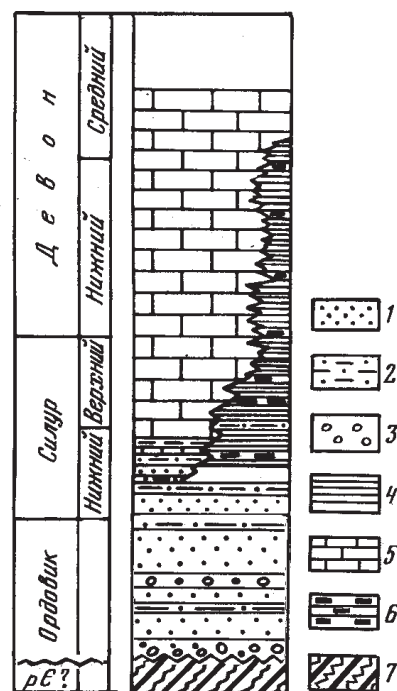


Рис. 2. Стратиграфическая колонка нижнепалеозойских отложений Бечасынской зоны [5]:

1 – аркозовые песчаники; 2 – алевролиты; 3 – конгломераты; 4 – глинистые и алевритовые сланцы; 5 – известняки; 6 – кремни; 7 – метаморфические сланцы хасаутской серии

Силурийские образования Бечасынской зоны здесь известны в двух фациях. Кроме лахранской свиты, преимущественно карбонатной, присутствует и уллулахранская, которая состоит из алевролитоглинистых сланцев, в различной степени филлитизированных, с прослоями песчаников, кремнистых и глинисто-кремнистых сланцев, редко с прослоями и линзами известняков. По находкам граптолитов эта глинисто-сланцевая толща датируется от раннего лландовери до раннего лудлова. Внутренняя структура ее отличается интенсивной смятостью, присутствием лежащих изоклинальных складок, значительной раздробленностью. В ней много мелких разрывных нарушений в виде срывов и надвигов. Сланцево-кремнистый тип разреза развит, в основном, вокруг гипербазитов Малкинского массива и в прилегающих к нему участках.

Как покажем ниже, приведенные данные докембрийско-палеозойского разреза Бечасынской зоны, а также анализ состава и стро-

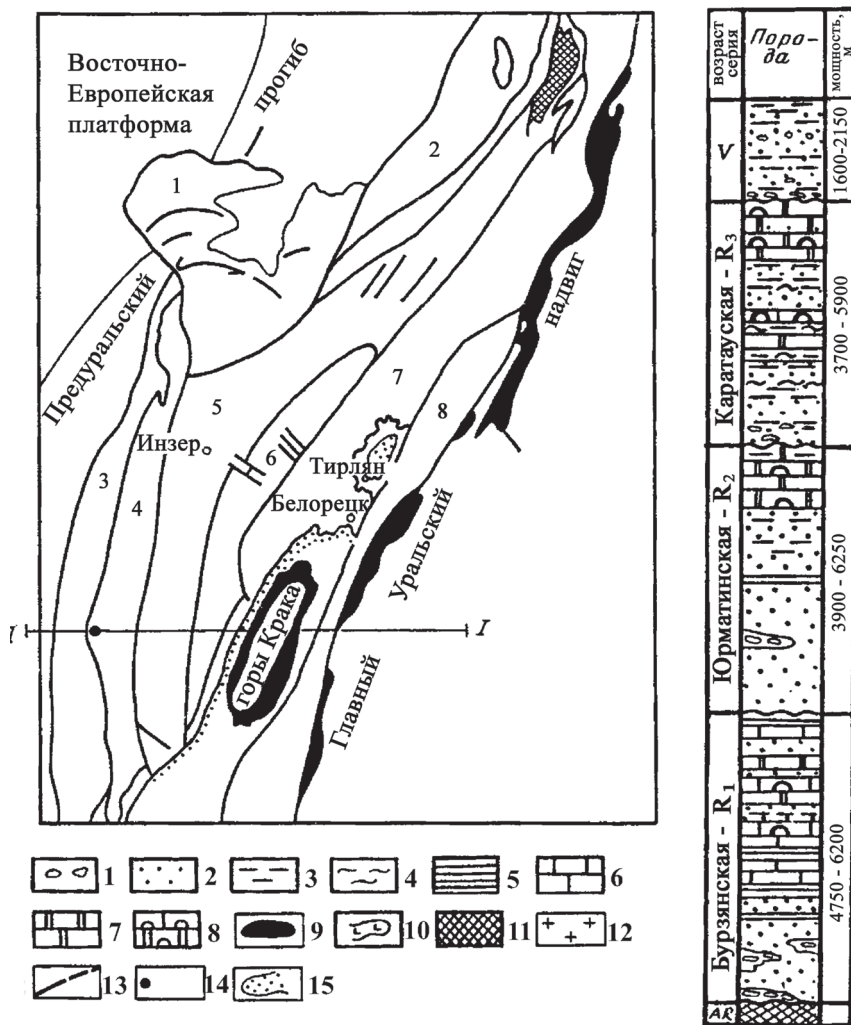


Рис. 3. Тектоническая схема и схематичная стратиграфическая колонка Башкирского антиклинория (по М.А. Камалетдинову, Ю.В. Казанцеву и др. [1987]): 1 – конгломераты; 2 – песчаники; 3 – алевролиты; 4 – аргиллиты; 5 – сланцы; 6 – известняки; 7 – доломиты; 8 – строматолитовые горизонты; 9 – гипербазиты; 10 – габбро-диабазы; 11 – породы нижнего архея; 12 – кристаллический фундамент; 13 – надвиговые пластины (цифры на схеме): 1 – Каратау, 2 – Уфимский амфитеатр, 3 – Нугушская, 4 – Алатауская, 5 – Зильмердакская, 6 – Юрматинская, 7 – Зюраткульская, 8 – Уралтау; 14 – скв. Кулгунино; 15 – Зилаирский синклиорий

ения одновозрастных образований западного склона Южного Урала – Башкирского антиклинория и Зилаирского синклиория – отражают их весьма хорошую сопоставимость.

В тектоническом районировании западного склона Южного Урала принято выделять: Предуральский прогиб, Башкирский антиклинорий, Зилаирский синклиорий с Кракинским на севере и Сакмарским на юге шарьяжами и зону Уралтау (рис. 3).

Башкирский антиклинорий является одной из крупнейших структур западного склона, про-

слеживающейся на 350 км от р. Уфы (г. Нижний Уфалей) на севере до широтного колена р. Белой на юге. Его максимальная ширина – 110 км – приурочена к бассейну р. Инзер.

Наиболее древними образованиями, обнажающимися в междуречье Уфы и Ая, является тараташский комплекс. Он имеет архейско-раннепротерозойский возраст и сопоставляется с фундаментом Восточно-Европейской платформы. Выше с резким угловым несогласием залегают толщи рифейских пород, расчленяемых на три серии: нижнерифейскую –

бурзянскую, среднерифейскую – юрматинскую и верхнерифейскую – каратаускую (см. рис. 3). В составе бурзянской серии выделяются: айская, саткинская, бакальская и зигальгинская свиты, либо большеинзерская, суранская и юшинская для Ямантауского антиклинория. Юрматинская серия состоит из машакской, зигальгинской, зигазино-комаровской и авзянской свит. Каратауская серия представлена зильмердакской, катавской, инзерской и миньярской свитами.

По В.Н. Пучкову и др. [6], возрастной рубеж для нижней границы рифейского разреза Южного Урала по цирконам соответствует **1752±11 млн лет**; для нижней границы среднего рифея, на основании Rb-Sr – **1346±41 млн лет** и U-Pb по большому количеству зерен циркона – **1350±30 млн лет**; интервалу – **600–760 млн лет** отвечает выделяемый им завершающий рифей.

По данным В.И. Козлова [7], радиологический возраст пород каратауской серии колеблется от **938 млн лет** (катавская свита), **853–867 млн лет** (инзерская свита) до **681–791 млн лет** (миньярская свита) (определения K-Ar по глаукониту). Возраст обломочного циркона из основания зильмердакской свиты равен **1070 млн лет**. Это нижний возрастной предел верхнерифейской каратауской серии.

Как видим, датировки докембрийских образований Бечасынской зоны Большого Кавказа соответствуют возрастным значениям каратауской серии Башкирского антиклинория западного склона Южного Урала, вероятнее всего катавской и инзерской свитам.

Сопоставимы между собой и их литологические составы. Следует иметь в виду, что в соответствии с Петрографическим кодексом (ПК-95) на Кавказе утратившие первичный петрологический состав породы относятся к метаморфическим. Потому все стратифицированные подразделения догерцинского возраста здесь переведены в метаморфические комплексы, которые являются основной картируемой единицей.

На Урале составы пород докембрия Башкирского антиклинория приводились в таком виде. Зильмердакская свита сложена аркозовы-

ми и кварцитовидными песчаниками с линзами конгломератов, кварцево-серицито-глинистыми сланцами, аркозовыми и кварцитовидными песчаниками, кварцево-слюдистыми и кварцево-альбито-слюдистыми сланцами. Катавская свита представлена пестроцветными, преимущественно тонкослоистыми известняками и мергелями. Инзерская свита состоит из зеленоватых, розоватых и малиновых алевролитов, песчаников и серицито-глинистых сланцев. Иногда сланцы богаты хлоритом и хлоритизированным биотитом. Миньярская свита сложена преимущественно тонкослоистыми доломитами и известняками, иногда массивными. Породы, особенно тонкослоистые инзерской свиты, обладают повышенной дислоцированностью и плейчатостью. В настоящее же время здесь все чаще оперируют первоначальными петрографическими характеристиками, указывая на их последующие метаморфические преобразования.

Палеозойский разрез Бечасынской зоны хорошо согласуется со стратиграфической колонкой соседнего с Башкирским антиклинорием Зилаирского синклинория Ю. Урала (см. рис. 4).

Зилаирским синклинорием называют обширную структуру на Южном Урале, выполненную мощной (до 3000 м) толщей сланцев и граувакк зилаирской свиты верхнедевонской нижней части нижнекаменноугольного возраста. Лишь на северо-западном крыле и северной центроклинали синклинория обнажаются более древние образования среднего и нижнего девона, силура и ордовика, представленные известняками, глинистыми сланцами и кварцевыми песчаниками субплатформенного типа общей мощностью 1000–2500 м.

Здесь в северной центроклинали этой структуры мы детально изучили разрез палеозойских отложений миогеосинклинального (субплатформенного) типа от докембрия до нижнего карбона включительно [9]. На различных по возрасту толщах рифея и венда, слагающих восточную часть Башкирского антиклинория, с глубоким размывом и резким угловым несогласием залегают отложения среднего-верхнего ордовика. В правом борту

р. Белой, против северной окраины д. Набуллино конгломераты ордовика контактируют с сильно дислоцированными породами ашинской свиты венда. В 1,5 км севернее д. Каги, на правом берегу р. Белой, наблюдается непосредственный контакт спокойно залегающего, хорошо выдержанного пласта конгломератов ордовика со сланцами инзерской свиты

верхнего рифея. Сланцы интенсивно дислоцированы, в них наблюдается мелкая плейчатая складчатость, непосредственно примыкающая к пласту ордовика. Конгломераты ордовика постепенно переходят в кварцитовидные песчаники, нарастающие терригенно-карбонатными слоями нижнего силура (ллан-доверийский ярус), затем мощной толщей слан-

Группа	Подгруппа	Система	Отдел	Серия	Ярус	Свита	Слой	Литология	Мощность, м	Описание пород	
Палеозойская		Девонская	Средний		Живетский		Чу - Чес - лав - ская		135	Известняки строматопоровые с <i>Stringocephalus burtini</i>	
							Афонинская		5	Песчаники кварцевые	
							Бинская		286	Известняки глинистые, с прослоями известково-глинистых сланцев с <i>Styliolina</i> sp. и <i>Tentaculites</i> sp.	
							Каль - цоло - вая		56	Известняки с <i>Conchidiella baschkirica</i>	
							Вязовская		18	Известняки с <i>Athyris pelapayensis</i> и <i>Emanuella subumbona</i>	
							Ваня - щкин - ская		396	Известняки глинистые с гигантскими остракодами <i>Leperditia barbotana</i> и <i>Leperditia moelleri</i>	
							Нижний			300	Известняки рифогенные
							Верхний			200	Доломиты и доломитизированные известняки с <i>Paleofavosites</i> sp. nov., <i>Leperditia elongata</i>
							Нижний	Венлокский		350	Глинистые сланцы с прослоями и линзами известняков, в верхней части <i>Conchidium</i> sp. (ex gr. <i>triangulum</i>), <i>Schellwienella praeumbracula</i> , <i>Lissatrypa</i> ex gr. <i>camelina</i>
							Ллан - довер - ский			50	Доломиты и углисто-глинистые сланцы с граптолитами
							Венда			15	Песчаники кварцевые, конгломераты, доломиты
							Прогерозойская			80	Переслаивание глинистых сланцев с песчаниками кварцевыми

Рис. 4. Стратиграфическая колонка Зилаирского синклинория

цев венлокского яруса. Верхняя часть силура, нижний и средний девон представлены хорошо обнаженными, преимущественно карбонатными породами с богатой руководящей фауной. На левом берегу р. Кутуйки, в 8,5 км севернее с. Узьян, тот же пласт конгломерата лежит на слюдяных сланцах зигазино-комаровской свиты верхнего рифея. Весьма четкое угловое и азимутальное несогласие между ордовикскими и подстилающими породами можно наблюдать в верхнем широтном течении р. Белой, на крыльях крупной Курыгасской антиклинали допалеозойского возраста, где пласты ордовика перекрывают ожелезненные глинистые сланцы и алевролиты юшинской свиты среднего рифея либо кварциты зигальгинской свиты.

Как видим, вполне удовлетворительная аналогия наблюдается в стратиграфических разрезах и палеозоя Бечасынской зоны Северного Кавказа и Зилаирского синклинория Южного Урала. Такая же общность свойственна и

стилю тектоники, особенностям пластинчатонадвиговой структурной геологии, индивидуальности разрывно-пликативной дислоцированности отдельных аллохтонных единиц.

В тектоническом строении Бечасынской зоны усматривали меридиональную зональность и выделяли три поперечных участка. Западный – Лабинское поднятие – сложен толщами среднего и нижнего палеозоя, глубоко метаморфизованными в южной части. Средний – Кубано-Зеленчукский прогиб – выполнен дислоцированными толщами среднепалеозойских метаморфизованных образований, несогласно перекрытых мощным комплексом верхнепалеозойских моласс (C₂-P). Восточный – Малкинское поперечное поднятие – состоит из нижнепалеозойских кристаллических сланцев. Оно разделено на две части Хасаутским прогибом, выполненным слабо метаморфизованным силуром. К этому прогибу приурочен крупный Малкинский массив гипербазитов.

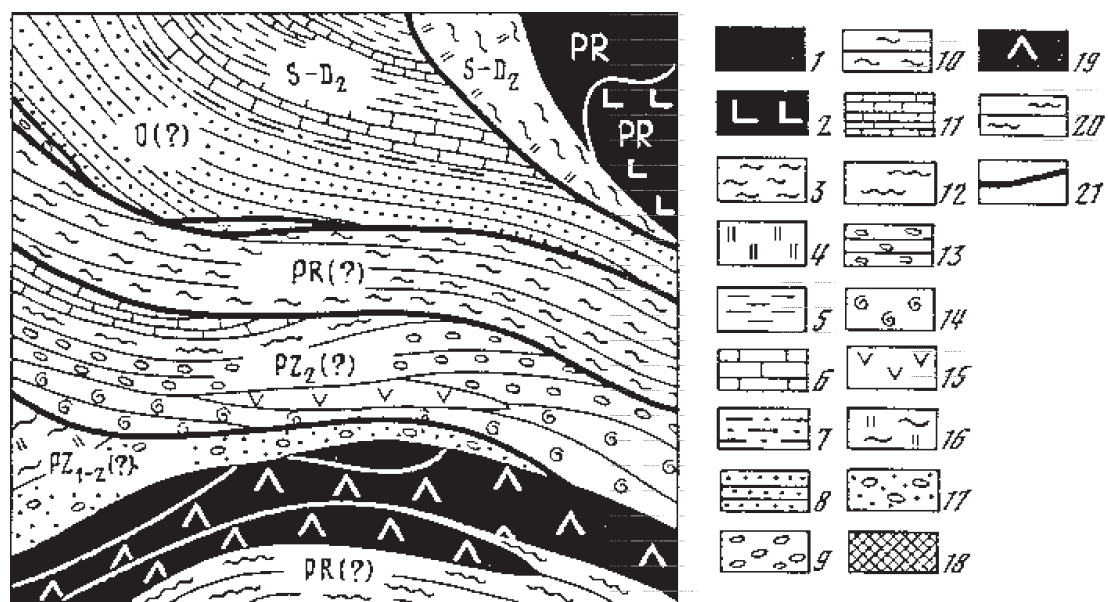


Рис. 5. Тектоническая схема Бечасынской зоны [10]:

Герцинские тектонические покровы – Лахранский: 1 – гипербазиты, 2 – габброиды (амфиболиты?), 3 – филлиты, 4 – кварциты (фтаниты); Урлеишский: 5 – известковистые филлиты, 6 – известняки, 7 – алевролиты, 8 – песчаники, 9 – конгломераты, 10 – флишоидные вулканогенноосадочные отложения; Хасаутский: 11 – известняки, 12 – черные и розовые филлиты, 13 – «туфоконгломераты», 14 – туфы (порфириды), 15 – силлы эпидиабазов; Верхнекубанский параавтохтон (верхнекубанская «свита»): 16 – толща кварцитов и филлитов, 17 – толща песчаников с галькой плагиогранитов (байкальская моласса); Бечасынский метаморфический комплекс: 18 – гипербазиты, 19 – метабазиты, 20 – метаморфизованные туфоосадочные отложения, 21 – надвиги

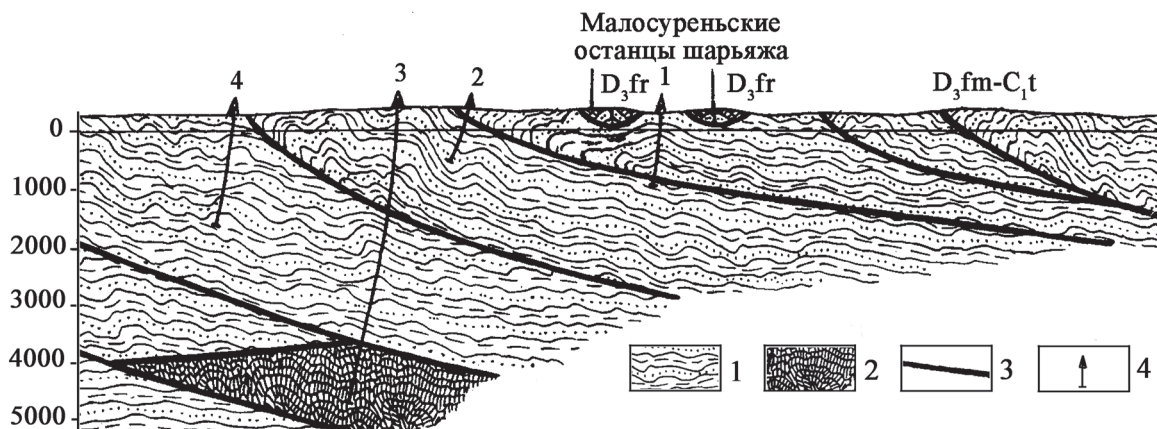


Рис. 6. Геологический разрез через восточную часть Зилаирского синклиория (по М.А. Камалетдинову [11], с уточнением возраста кремней по В.Н. Пучкову [12]):

1 – фаменский ярус верхнего девона-нижнего карбона, зилаирская серия (Мурадымовская пластина), аргиллиты и граувакковые песчаники; 2 – глинистые и кремнистые сланцы франского яруса верхнего девона; 3 – надвиги; 4 – пробуренные скважины

Проблемность при расшифровке внутренней структуры относимых к докембрию метаморфизованных, преимущественно лишенных органических остатков толщ Бечасынской зоны Г.И. Баранов [10] решает с мобилистских позиций путем выделения серии надвиговых чешуй (см. рис. 5).

О пластинчато-надвиговом стиле тектоники этой зоны можно судить по его схеме, где он выделяет несколько герцинских тектонических покровов. Это: Лахранский, Урлешский и Хасаутский аллохтоны, Верхнекубанский параавтохтон и Бечасынский метаморфический комплекс. Тектонические взаимоотношения их, литологическое и структурное наполнение отражено на данном рисунке, и не требуют специального разъяснения.

Можно лишь констатировать аналогию со строением Зилаирского синклиория, также

имеющую пластинчато-надвиговое строение. На рис. 6 показан стиль тектоники восточного крыла данного синклиория в его центре. Бурением глубоких скважин установлено, что эта структура надвинута с востока на Предуральский краевой прогиб по относительно пологой поверхности и состоит из ряда крупных тектонических пластин, каждая из которых перемещена с востока на запад [11]. Это: Суреньская, Суюшевская, Уваринская, Икская и Мурадымовская пластины.

Сложное пластинчато-надвиговое строение Башкирского антиклинория отражено на рис. 7. Здесь выделяются пластины докембрия: Нугушская (3), Алатауская (4), Зильмердакская (5), Юрматинская (6), Зюраткульская (7).

Такое строение антиклинория подтверждено геофизикой, в частности, Проектом Урсейс, являющимся частью международной научной программы EUROPPROBE. Статьи В.Н. Пучкова, А.Н. Светлаковой, В.И. Разуваева [13], В.Б. Соколова [14] и др.

Общей особенностью Бечасынской зоны и Зилаирского синклиория является также присутствие в них разноразмерных гипербазитовых массивов. В первом – это мелкие тела, которые отмечаются на Кубани (Ху-

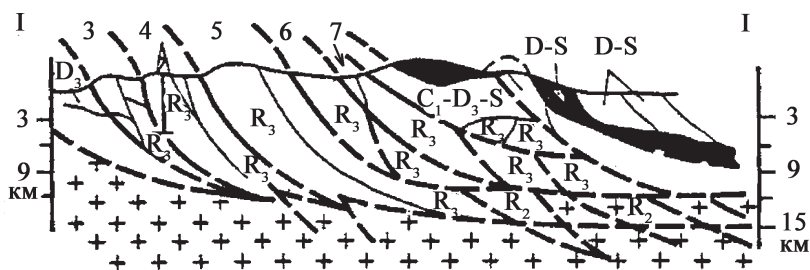


Рис. 7. Схематичный структурный профиль Башкирского антиклинория [8]:

Условные обозначения см. рис. 3

десские и Кубанские), локализованные среди палеозойских отложений. По данным геофизики и бурения они имеют тектонические контакты с окружающими и подстилающими породами. Наиболее крупным является *Малкинский* гипербазитовый массив, расположенный в долине р. Малка. Площадь выходов его достигает 45 км². Он сложен в основном серпентинизированными гарцбургитами. Главные минералы – антигорит и бастит развиваются за счет оливина и ромбического пироксена. По геофизическим данным, этот массив представляет собой бескорневое тело небольшой мощности. В зоне контакта следы горячего воздействия на окружающие породы отсутствуют, но развиты милониты. Между серпентинитами Малкинского массива и урлешской свитой песчаников присутствуют выходы силура в виде тектонических блоков по притокам р. Малки – ручьям Уллу-Лахран и Чегет-Лахран (рис. 8). Здесь же, на левом склоне долины ручья Чегет-Лахран А.П. Герасимовым еще в 1918 г. была обнаружена глыба среднекембрийских известняков с трилобитами, аналогичная одновозрастным рифогенным известнякам горы Бикташ и «Шапка Мономаха» Сакмарского аллохтона на юге Зилаирского синклиория. Форма Малкинского массива остается не совсем ясной, так как большая часть его перекрыта отложениями юры [15]. По сведениям Б.Г. Вобликова и др. [16] это изометричное тело крупных размеров, вскрытое скважинами на глубине 180 м.

Структурное положение Малкинского массива совместно со сланцами силура и известняками девона, а также с кембрийскими глыбами известняка аналогично гипербазитовым аллохтонам Зилаирского синклиория Южного Урала, о чем мы неоднократно писали.

Общими для геологии палеозоя Бечасынской зоны Большого Кавказа, Зилаирского синклиория и Башкирского антиклиория Южного Урала являются следующие черты.

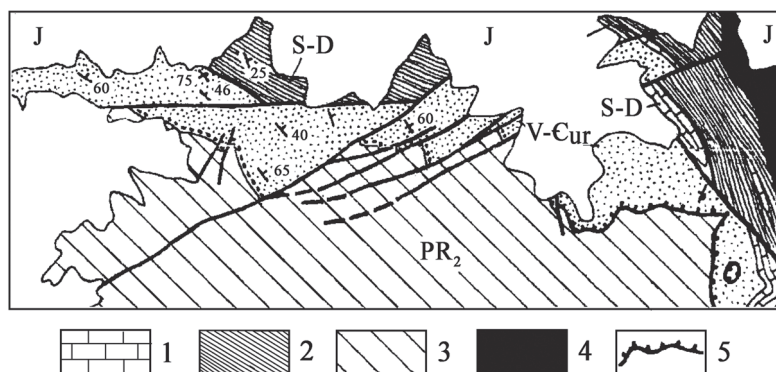


Рис. 8. Характер строения тектонического контакта Малкинского массива с урлешской свитой и отложениями силура и нижнего девона в долинах рек Хасаута и Малки [15]:

1 – известняки силура и нижнего девона; 2 – сланцы силура и нижнего девона; 3 – породы докембрия; 4 – гипербазиты нижнего девона Малкинского массива; 5 – надвиг

Миогеосинклинальный тип разреза толщ как докембрия, так и палеозоя. Невысокая степень метаморфизма. Структурное совмещение разнофациальных типов силура, образовавшихся в различной палеотектонической обстановке и отличающихся интенсивностью смятия с присутствием изоклинальной складчатости. Тектоническая зональность меридиональной направленности. Пластинчато-надвиговый стиль тектоники. Множество горизонтальных срывов и надвигов. Аллохтонное залегание гипербазитовых массивов и тел, сопровождающихся глыбовыми зонами.

Итак, геология Бечасынской зоны вполне сопоставима с Зилаирским синклиорием и Башкирским антиклиорием Южного Урала, что может свидетельствовать об общности истории их геологического развития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дотдугев С.И. Проблемы альпийской тектоники Большого Кавказа // Геология и полез. иск. Большого Кавказа. М.: Наука, 1987. С. 51.
2. Хаин В.Е., Попков В.И., Чехович П.А. Важнейшие геоструктуры Черноморско-Каспийского региона // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2006. С. 105–112.
3. Милановский Е.Е. Геология России и ближнего зарубежья (Северной Евразии). М.: Изд-во МГУ, 1996. 448 с.

4. Северо-Кавказская региональная Межведомственная стратиграфическая комиссия. М., 2010. С. 25.
5. Хаин Е.В. Офиолиты и герцинская покровная структура Передового хребта Северного Кавказа. М.: Наука, 1984.
6. Пучков В.Н., Краснобаев А.А., Козлов В.И., Сергеева Н.Д. Новые определения изотопного возраста вулканических излияний в типовом разрезе рифея и венда Южного Урала: следствия для стратиграфии // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: мат-лы Межрегион. конф. Уфа, 2012. С. 52–55.
7. Козлов В.И. Верхний рифей и венд Южного Урала. М.: Наука, 1982. 128 с.
8. Камалетдинов М.А., Казанцев Ю.В., Казанцева Т.Т. Шарьяжные и надвиговые структуры фундаментов платформ. М.: Наука, 1987. 184 с.
9. Казанцева Т.Т. Аллохтонные структуры и формирование земной коры Урала. М.: Наука, 1987. 160 с.
10. Баранов Г.И. Проблемы геологического строения досреднепалеозойского основания Большого Кавказа // Геология и полез. иск. Большого Кавказа. М.: Наука, 1987. С. 106–111.
11. Камалетдинов М.А. Покровные структуры Урала. М.: Наука, 1974. 129 с.
12. Пучков В.Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.
13. Пучков В.Н., Светлакова А.Н., Разуваев В.И. Геологическая интерпретация сейсмического профиля Уралсейс (Западный домен) // Глубинное строение и геодинамика Южного Урала (проект Уралсейс). Тверь: ГЕРС, 2001. С. 148–154.
14. Соколов В.Б. Геологическое строение земной коры по профилю Уралсейс // Глубинное строение и геодинамика Южного Урала (проект Уралсейс). Тверь: ГЕРС, 2001. С. 204–208.
15. Потапенко Ю.Я. Геология Карачаево-Черкессии. Карачаевск, 2004. 154 с.
16. Вобликов Б.Г. Лопатин А.Ф., Филиппович П.А., Сапельченко Р.В. Тектоника палеозойского комплекса Кавказско-Герцинского антиклинория Северного Кавказа и сопредельных территорий // Сб. науч. тр. СевКавГТУ. Серия «Естественно-научная». 2008. № 4. С. 128–133.

TO COMPARATIVE ANALYSIS OF THE STRUCTURAL GEOLOGY OF THE SOUTHERN URAL AND CAUCASUS IN PALEOZOIC

© Т.Т. Kazantseva

According to the type of Precambrian and Paleozoic successions, tectonics metamorphism, style and peculiarities, and the presence of allochthon ophiolites, geology of Bechasynsk zone of Caucasus possesses a resemblance to Zilair synclinorium and Bashkir anticlinorium of the Southern Ural. This observation testifies in the common history of their geological development.

Key words: metamorphism, ophiolites, allochthon, geochronology, periodization, formation.

УДК 551.49

ГЕЛИЕВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ГИДРОГЕОЭКОЛОГИИ

© Р.Ф. Абдрахманов, В.Г. Попов

На базе многолетних гидрогеоэкологических исследований освещена геохимическая трансформация пресных подземных вод в нефтедобывающих и горнодобывающих районах Южного Урала и Предуралья. Показано, что гелиевый метод позволяет дифференцировать источники загрязнения на поверхностные и глубинные и выявлять пути миграции загрязняющих компонентов зоны пресных вод.

Ключевые слова: гелиевые исследования, гидрогеохимическая трансформация, гидрогеоэкология, охрана пресных подземных вод.

Районы разработки нефтяных и горнорудных месторождений являются одними из наименее благополучных в геоэкологическом отношении. Процессы техногенеза здесь приобрели региональный характер и ведущее значение в формировании подземной гидросферы. Они вызвали коренные нарушения природных термодинамического и гидрогеохимического равновесий не только в глубокозалегающих комплексах, но и в верхних водоносных горизонтах хозяйственно-питьевого назначения. В статье рассматривается геоэкологическое значение гелиевых исследований главным образом для нефтедобывающих районов. Степень и масштабы техногенной преобразованности подземной гидросферы определяются геолого-тектоническими и гидрогеологическими условиями конкретного месторождения, временем, способом его разработки и другими факторами.

Наиболее велики они на разрабатываемых «старых» нефтяных месторождениях, расположенных в пределах древних (эпикарельских) платформ и эксплуатирующихся свыше 40–50 лет. Они уже давно прошли депрессионный этап разработки и в настоящее время обладают репрессивным гидрогеодинамическим режимом, сформировавшимся в результате использования методов внутри- и законтурного нагнетания различных газовой-

жидких флюидов в продуктивные пласты для повышения их нефтеотдачи.

Охрана подземных вод от загрязнения является одной из наиболее важных задач нефтепромысловой гидрогеологии. Для ее решения необходим комплексный анализ системы «вода–порода–газ–органическое вещество» с использованием не только традиционных геолого-гидрогеологических методов, но и новых теоретико-методических подходов к изучению процессов миграции газовой-жидких флюидов, выявлению пространственно-временных закономерностей формирования и трансформации природно-техногенных гидрогеохимических полей.

Применение гелиевого метода для решения вопросов охраны пресных подземных вод в районах разработки нефтяных месторождений основано на следующих положениях. Месторождения углеводородов в осадочных бассейнах приурочены к гидродинамическим зонам весьма затрудненного водообмена и застойного режима (глубина >1,0–1,5 км). Пространственно и генетически связанные с ними хлоридные рассолы с минерализацией >200 г/л на древних (эпикарельских) платформах (Восточно-Европейской, Восточно-Сибирской и др.) и 20...100 г/л на молодых (эпигерцинских) плитах (Западно-Сибирской, Скифской и др.) обладают вы-

сокой гелиеиностью (до 3...5 мл He /л) при низкой величине изотопно-гелиевого отношения ($^3He/^4He$ $n \times 10^{-8}$), свидетельствующей о коровой природе флюидов.

Проникновение нефтяных рассолов в горизонты пресных вод и засоление последних происходит как через зону аэрации (т.е. сверху) в результате различных технических причин (порывы водоводов, нефтепроводов, сброс нефтепромысловых вод в пруды-накопители и пр.), так и непосредственно из глубоководных комплексов путем восходящих перетоков по стволам и затрубным пространствам скважин. Пути разгрузки глубинных вод могут служить также гидрогеологические «окна» литолого-фациального и тектонического происхождения.

Однако в случае проникновения попутных рассолов сверху образуются загрязненные подземные воды с фоновыми концентрациями He ($\sim 5 \times 10^{-5}$ мл/л), равновесными атмосферной. Это связано с тем, что при отделении нефти от изначально гелиеиного рассола почти весь He на установках поддержания пластовых напоров выводится из раствора в результате дегазации. В то же время в газогидрогеохимических аномалиях в горизонтах пресных вод, связанных с восходящими перетоками обогащенных He рассолов из нефтеносных горизонтов по искусственным или естественным каналам миграции, содержание He достигает $n \times 10^{-2}$ мл/л. Ионно-солевой состав вод в обоих случаях идентичен, что затрудняет диагностику источников поступления в них загрязняющих веществ.

Эти и другие особенности распределения He в подземных водах [1] служат физико-химической основой использования He -метода для дифференциации источников засоления на поверхностные и глубинные и выявления путей проникновения нефтяных рассолов в горизонты пресных вод.

Разработка и апробация He -метода в нефтепромысловой гидрогеоэкологии выполнена авторами на нефтяных месторождениях Волго-Уральского НГБ, находящихся в различных геолого-структурных условиях: в пределах Татарского свода (Шкаповское, Ромашкин-

ское, Туймазинское и др.), с одной стороны, Верхне-Камской и Бирской депрессий (Арлано-Дюртюлинская группа) – с другой. Натурные гидрогеохимические исследования с разной степенью детальности велись с 1971 по 2011 гг. Столь длительный цикл позволил определить направленность процессов техногенного воздействия на подземные воды в пространстве и во времени и обосновать мероприятия по их охране.

Наиболее крупные месторождения нефти сводового типа приурочены к терригенным породам D_2 на глубине 1600–1800 м, депрессионного – к тем же породам C_1 (глубина 1100–1300 м). Сопутствующие им азотно-метановые $Cl-Ca-Na$ рассолы имеют некоторые геохимические отличия. Общей чертой их является высокая минерализация (M 250–300 г/л) и метаморфизация (rNa/rCl 0,5...0,7), кислая реакция среды (pH 5...7), резко отрицательные значения Eh (–300...–350 мВ), обогащенность Br до 2,2 г/л (Cl/Br 70...200), K (до 2,4 г/л), I (до 30 мг/л), Sr (до 880 мг/л), Li (до 14 мг/л) и другими микроэлементами.

Пресные воды локализованы в верхней гидродинамической зоне мощностью 10–250 м, приуроченной к верхнепермским и неогеново-четвертичным отложениям. До разработки месторождений они были HCO_3 - $Mg-Ca$ с M 0,4...0,6 г/л, pH 6,7...8,5, Eh +100...+500 мВ.

Изменение гидрогеохимических условий и загрязнение пресных вод началось с первых же лет разработки нефтяных месторождений. В дальнейшем оно усугубилось в связи с внедрением в нефтепромысловую практику методов увеличения нефтеотдачи: внутри- и контурной закачки поверхностных и нефтепромысловых вод, ПАВ и других способов воздействия на пласты. Это привело к росту пластовых давлений (на 1–4 МПа и более) и вертикальных градиентов фильтрации, интенсификации перетоков между водоносными комплексами, вплоть до земной поверхности.

На нефтяных месторождениях Татарского свода, в рельефе, соответствующем Бугульминско-Белебеевской возвышенности, в результате процессов смешения пресных вод с нефтяными рассолами образовались при-

родно-техногенные растворы HCO_3 - Cl - Ca - Na , Cl - Na , SO_4 - Cl - Ca - Na состава, геохимически и генетически чуждые водовмещающим пермским породам (P_2u , P_2kz). M вод возросла до 5...10, иногда 70...85 г/л, в солевом составе появились несвойственные им $CaCl_2$ и $MgCl_2$. Содержание Cl – одного из главных ингредиентов, регламентирующих качество питьевых вод, – достигло 53 г/л. Резко снизились величины rNa/rCl (20...0,5), Cl/Br (1000...75), Eh (+500...–340 мВ), pH (8,5...6,1). На 1–2 порядка возросли концентрации микроэлементов. Уменьшилось содержание O_2 (10,0...0,1 мг/л), среди газов появились H_2S и CH_4 , а в водах – нефтепродукты (до 4,5 мг/л).

Таким образом, на месте пресных вод сформировалась мощная (до 200–250 м) зона соленых вод, площадь которой на отдельных месторождениях достигла 300–500 км². Конвективными потоками загрязняющие вещества были вынесены за пределы нефтяных месторождений. Гидрогеохимический мониторинг, ведущийся на протяжении 40 лет, свидетельствует о росте M подземных вод в течение первых 15–20 лет, а затем о тенденции снижения M при значительных колебаниях ее в отдельные годы. Последнее связано с условиями атмосферного питания подземных вод: при усилении его происходит увеличение дебита источников, разубоживание соленой воды пресной и снижение M , а при ослаблении, напротив, – уменьшение дебита и рост M воды.

Процесс смешения Cl - Ca - Na пластовых рассолов девона с пресными HCO_3 - Mg - Ca водами верхнепермских отложений соответствует линейной зависимости А.Н. Огильви. То есть существенного вывода вещества из раствора и, напротив, дополнительного перехода в него солей из твердой фазы не происходит [2].

Концентрация He в засоленных подземных водах Татарского свода в преобладающем большинстве случаев фоновая – (5...10)×10⁻⁵ мл/л. He индифферентен к геохимическим свойствам вмещающей его водной среды, что позволяет заключить, что поступление рассолов в горизонты пресных вод происходит сверху

(т.е. через зону аэрации) из прудов-накопителей нефтепромысловых стоков, прискважинных площадок и других объектов на поверхности земли, а также из негерметичных водоводов, нефтепроводов и пр.

На участках же миграции гелиеносных рассолов непосредственно из глубоких комплексов палеозоя по стволам, затрубным пространствам и корродированным обсадным колоннам скважин, в водоносных горизонтах зоны интенсивной циркуляции формируются контрастные аномалии He с интенсивностью 2×10⁻⁴...1,5×10⁻² мл/л. Однако количество их на месторождениях Татарского свода составляет всего около 5% общего числа опробованных водопунктов. Геохимической спецификой этих вод служат низкие значения Eh (до –235 мВ) и нередко наличие H_2S (от десятых долей до 112 мг/л).

Совершенно иная гидрогеологическая ситуация создалась на нефтяных месторождениях Верхне-Камской и Бирской впадин, унаследованных долинами рек Белой и Камы, которые являются областью дренажа рассолоносных комплексов подкунгурского палеозоя. Восходящая разгрузка рассолов происходит как естественным путем через литолого-фациальные «окна» в кунгурских гипсах, так и по стволам нефтедобывающих, нефтеразведочных и др. скважин с дефектами обсадных колонн. Не исключено, что причастны к этому и тектонические нарушения [3]. Количественно оценить соотношения природной и техногенной составляющих не представляется возможным. Как бы то ни было, в уфимских отложениях на глубине 30–180 м образуются SO_4 - Cl - и Cl - Ca - Na рассолы с M до 110 г/л, по своему геохимическому облику близкие к рассолам нефтеносной толщи карбона (rNa/rCl 0,6...0,8, Br до 360, I до 25 мг/л, Eh –120...–360 мВ). Генезис этих вод связан с процессами смешения HCO_3 - и SO_4 - Ca вод собственно уфимских отложений с рассолами Cl - Ca -типа карбона, которые, также как и на Татарском своде, протекают согласно линейной зависимости (см. рис. 1). Отклонение от корреляционных прямых точек Na^+ и Ca^{2+} обусловлено катионным обменом в системе «рассол–терригенные породы».

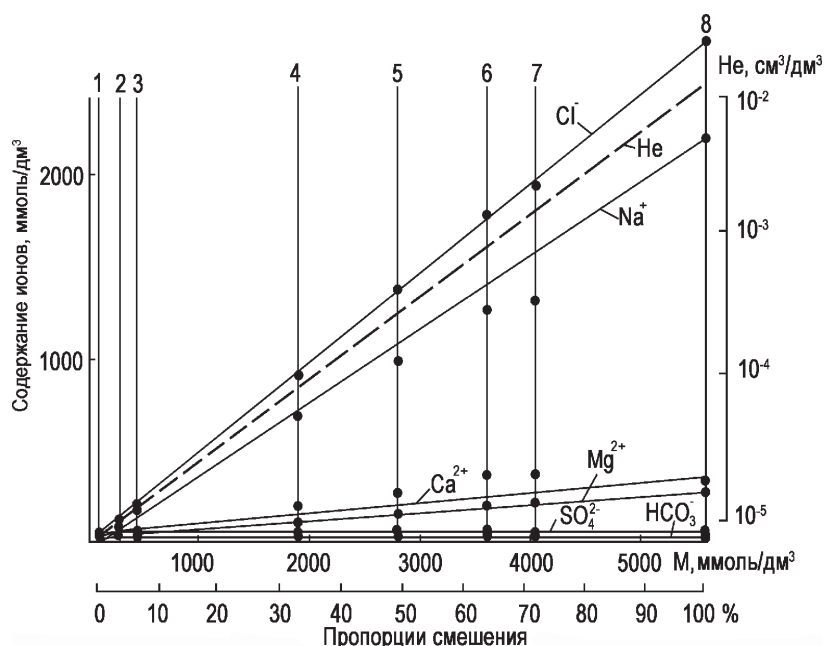


Рис. 1. График смешения сульфатных кальциевых вод и хлоридных кальциево-натриевых рассолов в верхнепермских отложениях под долиной р. Белой

Глубинный источник засоления вод подтверждается и результатами определения в них *He*. Концентрация *He* колеблется от $n \times 10^{-4}$ до $n \times 10^{-2}$ мл/л, что на 1–3 порядка выше фоновых значений. Установлена тесная связь между *He* и *Cl* ($r > 0,9$), указывающая на совместную миграцию с глубины *He* и компонентов ионно-солевого состава рассолов в виде единого газовой-жидкого флюида.

Разгрузка обогащенных *He* рассолов отражается и на гидрогеохимическом состоянии аллювиального горизонта, где в результате процессов вторичного смешения формируются *Cl-HCO₃-Na-Ca* воды с *M* до 1,9 г/л и содержанием *He* до $1,6 \times 10^{-4}$ мл/л. Различия в степени гелиеносности и величине *M* вод четвертичного аллювия и верхней перми обусловлены емкостными параметрами этих гидростратиграфических подразделений и особенностями процесса смешения с глубинными рассолами. Если в аллювиальном горизонте доля рассолов не превышает 5–10%, то в пермском комплексе она достигает 70–80%.

Важно подчеркнуть сильную уязвимость пресных подземных вод нефтяных месторождений к загрязнению. Высокая миграционная способность хлоридов, отсутствие выдержан-

ных водоупоров в верхнепермском комплексе, широкое развитие процессов вертикальной фильтрации и плотностной конвекции минерализованных вод через слабопроницаемые слои способствуют тому, что зона пресных вод оказывается засоленной на всю мощность (до 150–250 м) в течение нескольких лет со времени поступления в них загрязняющих веществ.

Однако, как показали данные натурных наблюдений и гидродинамических расчетов, даже при ликвидации источника поступления хлоридов в водоносные горизонты время самоочищения их составляет десятки и даже сотни лет [4].

Это связано с тем, что для полного вывода загрязненных вод из горизонта необходимо несколько циклов полного водообмена. А продолжительность только одного цикла для верхнепермских карбонатно-терригенных пород при расчете по «поршневой» модели (без учета сорбции) изменяется от 20–30 до 100–150 лет.

В этом отношении показателен следующий пример. На Шкаповском нефтяном месторождении в долине р. Базлык в 1960–1961 гг. был сооружен пруд-отстойник нефтепромысловых вод, заложенный в известняках P_2kz_2 и перекрывающих их четвертичных глинах и суглинках. Сброс в него *Cl-Ca-Na* рассолов с *M* 270 г/л осуществлялся в течение 5 лет. При сооружении этой емкости предполагалось, что глинистый экран явится надежной изоляцией и фильтрация через него будет незначительной. Однако уже в первый год произошло засоление источников в с. Базлык, расположенном в 2 км ниже пруда. *M* вод возросла до 3...12 г/л и они стали непригодны для питьевого водоснабжения. Но содержание *He* в них не изменилось и осталось равновесным атмосферному, что указывает на отсутствие глубинного источника приноса вещества в пресные воды.

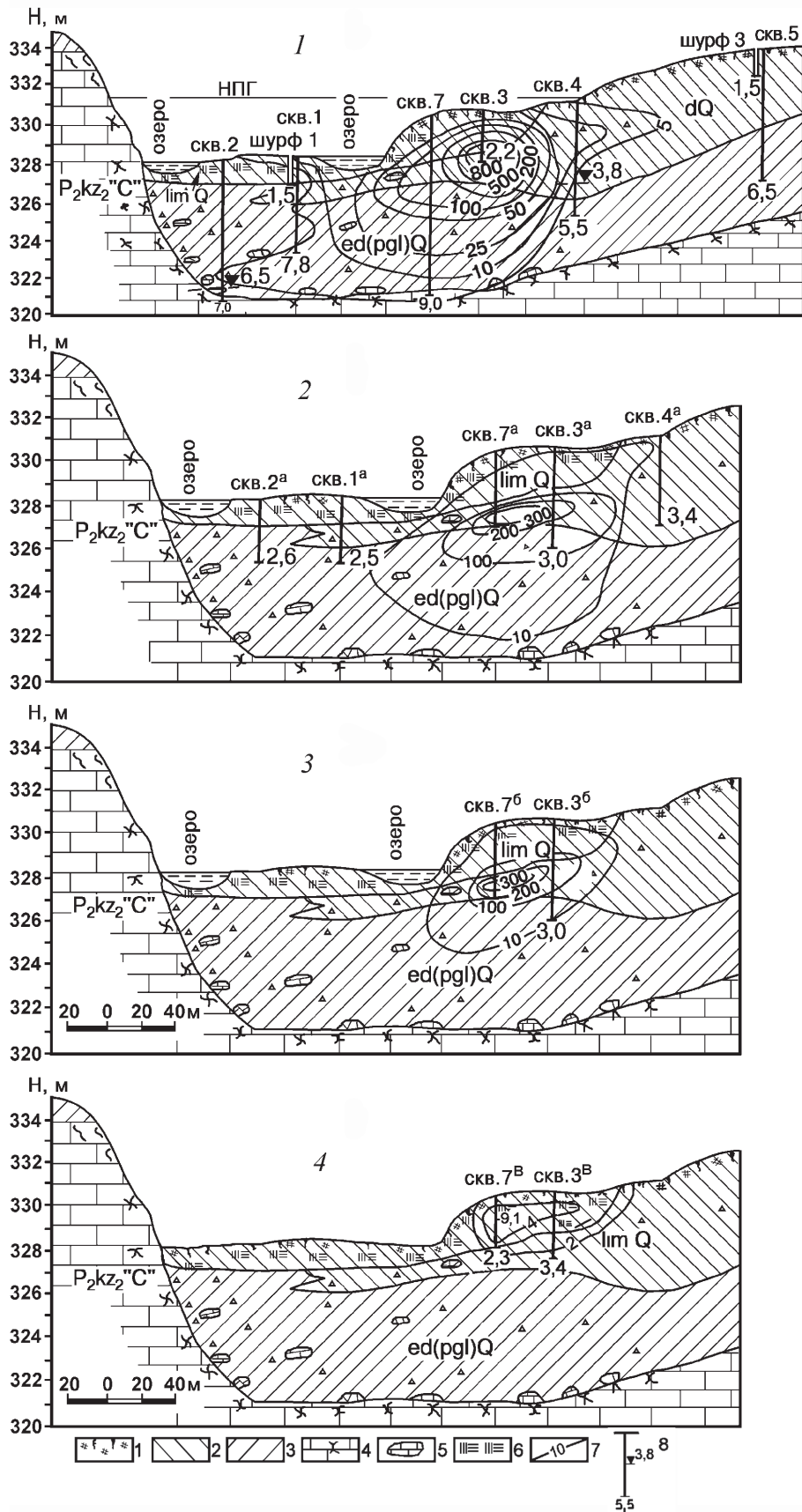


Рис. 2. Содержание Cl -иона в породах основания пруда-накопителя нефтепромысловых сточных вод в долине р. Базлык: 1 – 6 – породы: 1 – почва; 2 – глина; 3 – суглинок; 4 – известняк; 5 – обломки пород; 6 – заторфованные почвогрунты; 7 – изолиния содержания Cl -иона ($mg/100g$); 8 – скважина: внизу – глубина (м), выше – уровень вод (м)

Сброс рассолов в пруд был прекращен и начался его промыв талыми и дождевыми водами. Одно время в него по коллектору поступала и вода р. Демы. Тем не менее, через 5 лет (1969 г.) количество солей в глинистых породах под дном пруда оказалось очень высоким – 2000...2500, в т.ч. Cl^- 1200...1500 мг/100 г (рис. 2). На склонах пруда в породах, не подверженных засолению, оно составило 40...70, Cl^- 1,8...3,6 мг/100 г. Повторное изучение пород основания было выполнено в 1984, 1991, 1997 и 2011 гг. (рис. 2, 1, 2, 3, 4 соответственно). Динамика изменения концентрации Cl^- в эти годы следующая: 200...870, 100...380, 50...300 и 2...9 мг/100 г.

Таким образом, восстановление в породах геохимических условий, близких природным, произошло только спустя 40–50 лет после прекращения поступления рассолов в пруд-отстойник. За этот период сильно снизилась и M подземных вод в с. Базлык (до 1,2...1,6 г/л) за счет Cl^- , Na^+ и Ca^{2+} . Однако M вод еще не достигла своего первоначального уровня (0,4...0,6 г/л). При этом важно подчеркнуть, что содержание нефтепродуктов в породах основания пруда не претерпело сколько-нибудь существенного снижения.

Понятия «активный водообмен», «свободный водообмен», «зона интенсивной циркуляции» и др. – суть теоретические категории классической (линейной) гидрогеодинамики, относящиеся к верхним горизонтам литосферы, находящимся в сфере воздействия современных физико-географических факторов. Но с позиции практической деятельнос-

ти человека, для которого пресные подземные воды являются жизненно важным продуктом, геологическая среда, вмещающая их, предстает как достаточно консервативный субстрат, долгое время хранящий память о нанесенном ему геохимическом ущербе. Ведь загрязняющие вещества, единожды попав в водоносный горизонт, могут оставаться в нем очень долгое время, на протяжении жизни нескольких поколений. Поэтому главное в проблеме охраны пресных вод районов нефтяных месторождений – это, в первую очередь, предупреждение попадания нефтепромысловых рассолов на поверхность земли и в водоносные горизонты. Эта цель может быть достигнута только в результате внедрения комплекса мероприятий по разведке и разработке месторождений, обустройству нефтепромыслов и пр. на базе современных представлений о строении и функционировании подземной гидросферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов В.Г., Егоров Н.Н. Гелиевые исследования в гидрогеологии. М.: Наука, 1990. 168 с.
2. Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Исследование процессов смешения подземных вод в природных и техногенно нарушенных условиях // Водные ресурсы. 1997. Т. 24, № 6. С. 655–652.
3. Юсупов Б.М., Яруллин К.С., Ишерская М.В. Структура и нефтеносность стратиграфических комплексов Западной Башкирии. М.: Наука, 1974. 163 с.
4. Абдрахманов Р.Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана. Уфа: Информреклама, 2005. 344 с.

HELIUM RESEARCH IN HYDROGEOECOLOGY

© R.F. Abdrakhmanov, V.G. Popov

Geochemical transformation of fresh water in oil and mining areas of the Southern Urals and the Ural region is highlighted on the basis of long-term hydrogeoecological research. It is shown that the helium method allows to differentiate surface and deep sources of pollution as well as to identify ways of polluting components migration in fresh water zones.

Key words: helium research, hydrogeochemical transformation, hydrogeoecology, protection of fresh groundwater.

**«ДАЛЬНЕВОСТОЧНАЯ ТЮРКО-ТАТАРСКАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ»
И ОТРАЖЕНИЕ ЕЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ДОКУМЕНТАХ
ВОСТОЧНОГО ОТДЕЛА ОГПУ (1922–1923 гг.)**

© Ю.Н. Гусева

Статья посвящена анализу архивных, ранее не опубликованных материалов ВООГПУ, в которых нашли свое отражение секретные данные о деятельности и настроениях тюрко-татарской диаспоры в Манчжурии, Китае и Японии в постреволюционные годы. Автор пытается характеризовать тенденции во взаимоотношениях советской власти и ряда российских тюркистов, которые, находясь в зависимости от советской «восточной» политики, оказывали влияние не только на формирование внешне- и внутривосточного климата на Дальнем Востоке и Восточной Азии, но и государственной политики в отношении мусульман «внутренней» России.

Ключевые слова: тюркизм, тюрко-татарская диаспора, Манчжурия, Китай, Япония, Восточный отдел ОГПУ.

Современные историки-исследователи национального движения «тюрко-татар»¹, судеб лидеров российского тюркизма в XX в. с необходимостью обращают свой взгляд на земли европейских держав (Германия, Франция) и стран Восточной Азии (Манчжурия, Китай, Япония), где после 1917 г. разворачивались драматические и неоднозначные события, оказавшие самое непосредственное влияние на судьбы тюркских народов как внутри Советской России, так и за ее пределами. Научная общественность уделяет значительное внимание татарским и башкирским пассионариям (Г. Исхаки, М. Курбангалеев, Р. Ибрагимов и др.), которые являлись национальными лидерами или видели себя в этом образе. Публикуются отдельные документы и немно-

гочисленные исследования, в которых содержатся материалы о том, как российские тюркисты пытались различными путями получить поддержку общественности и политической элиты стран, в которых проживали выходцы Поволжско-Уральского региона [2–7]. При этом основная масса исследований затрагивает 1930-е гг. как наиболее доступные с источниковой точки зрения.

В данной статье автор пытается наметить общие контуры взаимодействия, восприятия мусульманской эмиграции Манчжурии, Китая и Японии советскими спецслужбами в лице Восточного отдела ОГПУ с момента его становления в 1922 г. Известно, что этот властный орган фактически задавал тон внутренней (а зачастую и внешней) политике в отно-

¹ «Тюрко-татары», «тюрко-татарская эмиграция» – термин, отражающий самоидентификацию по языку, культуре, характерную для подавляющего большинства диаспоры мусульманских тюркоязычных народов, выехавших за пределы Советской Республики в годы Гражданской войны, Первой и Второй мировых войн. Мы склонны согласиться с мнением Л. Усмановой, Л.Р. Садыковой, которые утверждают, что в равной степени ее можно именовать «тюрко-мусульманской», «татаро-башкирской» [1, с. 81]. В нашем исследовании применение термина «тюрко-татары» также продиктовано «источником»: в документах ВООГПУ эмигранты-татары, башкиры Поволжья, Приуралья, составлявшие ядро дальневосточной общины мусульман, именовались именно так.

шении «российского» ислама, а также вносил существенные коррективы во внешнеполитический курс Советского государства в «восточном вопросе» [8, с. 12–13]. Уникальность анализируемых документов состоит в том, что они дают представление о годах существования тюрко-татарской общины в Китае и Японии в период формального окончания Гражданской войны на Дальнем Востоке, о деятельности ее наиболее «знаковых» фигур, то есть в значительной степени дают возможность заполнить информационную «лауну», существующую в настоящей историографии и истории национального движения тюркских народов в XX в.

Кроме того, материал дает уникальные основания рассуждать о подходах, методах и идейно-мировоззренческих основаниях советской политики по «мусульманскому вопросу» в наиболее сложный и неоднозначный период: период выработки внешне- и внутривнутриполитических ориентиров. К слову, в настоящей историографии фактически только начинают изучаться сюжеты «мусульманской» дипломатии в 1920-е гг. [8–10], и анализируемые источники могут «пролить свет» на отдельные ее моменты, характерные для дальневосточного и восточно-азиатского региона.

В задачу статьи не входит подробный анализ событий, предшествовавших оседанию татаро-башкирской диаспоры на территории современного Китая и Японии. Следует лишь упомянуть, что ее формирование было связано с наследием русско-японской, Первой мировой и Гражданских войн [2–3]. В роли переселенцев, как правило, выступали средние и мелкие торговцы, духовенство, а также военные.

К 1922 г. были вполне оформлены общины в Манчжурии и Китае: наиболее крупными были махалля в Харбине, Хайларе и Мукдене. По некоторым данным, активные состоятельные татарские буржуа из этих городов в 1922–1923 гг. стремились переселиться в Гер-

манию и США. По неуточненным данным, к 1940 г. в этом регионе проживало более 8500 представителей тюркоязычных народов [2, с. 34–37]. Соответственно в изучаемый период их количество было заметно меньшим, однако точные количественные сведения привести затруднительно.

Так, по данным Р.Б. Гайнетдинова, к началу 1920-х гг. в Японии уже существовали мечеть, школы для татар [2, с. 43–45]. По нашим данным, накануне землетрясения 1923 г.¹ в Стране восходящего солнца находилось до 500 семей татарских эмигрантов, т.е. не менее 1500–2000 человек. После бедствия их число сократилось до 200 человек, остальные погибли или переехали на постоянное место жительства в Турцию. По свидетельству самих эмигрантов, «оставшиеся в живых все находятся в трудных материальных условиях, занимаются мелкой торговлей, большинство их высказывает большое удовольствие поехать в Россию, но трудно достать паспорта» [Центральный Архив ФСБ РФ (ЦА ФСБ). Ф. 2. Оп. 1. Д. 690. Л. 70]. По этим причинам в изучаемый период японская община в сравнении с манчжурской и китайской была гораздо менее активна и способна проводить акции, мероприятия культурного и политического характера. Однако, как следует из нижеприведенных материалов, лидеры российского тюркизма не выпускали японскую общину из поля зрения.

Таким образом, если говорить о количественных показателях, то они не очень существенны. Однако это не означает, что эмигранты были пассивны и инертны в отношении своих единомышленников, проживавших бок о бок с ними или оставшихся на «большой» земле.

Согласно сводкам Восточного отдела, полученным в результате наблюдения, и сведениям, сообщенным возвращавшимися на родину, в манчжурском Харбине², который являлся центром тюркской мусульманской эмиграции, проживали члены ранее суще-

¹ Магнитуда «Великого землетрясения Канто», произошедшего 1 сентября 1923 г., составляла 8,3 балла. Количество погибших – 143 тыс. чел., 542 тыс. жителей японских островов пропали без вести.

² Ныне Харбин – административный центр провинции Хэйлуцзян (КНР).

ствовавших национальных органов власти и просто деятельные, но не смирившиеся с произошедшими переменами, люди. Разноплановая активность политически зрелых эмигрантов в рамках указанных объединений в документах обозначалась как «Дальневосточная тюрко-татарская организация». По данным ВООГПУ, она ставила перед собой в числе других целей (культурных, религиозных) – «задачу по организации и руководству тюркским национальным движением в России, прежде всего в Татарии, Башкирии и Сибири» [ЦА ФСБ РФ. Ф. 2. Оп. 1. Д. 686. Л. 11 об., 12]. Буквально это выражалось в участии переселенцев в деятельности Национального управления¹, отделения комиссии помощи голодающим (Помгол) при ЦДУМ (глава – Р. Ибрагимов²) и кружке тюрко-татарской молодежи.

По данным ВООГПУ, руководители «Дальневосточной организации» в 1920 г. получили значительные суммы для подготовки выступлений против Советской власти в Японии и Восточном (Китайском) Туркестане³. Для этой цели на территорию последнего на встречу с Энвер-пашой⁴ выезжал

один из лидеров «Дальневосточной тюрко-татарской организации» – Закир Кадыри⁵.

Как отмечалось в источниках, «остальная же группа вела работу в Японии, связавшись там с правыми партиями, о коих часто писались хвалебные статьи в японских газетах. Связь Харбинской организации с Японией и с Берлином осуществляется через постоянного представителя Гумера Тергулова. В Германию посылаются денежные средства, собираемые Муспомголом посредством устройства концертов и спектаклей. Такие же приблизительно связи Харбин имеет с Францией и Китаем, куда многие заезжают для торговли и получения образования. Одновременно с этим все руководители харбинских организаций имеют регулярную переписку с общественными мусульманскими деятелями и националистами СССР, подготавливая через них почву для постепенного переезда для работы в национальные республики. В то же время они в достаточной степени осведомлены о положении в этих местностях, а также о возможностях для их работы» [ЦА ФСБ РФ. Ф. 2. Оп. 1. Д. 689. Л. 158].

¹ В апреле 1918 г. Национальное собрание мусульман (тюрко-татар) Внутренней России и Сибири было изгнано большевиками из Уфы и переместилось в Сибирь, а его председатель С. Максуди был вынужден бежать в Финляндию. Другие члены Национального собрания под давлением внешних обстоятельств переместились сначала в г. Кызыл-Яр (Петропавловск), откуда были вынуждены с начала 1920-х гг. переместиться в Манчжурию и другие регионы. К сожалению, в настоящий момент затруднительно однозначно назвать того, кто возглавлял оставшуюся группу деятелей Национального собрания, находившуюся в Харбине.

² Комиссия Уполномоченных по оказанию помощи голодающим при Центральном духовном управлении мусульман (Муспомгол) была создана в 1922 г. под юрисдикцией ЦК Помгол при ВЦИК. Известный сибирский мулла, бывший казый ОмДС, авторитетный тюркист Рашид (Абдуррашид) Ибрагимов командировался комиссией для поездок с целью сбора пожертвований в Сибирь, Семиречье и Китайский (Восточный) Туркестан (современная китайская провинция Синцзян) [Государственный архив Российской Федерации (ГА РФ). Ф. Р1318. Оп. 17. Д. 190; Ф. Р1064. Оп. 5. Д. 193. Л. 16].

³ Туркестан – регион Центральной Азии, населенный народами тюркского происхождения, состоящий из двух основных частей: Восточного Туркестана (сегодня – Синьцзян-Уйгурский автономный район КНР) и Западного (территория современных Узбекистана, Туркмении, Киргизии, Таджикистана и Казахстана). Этнокультурные границы региона несколько шире административно-территориальных образований.

⁴ Энвер-паша (1881–1922) – один из лидеров младотурецкого движения, военный и политический деятель, сотрудничавший с Советским государством, но затем возглавивший басмаческое движение в Средней Азии.

⁵ Закир Кадыри (Аль-Кадыри) (1878–1954) – видный общественно-политический деятель, журналист, педагог, богослов, преподаватель медресе «Хусаиния» и «Галия», главный редактор газеты «Тормыш» (1914–1918), участник Всероссийских съездов мусульман, депутат Миллэт Меджлиси (1917–1918), автор богословских и общественно-политических сочинений [подробнее см. 11].

Таким образом, по мнению наблюдателей, наличествовала связь между эмигрантскими кругами Манчжурии, Китая, Японии, Франции, Германии и национальными тюркскими республиками Советской России (прежде всего, с БАССР, ТАССР), а также с Туркестаном. То, что она в действительности существовала, уходя своими корнями в дореволюционный период [подробнее см. 12], доказывается массой фактов: и регулярной перепиской эмигрантов с «малой родиной» и европейскими городами, и наличием торговых контактов, и установленными фактами пребывания в Казани, Уфе, Москве и других российских городах лидеров тюркизма.

В рамках статьи затруднительно подробно анализировать все элементы этих связей, остановимся подробнее на последнем из них. В качестве ключевых фигур восточноазиатской тюркской эмиграции в документах Восточного отдела фигурировали три фамилии: Абдуллах Ибрагимов¹, Гумер Терегулов² и Закир Аль-Кадыри. Фамилия Гаяза Исхаки, крупнейшего идеолога тюркизма, в документах вообще не фигурирует.

Остановимся подробнее на деятельности Р. Ибрагимова и Г. Терегулова. По данным ВООГПУ, в 1922–1923 гг. Рашид Ибрагимов проживал на даче в Харбине, регулярно посещал «с миссионерскими целями» Туркестан и Токио, а также «каждую пятницу ездил в Харбин служить в мечети, кроме этого, усиленно занимался составлением «Истории Ислама». С этой целью Ибрагимов в Китае производил снимки с мечетей, молитвенных домов и вообще собирал материал для этой книги» [ЦА ФСБ РФ. Ф. 2. Оп. 1. Д. 689. Л. 70 об-71].

Но основная его деятельность, безусловно, была связана не только с миссионерством и научной работой. В это время Рашид-казы

организовывал в Сибири, Манчжурии и Китае сборы пожертвований в пользу комиссии ЦДУМ по борьбе с голодом. На протяжении 1922–1923 гг. выезжал в Сибирь, Туркестан, бывал в Шанхае, Харбине, «оживляя» прежние связи и налаживая новые. Согласно телеграмме, отправленной ВООГПУ уфимским коллегам 31 января 1923 г., Рашид Ибрагимов вместе с Гумером Терегуловым в конце 1922 г. находился в Уфе. Затем пребывал несколько дней в Петрограде и Москве.

По данным разведки, помимо выстраивания взаимоотношений с прежними сторонниками и чиновниками от новой власти, Р. Ибрагимов концентрировал ресурсы (прежде всего речь шла о денежных вливаниях) и посредством коммерсантов переправлял их в Татарию и Башкирию, а также зарубежным единоплеменникам. Как значилось в источнике, «...Харбинский комитет помощи голодающим имел тесную связь с Уфой и Сибирью и местом группирования членов тюрко-татарской организации. Отдельные члены Харбинского Помгола, являющиеся членами этой организации, с поездом Помгола объезжали Сибирь и заезжали в Казань» [ЦА ФСБ РФ. Ф. 2. Оп. 1. Д. 689. Л. 4 об.]. Заметим, что упомянутые факты способствовали дискредитации деятельности Комиссии Помгола ЦДУМ, которую советские и партийные работники (в том числе и Татаро-Башкирского бюро ЦК РКП(б)) призывали ликвидировать как «контрреволюционную», направленную на установление связи с эмиграцией, повышение влияния духовенства³ и пр. [РГАСПИ. Ф. 17. Оп. 61. Д. 121. Л. 13 об.].

Вероятно, активность Ибрагимова в рамках Харбинского отделения комиссии Помгола ЦДУМ несколько снизилась к концу 1923 г. Тогда в одном из писем, направленных в Ка-

¹ Ибрагимов Рашид (Абдуллах, Габдеррашид, Рашид-казы) (1857–1944) – богослов, общественно-политический деятель и миссионер. Религиозный деятель, привлекавший внимание общественности к проблемам мусульманских народов [подробнее см. 13, с. 154–155].

² Терегулов Гумер (1883–1938) – политический деятель, лидер Уфимского губернского Милли Шуро, член Комуча (1918) [14, с. 573].

³ Очевидно, что подобные установки были продиктованы не только политико-идеологической подоплекой, но и знанием конкретных фактов, о которых ВООГПУ информировал заинтересованные структуры.

зань брату Р. Ибрагимову, Усману, отмечалось, что манчжурское отделение Помгола «находится в стадии ликвидации, а прочие организации почти не работают» [ЦА ФСБ РФ. Ф. 2. Оп. 1. Д. 662. Л. 15 об.]. Не ранее декабря 1923 г. один из наиболее авторитетных лидеров российских тюркистов Рашид Ибрагимов уехал на постоянное место жительства в Турцию, по словам свидетелей, мотивируя свой отъезд тем, что «во-первых, желает последние годы своей жизни посвятить т.н. святым местам и, во-вторых, дать образование своим детям, которые при наличии гонения в России на религию, останутся невоспитанными» [ЦА ФСБ РФ. Ф. 2. Оп. 1. Д. 689. Л. 19]. Однако, как стало очевидно впоследствии, он лукавил, объясняя свой отъезд исключительно заботами духовного и отеческого свойства¹.

К тому же внимание харбинской общины в конце 1923 г. переключилось на решение внутренней проблемы – проблемы постройки новой мечети вместо пришедшей в ветхость прежней [ЦА ФСБ РФ. Ф. 2. Оп. 1. Д. 690. Л. 70]. То, что эмигранты были способны поддержать не только политические планы тюркистов-эмигрантов, но и религиозные потребности членов махалля, иллюстрирует нижеприведенный фрагмент. Он же ярко демонстрирует отношение эмигрантской элиты к происходившему в Советской России. Как говорилось в одном из сообщений: «...средства на нее (новую мечеть. – Ю. Г.) идут от местной буржуазии, которой там скопилось достаточное количество, как например: в Шанхае Шакир Акбердин, агенты коего производят торговлю во всех городах Китая, располагает капиталом в 6000 американских долларов. Означенный Акбердин имеет постоянную переписку с Казанью в лице брата Закира, которому систематически пересылает средства на существование и с некоторыми крупными татарскими буржуа. В одном

из последних писем на предложение брата приехать в Россию Ш. Акбердин отвечает: «Разве можно ехать туда к Вам, в страну, где нет никаких законов?» [Там же].

Еще одна наиболее заметная фигура «Дальневосточной тюрко-татарской организации» – Гумер Терегулов, за которым в этот период признавали лидерство среди японской общины «тюрко-татар». ВООГПУ фиксировало его тесные разноплановые связи с одним из немногих (в это время) этнических японцев-приверженцев «религии Пророка» – крупным коммерсантом по имени Якуб Кужи². Передвижения Терегулова в 1922–1923 гг. были стремительными и запутанными: в этот период он неоднократно «с миссионерскими целями» переезжал из Харбина в Токио, затем в различные японские и китайские города. Как уже упоминалось ранее, вместе с Р. Ибрагимовым посещал Уфу и поволжские города.

Итак, имеющиеся материалы позволяют обозначить следующие факты и типичные для изучаемой «Дальневосточной тюрко-татарской организации» тенденции, зафиксированные аналитиками органов государственной безопасности. Отметим, что особый исследовательский интерес представляет попытка выявления связи между дальневосточными реалиями и политико-идеологической, культурно-религиозной обстановкой в ТАССР и БАССР.

В 1922–1923 гг. сотрудниками ВООГПУ была зафиксирована вполне проявившаяся в эмигрантской среде тенденция – желание возвратиться в Россию, откуда родом было большинство поселенцев: «... среди эмигрантов и бежавших татар, находящихся в настоящее время в Харбине и Японии, замечается сильная тяга вернуться в Татреспублику. С этой целью они стараются заручиться со стороны работников Республики основательными данными, гарантирующими им свободное здесь

¹ Достаточно лишь упомянуть, что за активную политическую деятельность в 1935 г. он был лишен турецкого гражданства и до момента своей кончины в 1944 г. проживал в Токио.

² По данным ВООГПУ, «мусульманин Кужи» получил образование в Турции и на всем протяжении этого периода помогал единоверцам и лично Терегулову материально.

проживание, мотивируя это возможностью использования их для сбора древно-исторического (так в источнике. – Ю. Г.) материала о происхождении нации, и таким образом облегчить составление истории их народности, к чему по сведениям, дошедшим из Харбина, стремится Татнаркомпрос» [ЦА ФСБ РФ. Ф. 2. Оп. 1. Д. 661. Л. 9].

В связи с этими настроениями руководители харбинских (и других) эмигрантских организаций регулярно обменивались письмами с общественными мусульманскими деятелями и националистами СССР, подготавливая почву для переезда и совместной работы на Родине. Так, согласно переписке с деятелями культуры Татарии и Башкирии, харбинские эмигранты предлагали свои услуги по обследованию местностей Дальнего Востока, Кавказа, Китая [Там же. Л. 30].

Наблюдателям представлялось существенным и важным выявить имевшиеся родственные и деловые контакты между казанскими, уфимскими, сибирскими татарами и башкирами и их единоверцами в Восточной Азии. Тем более что предшественники ВООГПУ жандармские управления и МВД достаточно четко отслеживали подобные связи, оценивали их характер в дореволюционный период [подробнее см. 12].

В сравнении с предшествующим периодом, в среде наблюдателей Восточного отдела по-прежнему отсутствовало объективное и четкое понимание сущности требований «тюрко-татар»: в сводках и аналитике эмигрантские объединения мусульман данного региона именовались как «панисламистские», «пантюркистские», «националистические», причем термины смешивались, иногда использовались неуместно¹. Единственное, что с точки зрения работников ВООГПУ не требовало доказательств – это их антисоветская и антигосударственная направленность.

Для аналитиков не было существенной разницы между разобщенными по идейно-

политическим воззрениям группами и лидерами тюрко-татарской эмиграции: все они были едины в осознании «обшемусульманских интересов» и стояли на платформе «ненависти к Советской власти». Иное дело, что «обшемусульманский интерес» в данный период, в сравнении с последующими этапами истории восточноазиатской эмиграции (к примеру, с 1930-ми гг.), только оформлялся. Стабильного финансирования, организационной структуры, как, впрочем, и четкой программы действий и единства лидеров российского тюркизма, исследуемыми источниками не зафиксировано. По всей видимости, это соответствовало реальности.

Потому умозрительной конструкцией следует считать и наличие единой «Дальневосточной тюрко-татарской организации». По нашему мнению, можно говорить о достаточно высокой активности отдельных национальных лидеров и наличии тесных коммерческих и родственных связей между эмигрантскими кругами Манчжурии, Китая, Японии и Туркестана с деятелями Татарской ССР и Башкирской ССР, которые могли быть использованы в определенных целях, не всегда совпадавших с интересами российского государства.

Мы склонны согласиться с мнением О.Н. Сенюткиной, которая замечает, что «ушедшие в 1917–1919 гг. за рубеж тюркские националисты продолжали оставаться непримиримыми врагами идеи целостности и неделимости России, открытыми противниками общероссийской власти, а отнюдь не только «идейными оппонентами большевизма» [12, с. 109]. Однако специфика этого периода заключалась в том, что советская власть по некоторым политическим соображениям не могла оттолкнуть от себя политических деятелей мусульманского мира. Уже в этот период складывается практика использования в том числе и лидеров тюркизма в «разыгрывании мусульманской карты» – «раздвигании

¹ К примеру, при анализе деятельности того или иного национально-религиозного деятеля в качестве критерия причисления его к «панисламистам» или «пантюркистам» выступало наличие у него религиозного образования, духовного звания или должности.

пожара революции на Востоке»¹. При этом спецслужбы обязаны были отслеживать их настроения и масштабность социальной опоры в пределах советского государства и в связи с этим корректировать свою позицию в отношении мусульман, проживавших в Поволжье и Приуралье, а также на землях будущих советских «восточных» республик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Садыкова Л.Р. Сохранение этнокультурной идентичности «тюрко-татарской» диаспоры в США // Известия Уфимского научного центра РАН. 2011. № 3–4. С. 81–87.
2. Гайнетдинов Р.Б. Тюрко-татарская эмиграция: начало XX века – 30-е годы: исторический очерк. Набережные Челны: Камский изд. дом, 1997. 159 с.
3. Юнусова А.Б. Татаро-башкирская эмиграция на Дальнем Востоке: мусульманский фактор социальной адаптации и сохранения этнокультурной идентичности. URL: http://tatar-history.narod.ru/turk_migracion.htm
4. Насыров Т. Татарская эмигрантская пресса // Эхо веков. 2004. № 2. (http://www.archive.gov.tatarstan.ru/magazine/go/anonymos/main/?path=mg:/numbers/2004_2/).
5. Байрамова Ф. Великий татарский миссионер. URL: http://www.mtss.ru/?page=f_bajram/vel_tat_miss
6. Усманова Л. Тюрко-татарская эмиграция Дальнего Востока: «Тюркские народы не были готовы защищать себя от большевистского потока...» // Эхо веков. 2007. № 2.
7. Усманова Л. Тюрко-татарская эмиграция в Северо-Восточной Азии начала XX в. // Эхо веков. 2005. № 1.
8. Ислам и советское государство. Вып. 1 (по материалам Восточного отд. ОГПУ. 1926 г.) / вступ. ст., сост. и коммент. Д.Ю. Арапова и Г.Г. Косача. М.: Изд. дом Марджани, 2010. 152 с.
9. Романенко В.С. Сотрудничество советской дипломатии и мусульманского духовенства СССР в 20-е годы XX века (к 80-летию со дня проведения Первого Всемирного мусульманского конгресса). Нижний Новгород: НИМ «Махинур», 2005. 144 с.
10. Силантьев Р.А. Мусульманская дипломатия в России: история и современность. М.: ИПК МГЛУ «Рема», 2009. 528 с.
11. Вильданова Р.К. Закир Кадыри и трансформация российского общества в начале XX века. Ульяновск: Изд-во УлГУ, 2011. 158 с.
12. Сенюткина О.Н. Тюркизм как историческое явление (на материалах истории Российской империи 1905–1916 гг.) / под общ. ред. акад. О.А. Колобова. Нижний Новгород: Изд-во НГЛУ, 2007. С. 186.
13. Ислам на территории бывшей Российской империи. Энциклопедический словарь / под ред. С.М. Прозорова. Т. 1. М.: Восточная лит-ра РАН, 2006. 655 с.
14. Татарский энциклопедический словарь. Казань: Ин-т татарской энциклопедии, 1998. 703 с.

«FAR EASTERN TURKIC-TATAR ORGANIZATIONS» AND A REFLECTION OF ITS ACTIVITIES IN DOCUMENTS EAST DEPARTMENT OF THE OGPU (1922–1923)

© Yu.N. Guseva

This article analyzes some archival previously unpublished VOOGPU materials which reflect secret data concerning the activity and attitudes of the Turkish-Tatar community in Manchuria, China, and Japan in the post-revolutionary years. The author tries to describe the trends in the relationships between the Soviet government and some Russian Turkists who, depending on the Soviet «Eastern» policies, influenced not only the formation of foreign and domestic political climate in the Far East and East Asia but also the public policy against of Russias Muslims.

Key words: Turkism, Turkish-Tatar diaspora, Manchuria, China, Japan, East department of the OGPU.

¹ Любопытно, что в 1919 г. по поручению Наркомата иностранных дел в Поволжье и на Восток была отправлена «небольшая экспедиция во главе с известным лидером панисламистов Рашид-Кази (Ибрагимовым. – Ю. Г.) с призывом бороться с оружием в руках против английского империализма на мусульманском Востоке» [ЦА ФСБ РФ. Ф. 2. Оп. 1. Д. 689. Л. 26].

УДК 392.1

**ЛЕЧЕБНО-МАГИЧЕСКИЕ РИТУАЛЫ С ОДЕЖДОЙ
В ОБРЯДАХ ДЕТСТВА У ЧУВАШЕЙ**

© И.Г. Петров

На основе литературных и архивных материалов рассматриваются лечебно-магические ритуалы с использованием одежды в обрядах детского цикла. Предпринята попытка обобщения имеющихся сведений и материалов и введения в научный оборот новых данных по указанной теме.

Ключевые слова: обычаи, обряды, народная медицина, чувашки.

Комплекс средств и приемов, применяемых в народной медицине народов Урало-Поволжья, чрезвычайно богат и разнообразен. Для излечения человека от различных болезней использовались лекарственные травы, средства животного происхождения, минералы, применяли грязе- и теплотечение. Использовались также обереги, амулеты, заговоры, заклинания, молитвы и другие средства, которые при лечении создавали соответствующий обрядово-магический фон и способствовали достижению положительного эффекта. Широкому распространению народных методов лечения среди населения способствовала доступность, относительная дешевизна используемых средств, а также возможность их применения в домашних условиях. Наряду с вышеперечисленными средствами в лечебной практике немалое место отводилось одежде. Одежда, как «наиболее семиоитизированная подсистема предметного кода культуры» [1, с. 523] применялась в качестве средства и объекта различных магических практик. И это – универсальное явление, имеющее место в традиционных культурах многих народов мира.

Цель настоящей статьи – рассмотреть лечебно-магические ритуалы с одеждой, которые получили распространение в народной медицине чувашей. Надо отметить, что данная проблема в чувашской и отечественной этнографии специально не рассматри-

валась. Однако сведения по интересующему вопросу обильно разбросаны в обширной научно-этнографической литературе XIX–XXI вв., на основе которых можно сделать некоторые обобщения. Из списка опубликованных исследований по данной проблеме следует упомянуть труды В.К. Магницкого [2–3], Д. Месароша [4], Н.Ф. Высоцкого [5], В.Ф. Груздева [6], Н.В. Никольского [7], П.В. Денисова [8], А.К. Салмина [9], И.А. Дмитриева [10], О.В. Егоровой [11], И.Г. Петрова [12] и др. Сведения о месте одежды в магической практике чувашей можно также найти в разделах, посвященных обрядовой культуре чувашей в двухтомнике «Чуваши: история и культура» [13], который был издан чувашскими учеными в 2009 г.

Рассмотрим вначале примеры, в которых одежда выступает как инструмент или атрибут магической практики, а затем – примеры, когда одежда служит непосредственным объектом таких манипуляций. В обозначенном выше первом смысловом контексте одежда проявляет себя достаточно ярко тогда, когда она выполняет функцию оберега. В народных представлениях одежда сама по себе уже выполняла такую функцию, но этого было недостаточно. Поэтому в народной практике для усиления ее защитных функций рядом с ребенком находились различные защитные предметы – амулеты и талисманы.

Значительное и, пожалуй, преобладающее место в арсенале детских оберегов занимали предметы из железа. Среди таковых в источниках и ответах современных информаторов упоминаются железный резец от деревянного плуга [14, с. 246], нож и ножницы [15, с. 34, 35, 36, 40; 16, с. 42], кочедык для плетения лаптей [15, с. 42; 17], топор [15, с. 45], ложка, гвоздь [15, с. 40], косарь, булавки, иголки [15, с. 37; 18] и т.д. Из других железных предметов в качестве оберегов использовались подкова, замок, монеты [19, с. 315]. В первые месяцы жизни младенца эти и другие железные предметы подкладывали под детскую постель или прикрепляли на каком-нибудь видном месте, например, на зыбке. По народным представлениям, они служили надежной защитой от сглаза, болезней, предохраняли ребенка от подмены злыми духами и т.д.

Из растительных средств в качестве оберегов чувашами широко использовалась рябина (*пилеш*) в виде небольшой ветки [15, с. 131; 20], палочки [8, с. 33; 9, с. 169], специально изготовленного крестика [8, с. 114–115; 9, с. 169, 19, с. 315; 21, с. 209] или ожерелья из ягод [4, с. 98, 212; 15, с. 40; 22, с. 84]. Некрещеные чувашки к дуге колыбели новорожденного с обережной и отгонной целью привязывали рябиновую палочку или бусы, изготовленные из рябиновых ягод [8, с. 33; 13, с. 120].

Из других растительных средств функцию апотропея выполняли можжевельник (*уртӑш / урттӑш / урт-ӳывӑҫци / орт-ӳывӑҫ / орттӑш ӳывӑҫӗ*) [22, с. 84, с. 289-290], чертополох или мордвинник (*танлӑ пиҫен / таллӑ пиҫен / талпиҫен / танпиҫен / пиҫен*) [4, с. 225]. В народе считали, что злые духи, приближаясь к ребенку, укалываются об их острые ветки и отказываются от своих злых помыслов. В охранительных целях ветки можжевельника привязывали к колыбели новорожденного, вырезали продолговатый кусок, нанизывали на шнур и вешали на шею маленьким детям [4, с. 261]. Иногда с такой же целью из можжевельника делали дужку, на которую вешали колыбель [22, с. 290]. Ветка-

ми мордвинника больного ребенка окуривали [23, с. 164], с заклинаниями обводили вокруг головы или тела [4, с. 225], обкладывали с четырех сторон и произносили магические наговоры [20, с. 235].

В качестве действенного оберега некоторыми группами чувашей использовался чеснок. Чеснок, обладающий острым запахом и вкусом, в народной практике представлялся достаточно эффективным средством, отгоняющим всякую нечисть. В одном из чувашских поверий говорится, что, выйдя на улицу, чеснок необходимо вложить куда-нибудь в детскую одежду, особенно в ночное время, когда активизируются вредоносные деяния злых сил (*усалов*) [15, с. 37].

Большую группу среди амулетов составляли предметы, которые крепились на плечевой одежде или головных уборах ребенка. Чаще всего в качестве таковых использовали бусины (*шӑрҫа*) преимущественно ярких цветов [16, с. 55, 63]. Считалось, что злая сила, исходящая из глаз недоброжелателя, должна задержаться на бусинах того же цвета, что и его глаза, и рассеяться в пространстве, не причинив вреда ребенку.

Кроме бусин широко использовались раковины каури (*Cypraea moneta*) – *хуртнуҫци, хурткуҫци, хортпоҫци* [15, с. 34; 16, с. 63, 17]. У сибирских татар ввиду некоторого сходства ракушка носила название *елан пош* «змеиная голова» и тоже входила в состав детских оберегов [24].

Под аналогичным названием можно рассматривать и чувашское название раковины, которое на русский язык переводится как «змеиная головка». Именно с таким переводом дает название раковины в одном из своих работ В.К. Магницкий. Исследователь, в частности, отмечает, что в качестве оберега к нательному кресту чувашки привязывают еще раковину каури или ужовку, которая у них называется «змеиная головка» [3, с. 11]. Иногда ракушки пришивали на чепчик младенца или вешали на шею. Такие ожерелья от сглаза у чувашей пользовались сакральной святостью и передавались из поколения в поколение [4, с. 261].

Близкое по звучанию название раковины у многих тюркоязычных народов Средней Азии и Казахстана в контексте «змеиная голова» (*йылан баши* – туркм., *илон баши* – узб., *жиландыш баши* – кирг., *жылан баши* – каз.), а также определенное ее сходство с головой змеи, по мнению исследователей, было обусловлено распространенным среди этих народов культом змеи [25, с. 190]. Этнограф П.П. Фокин считает, что охранная функция раковины каури исходит из ее ассоциации (схожести) с женской вагиной. По мнению исследователя, ритуальное обнажение-демонстрация является мощным отгоняющим злых духов средством [14, с. 246].

В числе других пришивных оберегов чувашами, особенно исламизированными группами, применялись амулеты *пәту* [19, с. 315], *пәтү* [4, с. 261]. Свое название они берут от башкирского и татарского слова *бетуе*. Амулет представлял собой небольшой кусочек бумаги с написанным на ней муллой небольшим текстом из Корана и зашитый в мешочек треугольной формы из кожи или ткани. Как правило, на бумагу записывали несколько арабских слов или по одной суре из Корана. В иных случаях обходились написанными на бумаге несколькими цифрами или какими-либо знаками. В некоторых деревнях такие талисманы чуваша покупали у татар-разносчиков мелких товаров и они имели не треугольную, а четырехугольную форму [26, с. 64]. Для защиты от сглаза, порчи и болезней башкиры *бетуе* также носили на шее на шнурке или пришивали на одежду, преимущественно на головной убор, подмышки рубашки или на воротник [27, с. 102].

Обережной силой, по представлениям башкир, обладали также детские рубашки (распашонки) и детские одеяла, сшитые из треугольных лоскутков, которые в некоторых диалектах бытовали под таким же названием *бетуе* [27, с. 102–103, 28, с. 79]. Такие обереги широко были распространены среди поволжских татар [29, с. 446] и других народов Средней Азии и Казахстана, исповедующих мусульманскую религию.

Для оберегательных целей на шапочку или рубашку ребенка пришивали также яркие

бляшки, металлические предметы, жетоны, пуговицы, цепочки и т.д. – все, что имело замысловатую форму и бросающийся в глаза внешний вид.

К пришивным оберегам растительного или точнее древесного происхождения можно отнести березовую бересту (*хурйан хуппи*). Однако береста чувашами больше использовалась для лечебных целей. Особенно ярко ее магическая и лечебная функции проявляют себя в обряде *касрашка пёрни*. Смысл его заключался в том, что девочка (иногда мальчик), которая в семье была единственной дочерью (*амаран пёр хёр*), на разных местах рубашки большого ребенка пришивала 9 кусочков бересты. Потом она произносила заговор – вслух производила обратный отсчет от девяти до одного и на каждое число заклинала, чтобы причина болезни *касрашка* ушла прочь по количеству произнесенного ею дорогам. На счет один она заклинала, чтобы *касрашка* сгнула на одной дороге и оставила ребенка в покое. На заключительном этапе она совершала ритуальные плевки в сторону до 9 раз [16, с. 50–51; 30, 31, с. 150]. Этот лечебно-магический обряд чуваша проводили в случае, когда ребенок постоянно задирает голову назад, становился беспокойным и плаксивым.

В настоящее время обычай пришивать к детской одежде обереги встречается эпизодически, в основном в семьях, где есть пожилые женщины, а также в случаях, когда ребенок растет болезненным и слабым. Раковину каури изредка пришивают к детским головным уборам, в которых они выходят на улицу. В качестве амулетов современные мамы и бабушки, как правило, используют булавки, броши, значки, которые одновременно являются пряжками или заколками.

Для отвода от ребенка дурного сглаза некоторыми группами чувашей использовались непосредственно готовые рубашки. Главное, чтобы они были изготовлены из тканей ярких расцветок [16, с. 55]. По народным поверьям, яркий цвет одежды должен был привлечь внимание человека, обладающего способностью сглаза, и тем самым нейтрализовать его намерения. Описанный обычай

обнаруживает определенные черты сходства с традицией изготовления специальной обережной рубашки для ребенка из разноцветных лоскутков. Она имеет широкое распространение среди народов Центральной Азии – казахов, таджиков, узбеков, каракалпаков, киргизов, монголов, а также народов Урало-Поволжья и др. [32, с. 89–94; 33, с. 93; 34, с. 203–224; 35, с. 83–88]. Например, у казахов такую одежду ребенку шили из 100 кусков, собранных матерью в юртах, где дети росли здоровыми [32, с. 90]. У таджиков Каратегина аналогичного свойства детский халат шили из 61 куска ткани. У киргизов обережная рубаха ребенка, которая надевалась на сороковой день, шилась из 40 лоскутков, собранных у соседей [36, с. 277]. То или иное число кусков на детской одежде, очевидно, не имеет решающего значения. Главное здесь – множественность кусков, призванных усилить магическую силу оберега. Немалую силу таким кусочкам ткани обеспечивал и определенный лоскут, откуда они набирались. Потому что их было принято набирать в семьях, где было много детей и они росли здоровыми, царил взаимное уважение, богатство, достаток.

Аналогичный по смыслу обряд был известен башкирам. Его смысл заключался в том, что повитуха, первенец или самый младший в семье в разных домах собирали лоскутки материи, из которых затем шились детские рубашки. В одних селениях было принято шить три рубашки из 5, 7 или 9 лоскутков, в других – 2 рубашки из 7 и 12 лоскутков [37, с. 102]. В представлениях башкир такие рубашки наделялись сакральным смыслом и были призваны оберегать ребенка от болезней. Согласно другим источникам, лоскутную рубашку шили из 40 разного цвета лоскутков [28, с. 79]. Курганские башкиры из разноцветных треугольных лоскутков (*корама*) для маленьких детей шили также головной убор – тюбетейку (*корамалап эштэнген такыя*), стеганые одеяла (*корама юрган*), покрывала, накидки на табуретки. По народным представлениям, такие треугольные лоскуты обладали мощной охранительной функцией [38, с. 139].

Теперь перейдем к примерам, в которых функциональная роль одежды проявляется еще заметнее. Здесь бросается в глаза то, что с одеждой или отдельными ее деталями совершаются достаточно активные манипуляции. Обусловлено это было представлениями, в соответствии с которыми одежда являлась непосредственным продолжением, внешней оболочкой человека. Соответственно, причины болезней по народным представлениям могли находиться не только внутри человека, но и в его одежде. Поэтому все действия при проведении лечебно-магических ритуалов были нацелены на изгнание болезней и злых сил не только из тела ребенка, но и из его одежды, в которой они могли обитать и таким образом стать причиной недуга. Так, при излечении больного от *ийё*, *вунёр*, *шатъм* (злых духов), по описанию В.К. Магницкого, больного следовало хлестать «пучком связанных шиповых прутьев» [2, с. 146]. Очевидно, здесь речь идет о связанных в пучок прутьях шиповника. В представлениях многих народов, в том числе чувашей, шиповник наделялся способностью отвращать, устрашать и в качестве апомропея использовался для нейтрализации вредоносной магии, в том числе при лечении болезней. Это во-первых. Во-вторых, следует допускать, что «пучком связанных шиповых прутьев» йомзя (ворожей, колдун. – *И.П.*) хлестал больного не только по телу, но и по надетой сверху рубашке.

Для избавления ребенка от детского худосочия или собачьей старости (*ача ниши*) ребенка «просовывали сквозь расщепленный с помощью клина дубовый рычаг и притом так, чтобы рубашка с ребенка сорвалась и осталась в расщелине». Потом эту рубашку осиновым колом забивали в передний угол избы [2, с. 140]. Башкиры при лечении от такой же болезни проводили обряд изгнания «собачьей души». Однако после чтения заговоров и купания рубашку больного ребенка не прибивали, а зажимали дверью [27, с. 306].

Интересный лечебный обряд от сглаза с использованием рубашки ребенка был зафиксирован З.И. Минибаевой среди курганских

башкир. Сперва на ребенке разрывали рубашку, начиная с горловины, снимали ее, а затем оставляли на перекрестке двух дорог. Перекрестки, по народным суевериям, всегда считались опасным местом, где можно было не только получить болезнь, но и избавиться от нее [38, с. 113]. Однако, несмотря на различие, эти акциональные действия с одеждой в семантическом отношении идентичны. Их смысл заключается в активном воздействии на рубаху, причинении боли или вреда духу болезни с тем, чтобы он быстрее покинул ребенка и вернул ему здоровье.

В некоторых селениях заболевшего ребенка протаскивали между двумя ветками дуба [39, с. 215]. Обряд протаскивания (пропускания) ребенка через какое-нибудь препятствие – одна из форм предохранительной магии, которая была известна многим народам. Его цель – оградить ребенка от действий злых сил. С помощью протаскивания достигался переход ребенка из одного пространства и состояния в другое, где он заново рождался, но уже здоровым и излечившимся от болезней.

В других вариантах после такого сеанса лечения с ребенка снимали рубашку и относили к реке для полоскания. У Н.В. Никольского об этом говорится следующим образом: «Затем мать ребенка берет белье с ребенка и идет на речку. Встав против воды, полощет белье: “Ешь, собачья старость”» [7, с. 329]. Кроме описанного выше способа для изгнания *ниш* ребенка «избивали» рябиновым прутом, клали на мялку и имитировали процесс мялки конопли, «толкли» в ступе, закрывали корытом, а вокруг поджигали лен, «испекали» в печи и т.д. [39, с. 215].

В некоторых случаях белье или одежду с больного ребенка снимали и просто выбрасывали, а взамен одевали новое. Так, например, поступали при лечении ребенка, заболевшего от воздействия злого духа *ийе*. Для излечения от болезни женщина-ворожея (*юмӑс*) проводила обряд «*ийӗ икерчи*», на конечном этапе которого, произнеся лечебный наговор, обмывала ребенка речной водой, после чего там же надевала на него новую рубашку. Венгерский исследователь Дюла

Месарош уточняет, что после лечения от козней *ийӗ* ребенка одевают в белую рубашку [4, с. 225]. Зыбку, в которой лежал больной ребенок, также мыли речной водой или предавали огню [40].

Обмывание ребенка речной водой объяснялось представлением, что болезни при такой манипуляции не только «смываются» с тела ребенка, но и навсегда уходят вниз по течению реки.

В аналогичном ключе, вероятно, следует рассматривать некоторые обряды лечения с помощью одежды среди удмуртов. По описанию Н.Г. Первухина [41, с. 123], больной в старом загрязненном белье заходил в реку, где его скидывал; а выходя на берег, надевал уже все чистое. В таком же контексте описывает способ лечения от лихорадки Г.Е. Верещагин: «Одержимый лихорадкой в весеннее время должен перейти бродом реку и, сняв с себя рубаху, оставить ее на другом берегу, а сам должен перейти нагим, не оглядываясь назад; тогда лихорадка прекращается» [42, с. 81].

Бывали ситуации, когда действия по изгнанию болезни проводили над одеждой человека, от которого она якобы исходит. Например, одним из действенных способов лечения ребенка от сглаза было окуривание одежды с помощью древесного гриба. Такое действие достаточно было провести над фрагментом или кусочком одежды предполагаемого виновника [43]. Такой же способ лечения от сглаза бытовал среди закамских удмуртов. Для этого незаметно отрывали какой-нибудь кусок нестираной одежды, затем поджигали и под текст наговора обводили вокруг ребенка [44, с. 49]. Курганские башкиры при излечивании ребенка от сглаза применяли одежду виновника болезни. Для этого незаметно крали что-либо из его одежды, смачивали теплой водой и заворачивали в нее больного ребенка [38, с. 125].

В экстремальных ситуациях чуваша прибегали к ритуалу, в основе которого лежала идея символического перерождения человека. Достаточно своеобразным в этом отношении является т.н. обряд *пӗр кун кӗти* (букв.: рубашка одного дня), сохранившийся вплоть

до наших дней среди чувашей Закамья и Причеремшанья. В этнографической литературе этот обряд получил освещение в работах П.П. Фокина, О.В. Егоровой, Г.Б. Матвеева. Фрагментарное описание обряда сохранилось в ответе одного из корреспондентов Н.В. Никольского, который датируется 1928 г. [45].

Обряд *пёр кун кёпи* проводился с целью сохранения жизни больному ребенку, а также в случаях, когда в семье часто умирали дети. Смысл обряда заключался в приготовлении для ребенка в течение одного светового дня (обязательно до захода солнца) детской рубашки. В приготовлении рубашки принимали участие семь женщин, которые по отдельности выполняли семь условных стадий работы: 1) мяли коноплю (посконь, лен); 2) толкли волокна в ступе; 3) расчесывали кудель; 4) пряли; 5) стирали нити и высушивали у натопленной печи; 6) заправляли стан и ткали; 7) кроили и шили. В нарушение общепринятых правил приготовленное для кройки рубашки полотно не стирали и не отбивали. Особыми правилами был обставлен и сам процесс изготовления такой рубахи. Потому что на ней разрезы и вырез не обметывали, подол и рукава не обрубали, пуговицы не пришивали, а саму рубаху не отделявали какими-либо декоративными элементами [14, с. 247]. Готовую рубашку надевала мать ребенка или самая старшая в семье (*ватти*), обычно бабушка со стороны отца. При одевании рубашки она произносила традиционное пожелание: «*Кёпи сёттёр* (варианты: *сёртёр, сётёлтёр*), *пүсё юлтёр!*» (букв.: Пусть рубашка изнашивается (истлеет, порвется), а голова останется!). К слову, эти слова чувашки произносят при одевании на ребенка любой новой одежды. Эта традиция сохраняет свою устойчивость и в настоящее время, особенно в сельской местности.

Несмотря на узколокальное бытование обряд *пёр кун кёпи* имеет близкую параллель с обрядом изготовления т.н. обыденных предметов у славянских народов. В качестве таковых у русских и других славянских народов Восточной и Западной Европы выступали холст, полотенце, рубаха, деревянный крест,

часовня, церковь, которые изготовлялись по обету или для защиты от какого-либо бедствия – засухи, града, мора, войны и т.д. Как отмечает С.М. Толстая, сакральность и магическая сила обыденных предметов достигалась полнотой, завершенностью всего процесса и его «спрессованностью» во времени [46, с. 281–282]. Т.А. Бернштам смысл и значение слова «обыденная новина» усматривает в мифологическом представлении о сотворении нового: молодого взамен старого, в стремлении таким образом «дать новую жизнь явлению отмирающему или зараженному недугом, опасностью» [47, с. 163].

Таким образом, обряды и магические приемы с использованием одежды в народной медицине чувашей сводятся к нескольким функциям: защите младенца от различных сверхъестественных отрицательных воздействий; магическому очищению и излечению от болезней, приданию ему большей жизненной силы. В этих обрядах одежда выступает либо как средство (инструмент), либо как объект лечебных и магических действий. По мнению Дж. Дж. Фрэзера, «это суеверие покоится на общей идее симпатической связи, якобы существующей между человеком и всем тем, что когда-либо составляло часть его тела или с ним сколько-нибудь тесно соприкасалось» [48, с. 266].

ЛИТЕРАТУРА

1. Толстая С.М. Одежда // Славянские древности: этнолингвистический словарь / под ред. Н.И. Толстого. Т. 3: К (Круг) – П (Перепелка). М., 2004.
2. Магницкий В.К. Материалы к объяснению старой чувашской веры. Собраны в некоторых местностях Казанской губернии В.К. Магнитским. Казань, 1881.
3. Магницкий В.К. Нравы и обычаи в Чебоксарском уезде: этнографический сборник. Казань, 1888.
4. Месарош Д. Памятники старой чувашской веры / пер. с венг. Чебоксары, 2000.
5. Высоцкий Н.Ф. Роль женщины в истории народной медицины // ИОАИЭ. Т. 24, вып. 3. Казань, 1908. С. 213–237.

6. Груздев В.Ф. Народная медицина чуваш // ИОАИЭ. Казань, 1920. Т. 30, вып. 1. С. 75–80.
7. Никольский Н.В. Народная медицина чуваш // Никольский Н.В. Собрание сочинений. Труды по этнографии и фольклору чувашского народа. Чебоксары, 2004. Т. 1. С. 311–354.
8. Денисов П.В. Религиозные верования чуваш: историко-этнографические очерки. Чебоксары, 1959.
9. Салмин А.К. Традиционные обряды и верования чувашей. СПб., 2010.
10. Дмитриев И.А. Этнотеатральные формы в чувашском обряде. Чебоксары, 1998.
11. Егорова О.В. Традиционная родильная обрядность чувашей Волго-Уралья. Чебоксары, 2010.
12. Петров И.Г. Одежда в родильной обрядности чувашей Урало-Поволжья // Проблемы этнокультурного взаимодействия в Урало-Поволжье: история и современность: мат-лы и тез. докл. Межрегион. науч.-практ. конф. (27–29 октября 2006 г.). Самара, 2006. С. 167–174.
13. Чуваш: история и культура. Историко-этнографическое исследование. В 2 т. / под ред. В.П. Иванова. Т. 1–2. Чебоксары, 2009.
14. Фокин П.П. Обереги для младенца у чувашей // Проблемы культурогенеза народов Волго-Уральского региона: мат-лы межрегион. науч. конф. Уфа, 2001. С. 246–247.
15. Чувашское народное творчество. Приметы и поверья / сост. Е.В. Федотова. Чебоксары, 2009.
16. Чувашское народное творчество. Детский фольклор / науч. ред., сост., авт. предисл. и комментариев В.А. Ендеров. Чебоксары, 2009.
17. Научный архив Чувашского государственного института гуманитарных наук (далее НА ЧГИГН). Отд. III. Ед. хр. 182. Инв. № 1469. Л. 225.
18. ПМА. 1995. РБ, Чекмагушевский р-н, с. Юмашево, Данилова А.П. (1915 г.р.); ПМА. 2005. РБ, Аургазинский р-н, дер. Манеево, Васильева Р.Н. (1930 г.р.), Васильева З.А. (1920 г.р.), Иванова Л.В. (1924 г.р.).
19. Егорова О.В. Этнография детства чувашей Волго-Уралья во второй половине XIX – первой трети XX вв.: традиционная родильная обрядность и социализация ребенка: дис. ... д-ра ист. наук. Чебоксары, 2010.
20. Магницкий В.К. Об ирихах у чуваш // ИОАИЭ. Т. 9, вып. 1. Казань, 1891. С. 1–13.
21. Ашмарин Н.И. Словарь чувашского языка (далее СЧЯ). Вып. 9. Чебоксары, 1936.
22. Ашмарин Н.И. СЧЯ. Вып. 3. Чебоксары, 1929.
23. Ашмарин Н.И. СЧЯ. Вып. 13. Чебоксары, 1937.
24. Смирнова Е.Ю. Магия в традиционном мировоззрении: по материалам традиционной одежды сибирских татар // Культурологические исследования в Сибири. Вып. 1. Омск, 1999.
25. Васильева Г.П. Магические функции детских украшений у туркмен // Древние обряды, верования и культы народов Средней Азии. М., 1986.
26. Егорова О.В. Физическое развитие ребенка и охрана здоровья детей в традиционной культуре чувашей Волго-Камья. Чебоксары, 2010.
27. Хисамитдинова Ф.Г. Словарь башкирской мифологии. Уфа, 2011.
28. Давлетшина З.М. Об обрядах башкир, связанных с рождением ребенка, и о знаковой функции орнаментированных изделий в этих обрядах // Этногенез. История. Культура: I Юсуповские чтения: мат-лы Междунар. науч.-практ. конф., посв. памяти Р.М. Юсупова. Уфа: ИИЯЛ УНЦ РАН, 2011.
29. Коблов Я.Д. Мифология казанских татар // ИОАИЭ. Т. 26, вып. 5. Казань, 1910.
30. НА ЧГИГН. Отд. 1., Ед. хр. 31. Инв. № 3076–3090. Л. 9–16.
31. Ашмарин Н.И. СЧЯ. Вып. 6. Чебоксары, 1934.
32. Толеубаев А.Т. Пережитки домусульманских верований и обрядов в семейном быту казахов конца XIX – начала XX века (по материалам Восточного Казахстана): дис. ... канд. ист. наук. М., 1978.
33. Жуковская Л.Н. Категории и символика традиционной культуры монголов. М., 1988.
34. Писарчик А.К., Хамиджанова М.А. Узорные изделия из кусочков материи (курома или курак) // Таджики Каратегина и Дарваза. Вып. 2. Душанбе, 1970.
35. Широкова З.А. Детская одежда таджиков и связанные с ней обряды // СЭ. 2002. № 4.
36. Народы Средней Азии и Казахстана / под ред. С.П. Толстого и др. Т. 2. М., 1963.
37. Бикбулатов Н.В., Фатыхова Ф.Ф. Семейный быт башкир XIX–XX вв. М., 1991.
38. Минибаева З.И. Народная медицина башкир Курганской области (конец XIX – начало XXI в.): дис. ... канд. ист. наук. СПб., 2011.

39. Салмин А.К. Система религии чувашей. СПб., 2007.
40. Дмитриев И.А. К истории взаимосвязей народного обрядового и профессионального театрального искусств // Чувашское искусство. Вопросы теории и истории. Чебоксары, 1996. Вып. 2. С. 113–161.
41. Первухин Н.Г. Эскизы преданий и быта инородцев Глазовского уезда: в 5 эскизах. Эск. II. Вятка, 1888.
42. Верещагин Г.Е. Собр. соч. В 6 т. Т. 1. Вотяки Сосновского края. Ижевск, 1995.
43. НА ЧГИГН. Отд. 1. Ед.хр. 159. Л. 87–88.
44. Миннихметова Т.Г. Традиционные обряды закамских удмуртов: структура, семантика, фольклор: дис. ... д-ра филос. по эстонск. и сравнит. фольклористике. Тарту, 2003.
45. НА ЧГИГН. Отд. 1. Ед.хр. 327. Л. 28.
46. Толстая С.М. Обыденные предметы // Славянская мифология: энциклопедический словарь. М., 1995.
47. Бернштам Т.А. Молодежь в обрядовой жизни русской общины XIX – начала XX в. М., 1988.
48. Фрэзер Дж. Дж. Золотая ветвь. М., 1980.



**THE CHUVASH CHILD CEREMONIES INVOLVING
HEALING MAGIC RITUALS WITH DRESS**

© I.G. Petrov

On the basis of literary and archival materials the article considers healing magic rituals with dress used in ceremonies of a child cycle. An attempt is made to generalize the available data and materials and to introduce new data on the subject into scientific use.

Key words: customs, ceremonies, traditional medicine, Chuvashes.

УДК 378

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВСЕМИРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ С ФЕДЕРАЛЬНОЙ СЛУЖБОЙ ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ В УСЛОВИЯХ ВТО

© Н.Т. Сулейманов, А.Н. Сулейманов

В связи с глобализацией экономических связей и дальнейшей либерализацией международной торговли в условиях ВТО наблюдается острая конкурентная борьба за использование исключительных прав на интеллектуальную собственность. Для активизации российских разработчиков по созданию и эффективному использованию результатов интеллектуальной деятельности Федеральная служба по интеллектуальной собственности (Роспатент) и Всемирная организация интеллектуальной собственности (ВОИС) подписали меморандум о взаимопонимании по созданию Центров поддержки технологий и инноваций (TISC-ЦПТИ) в Российской Федерации.

Ключевые слова: Всемирная организация интеллектуальной собственности, Федеральная служба по интеллектуальной собственности, интеллектуальная собственность, Всемирная торговая организация, Центр поддержки технологий и инноваций.

Введение. В связи с глобализацией экономических связей и дальнейшей либерализацией международной торговли в условиях ВТО наблюдается острая конкурентная борьба за использование исключительных прав на интеллектуальную собственность (ИС).

В рамках Генерального соглашения о тарифах торговли (ГАТТ) системы ВТО было заключено соглашение о торговых аспектах прав интеллектуальной собственности (соглашение ТРИСП).

Развитие системы охраны ИС в условиях ВТО предполагает:

- установление баланса открытой конкуренции и охраны монополистических интересов в сфере ИС;
- адаптацию изначально территориально ограниченных прав на ИС к новым условиям глобализации экономических отношений.

Законы об интеллектуальной собственности направлены на охрану прав интеллектуальной собственности, также как и законодательства стран ВТО о конкуренции стимулируют

внедрение инновационных технологий в экономику, одновременно способствуя устранению преград на пути свободной конкуренции.

Однако, несмотря на единую трактовку законодательства об ИС и антitrustовского законодательства, стимулирующих инновации и повышение благосостояния потребителей, между сторонниками свободы конкуренции и охраны прав ИС нередко возникают следующие взаимные противоречия:

1. Противоречия прав интеллектуальной собственности и свободы конкуренции в области лицензионных соглашений.
2. Противоречия между практикой лицензирования ИС и законодательством о конкуренции проявляются и на межнациональном уровне членом ВТО.
3. Либерализация международной торговли усиливает необходимость адаптации территориально ограниченных прав на ИС к новым условиям глобализации экономических отношений.

СУЛЕЙМАНОВ Наиль Тимерзянович – д.т.н., академия ВЭГУ, e-mail: iiss@bk.ru

СУЛЕЙМАНОВ Артур Наильевич, ООО «Институт интеллектуальной собственности и сертификации», e-mail: iiss@bk.ru

4. Проблема прямого противоречия с антитрестовским законодательством крупных компаний промышленно развитых стран ВТО, обладающих правами на интеллектуальную собственность.

Соглашение ТРИПС призвано нивелировать противоречия между условиями свободы торговли и предоставления монопольных прав на использование интеллектуальной собственности. С этой целью Соглашение требует от стран-членов ВТО:

- распространения патентной охраны, с учетом установленных исключений, на любые изобретения в любых предметных областях, при условии наличия в них новизны, изобретательского уровня и промышленной применимости;
- установления эффективной процедуры выдачи патентов с соблюдением различных сроков и иных формальностей;
- предоставления четко очерченных исключительных патентных прав;
- создания эффективного механизма осуществления этих прав;
- урегулирования возможных конфликтов по процедуре ВТО.

Центры поддержки технологий и инноваций (TISC-ЦПТИ). Для активизации российских разработчиков по созданию и эффективному использованию результатов интеллектуальной деятельности Федеральная служба по интеллектуальной собственности (Роспатент) и Всемирная организация интеллектуальной собственности (ВОИС) подписали меморандум о взаимопонимании по созданию Центров поддержки технологий и инноваций (TISC-ЦПТИ) в Российской Федерации.

Целью меморандума является определить роль и обязанности Роспатента и ВОИС в отношении предоставления TISC-ЦПТИ услуг, а также их соответствующие вклады в предоставлении этих услуг.

Вклад ВОИС в создание сети TISC-ЦПТИ будет следующим:

1. Обучения, которые будут организовываться и представляться:

- на местном уровне;
- на региональном уровне;
- в ВОИС в Женеве, или
- на основе модулей электронного обучения и/или обучающих программ.

2. Информационные материалы.

ВОИС по запросу TISC-ЦПТИ будет предоставлять любые информационные материалы по правам интеллектуальной собственности и патентной информации, имеющейся в распоряжении ВОИС.

Услуги TISC-ЦПТИ предоставляются бесплатно. Вклад Роспатента в создании сети TISC-ЦПТИ будет следующим:

1. Первоначальные услуги базового уровня:
 - доступ к технической информации;
 - помощь в поиске технической информации.
2. Дополнительные услуги:
 - обучение по проведению поиска в базах данных, например PATENTSCOPE, местных пользователей, таких как малые и средние предприятия, университеты и т.д.;
 - предоставление общей информации об оценке интеллектуальной собственности (ИС);
 - предоставление общей информации по законодательству ИС.

В соответствии с Меморандумом ФГБУ Федеральный институт промышленной собственности и Институт интеллектуальной собственности и сертификации подписали соглашение о создании Центра поддержки технологий и инноваций в Республике Башкортостан (г. Москва, 28 марта 2012 г.). В целях реализации Меморандума и взаимодействия с Центром поддержки технологий и инноваций (ЦПТИ) подписано Соглашение о сотрудничестве между Министерством экономического развития Республики Башкортостан и Институтом интеллектуальной собственности и сертификации.

Обязанностью Института интеллектуальной собственности являются:

- предоставление на бесплатной основе доступа к патентным и непатентным информационным ресурсам ФИПС (определенные приложения к настоящему Соглашению), а

также содействие предоставлению других бесплатных информационных ресурсов в области интеллектуальной собственности;

– способствование проведению в Республике Башкортостан конференций, семинаров и других мероприятий по вопросам интеллектуальной собственности;

– участие в повышении квалификации в сфере правовой охраны и коммерциализации интеллектуальной собственности, а также в области патентной и непатентной информации для работников Башкортостанского отделения Российской инженерной академии, а также на основе модулей дистанционного обучения и обучающих программ;

– проведение при необходимости дополнительных тренингов и/или консультаций по возникшим вопросам относительно работы Центра.

Дополнительные услуги:

– обучение по проведению поиска в базах данных, например PATENTSCOPE, Espacenet;

– предоставление общей информации об оценке интеллектуальной собственности;

– предоставление общей информации по законодательству ИС.

Услуги предоставляются на базе модульного подхода в соответствии с потребностями предприятий и организаций:

– доступ к патентным и непатентным базам данных ФИПС, ВОИС;

– оказание помощи в поиске технической информации при проведении патентных исследований;

– обучение по проведению поиска в базах данных;

– предоставление общей информации по законодательству в области интеллектуальной собственности;

– информирование о возможности получения консультаций специалистов по интеллектуальной собственности;

– базовые рекомендации по лицензированию.

Услуги ЦПТИ по обучающим мероприятиям ФИПС и ВОИС будут предоставляться бесплатно. Однако патентно-информацион-

ные исследования по ГОСТ Р 15.011-96 с представлением отчетов и оформление права на результаты интеллектуальной деятельности и средства индивидуализации, составление и регистрация лицензионных договоров и договоров уступки на передачу объектов ИС, оформление права на результаты интеллектуальной деятельности и средств индивидуализации (авторское право, патентное право) будут осуществляться на договорной основе.

Поисковые системы. 1. Поисковая система PATENTSCOPE – это созданная ВОИС бесплатная поисковая служба, позволяющая получать доступ к миллионам патентных документов, а именно:

– Международным патентным заявкам по процедуре PCT;

– Региональным и национальным патентным фондам из 23 стран-участниц.

Самую актуальную информацию об охвате данных можно получить на сайте www.wipo.int/patentscope/search/ru/help/data/coverage.jsf

Особенностями поиска являются:

– межъязыковой поиск;

– глубокая индексация библиографических данных;

– поиск ключевых слов с расстоянием;

– оценка ключевых слов;

– морфологический поиск термина;

– неограниченное количество ключевых слов;

– усовершенствованные логические операторы и операторы с расстоянием.

Варианты вывода результатов поиска это:

– немедленный вывод «10 лучших» результатов (в виде таблицы или диаграммы);

– возможность упорядочения полученных результатов по релевантности или даже публикации;

– машинный перевод результатов поиска с использованием различных средств электронного перевода, таких как «Google Translate»;

– внедрение ключевых слов в списке результатов, а также в описании и формуле изобретения.

2. Поисковая система CLIR.

CLIR (межъязыковая информационно-поисковая система) – это бесплатное расширение поисковой системы PATENTSCOPE, которое в значительной мере упрощает патентный поиск на различных языках. Простым введением слова или фразы на одном языке можно получить соответствующую патентную документацию на следующих языках: английский; французский; испанский; немецкий; японский; португальский; русский; корейский; китайский; итальянский; шведский; голландский.

В будущем будут добавлены другие языки.

Механизм межъязыкового поиска функционирует следующим образом. Используя усовершенствованную систему статистического анализа текста, инструмент межъязыковой поиска определяет варианты на нескольких языках для поиска терминов, введенных пользователем. Цель опции межъязыкового поиска заключается в том, чтобы обеспечить качественные результаты поиска, выполняя перечисленные ниже действия:

Этап 1: Введите ваш запрос.

Введите термин или фразу в поле поиска, укажите язык запроса, выберите «Режим развертывания», контролируемый или автоматический, и укажите уровень точности вашего запроса.

Этап 2: Выберите техническую область.

В контролируемом режиме система представит вам список технических областей, имеющих отношение к вашему запросу. Вы можете добавить и/или удалить область в соответствии с вашими потребностями. Из детального списка областей можно выбрать разнообразные технические области.

Этап 3: Определить варианты.

Выберите варианты, которые будут расширены на установленных языках. Вариантами являются слова, которые совпадают или почти совпадают со словами поискового запроса или со словами, связанными с запросом.

Этап 4: Отправить запрос.

Определите поля по которым будет осуществляться поиск: название, реферат, описа-

ние и формула изобретения, затем нажмите кнопку «Отправить запрос», чтобы получить его результаты с помощью поисковой системы PATENTSCOPE.

3. Поисковая система ESPACENET Европейского патентного ведомства.

Данная поисковая система позволяет произвести свободный доступ к более чем 50 миллионам патентных документов со всего мира, представляющим технические достижения с 1836 г. по сегодняшний день.

Адрес поисковой системы www.espacenet.com со ссылкой «Access espacenet».

Поисковая система espacenet представляет на выбор адреса серверов: ЕПВ, европейской комиссии и национальных ведомств. Выбор сервера осуществляется из перечня на экране.

Поисковая система espacenet предлагает четыре варианта поиска (см. табл.).

Независимо от вариантов поиска после его выполнения будет составлен «список результатов» и можно переходить от развернутого формата к компактному и обратно, отмечая или снимая отметку в левом верхнем окне.

При этом:

1) для получения имеющихся данных по патентному документу просто щелкните по названию изобретения;

2) щелкнув по закладке «Мозаика» (если она активна), вы сможете просмотреть одновременно до шести чертежей данного документа;

3) чтобы выяснить, действует ли патент, щелкните по закладке «Правовой статус INPADOC»;

4) щелкните по закладке «Исходный документ», чтобы увидеть на вашем экране патентный документ в формате PDF (при наличии);

5) чтобы посмотреть соответствующие патентные документы (объединенные общими номерами приоритетных заявок), щелкните по закладке «Просмотр патентов аналогов в INPADOC»;

6) для просмотра страницы или целого документа щелкните по надписи «Развернуть».

4. Поисковая система Роспатента.

1) Массив отечественной информации с использованием вебсайта ФИПС www.fips.ru и поисковых средств вебсайта. Доступ может быть представлен с возможностью поиска без ограничений по следующим объектам ИС:

- авторские свидетельства СССР, патенты на изобретения и заявки на выдачу патента на изобретение Российской Федерации;
- патенты на полезные модели и заявки на выдачу полезных моделей Российской Федерации;
- патенты на промышленный образец и заявки на выдачу патента на промышленный образец Российской Федерации.

2) Массив отечественной патентной информации по изобретениям и полезным моделям с 1994 г. по настоящее время с использованием ИПС МИМОЗА.

Массив содержит библиографические данные и рефераты описаний изобретений к патентам с гиперссылками на полные описания изобретений к патентам на сайте ФИПС

и титульные листы описаний полезных моделей. Массив может быть представлен путем передачи комплекта CD/DVD дисков с последующей ежеквартальной актуализацией для дальнейшего использования в ЦПТИ.

3) В информационно-поисковой системе (ИПС) возможен полный поиск по всем объектам промышленной собственности. Для удобства пользователей для отображения информации используется «Унифицированный шаблон патентных документов».

4) Электронные бюллетени являются аналогами официальных бюллетеней Роспатента, выпускаемых на оптических дисках.

5) На портале поиска представлены Международная патентная классификация (МПК), Международная классификация Промышленных образцов (МКПО) и Международная классификация товаров и услуг (МКТУ).

6) Услуги. Доступ через INTERNET к базе данных Российских изобретений, полезных моделей, МПК, товарных знаков, наименований мест происхождения товаров, МКТУ, промышленных образцов и МКПО.

Т а б л и ц а

№	Варианты поиска	Содержание поиска	Комментарии
1	Быстрый поиск	Поиск по: – ключевым словам; – имени изобретателя; – названия фирмы	Если вы не укажете другое, поиск будет автоматически проводиться по всемирной базе данных. Для поиска по техническим параметрам выберите поиск по ключевым словам, а чтобы найти имя или название – поиск по частным лицам или организациям
2	Расширенный поиск	Поиск с использованием любого из доступных полей	Используя расширенный поиск, вы можете комбинировать различные поисковые условия. Например, вы можете провести поиск патентных документов за определенный год, из определенной страны, и содержащих определенные слова в названии или реферате
3	Нумерационный поиск	Поиск по номеру публикации, заявки, приоритетного документа	Быстрый способ найти патентный документ, если вы знаете номер публикации, заявки или приоритетного документа, заключается в использовании функции нумерационный поиск
4	Классификация ECLA	Просмотр Системы патентной классификации Европейского патентного ведомства и поиск по ней	1. Если вы хотите найти все патентные публикации в определенной технической области, следует использовать функцию Классификация ECLA. 2. Поиск по классификации – инструмент профессионалов для проведения поиска. 3. Можно ввести ключевые слова или индексы классификации

ЛИТЕРАТУРА

1. Сулейманов Н.Т., Сулейманов А.Н. Охрана объектов интеллектуальной собственности в условиях ВТО. Интернет-журнал «Экономические иссле-

дования» (веб-адрес журнала: <http://www.erce.ru/>), №4 (12), Декабрь 2012, Победители в Номинации 1 Научная статья по направлению: «Россия и ВТО: социально-экономические аспекты развития», г.Тверь, Центр экономических исследований.



**THE INTERACTION OF THE WORLD ORGANIZATION
OF INTELLECTUAL PROPERTY WITH FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY IN THE CONDITIONS OF WTO**

© N.T. Suleymanov, A.N. Suleymanov

In the context of the globalization of economic relations and the further liberalisation of international trade in the conditions of the WTO there is strong competition for the use of exclusive rights to intellectual property. To activate a Russian software developers to create and efficient use of the results of intellectual activity. The Federal service on intellectual property (Rospatent) and the world intellectual property organization (WIPO) signed a Memorandum of understanding on creation of the Centers of support for technology and innovation (TISC) in the Russian Federation.

Key words: The world intellectual property organization, the Federal service for intellectual property, intellectual property, the world trade organization, Center for technology and innovation.

**СОВРЕМЕННАЯ НАУКА О РАСТИТЕЛЬНОСТИ:
ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

(сообщение о проведении IV Всероссийской школы-конференции
«Актуальные проблемы геоботаники» (Уфа, 1–7 октября 2012 г.))

Начиная с 2007 г. под эгидой Русского ботанического общества проводятся ставшие уже традиционными и пользующиеся большой популярностью среди ботаников Всероссийские школы-конференции «Актуальные проблемы геоботаники». Цель этого мероприятия – интеграция усилий ученых разных геоботанических школ РФ в исследовании разнообразия, структуры и динамики растительных сообществ; оценка и сближение методических подходов изучения растительного покрова; обмен опытом и генерация новых идей. Особое внимание уделяется освещению современных методов исследований растительности, обобщению наиболее важных результатов, полученных при изучении растительности России, а также проблемам мониторинга и охраны растительного мира. В сентябре 2011 г. руководство Русского ботанического общества оценило высокий вклад уфимской геоботанической школы в науку о растительности и делегировало полномочия по проведению IV Всероссийской школы-конференции уфимским ботаникам.

Данная школа-конференция была проведена в г. Уфе с 1 по 7 октября 2012 г. Конференция организована Институтом биологии Уфимского научного центра РАН, Русским ботаническим обществом, Академией наук Республики Башкортостан и другими организациями при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Президиума РАН, Отделения биологических наук РАН, АН РБ и Национального парка «Башкирия».

В работе конференции приняли заочное участие более 400 человек, очно участвовало более 200 человек со всей территории России (от Дальнего Востока до Карелии), а также из Украины, Белоруссии, Казахстана и Киргиз-

стана. В составе участников и учредителей конференции 1 академик РАН, 4 член-корреспондента РАН, 53 доктора наук, 195 кандидатов наук, а также более 150 соискателей, аспирантов, магистрантов и студентов.

На открытии конференции участников приветствовали Председатель Уфимского научного центра РАН член-корреспондент РАН У.М. Джемилев, член Президиума АН РБ Э.К. Хуснутдинова, проректор по научной работе БГУ В.П. Захаров и директор Института биологии УНЦ РАН А.И. Мелентьев. На пленарных и секционных заседаниях конференции было заслушано 150 докладов. Кроме того, 17 сообщений было представлено в форме стендовых докладов. По материалам конференции опубликовано 340 статей, в том числе: 227 – в четырех частях журнала «Известия Самарского научного центра РАН», том 14, № 1 (4–7), общим объемом более 120 учетно-издательских листов; 6 лекций и 113 статей опубликовано в электронном сборнике статей общим объемом 620 страниц.

На конференции состоялись три пленарных заседания, работало пять секций (часть из них была поделена на подсекции), было прочитано 6 лекций и организовано 2 семинара. Кроме того, для участников конференции был проведен выездной научно-практический семинар на базе Национального парка «Башкирия».

Пленарные заседания

На пленарных заседаниях заслушано 11 докладов и 6 лекций по актуальным вопросам геоботаники. Б.М. Миркин и Л.Г. Наумова (Уфа, «Синтаксономия в России: вчера, сегодня, завтра») проанализировали исто-

рию становления подхода Браун-Бланке в России и охарактеризовали его современное состояние. Р.В. Камелин (Санкт-Петербург, «Типы растительности: филоценогенез, конвергенция или изоморфия растительных формаций») обосновал возможность повышения естественности классификации растительности, в первую очередь формаций, устанавливаемых по доминантам, при использовании данных изучения истории растительности.

В четырех докладах обсуждались проблемы динамики растительности. А.А. Маслов (Москва, «Флуктуации и сукцессии в лесных сообществах на фоне изменения климата») показал сложность взаимодействия восстановительных сукцессий, климатогенных изменений и флуктуаций. С.Г. Шиятов (Екатеринбург, «Пространственно-временная динамика древесной и кустарниковой растительности в высокогорьях Урала под влиянием изменений климата») охарактеризовал динамику верхней границы леса на Урале. О.В. Смирнова (Москва, «Генезис и современное состояние темнохвойной тайги Русской равнины и Урала») обсудила последствия влияния на характер растительности хозяйственной деятельности человека, включая уничтожение крупных фитофагов мамонтовой свиты. О.В. Кузнецов (Петрозаводск, «Разнообразие и динамика болотных экосистем Европейского Севера России в голоцене») проанализировал зависимость динамики болотных экосистем от их типа.

Новые теоретические и методические подходы к изучению растительности обсуждались в докладе Т.В. Черненьковой и др. (Москва, «Подходы к оценке пространственной вариабельности восточноевропейских бореальных лесов на основе наземных и дистанционных данных»). В двух докладах В.В. Акатова (Майкоп, второй доклад в соавторстве с Т.В. Акатовой) рассматривалась теория равновесия островной биогеографии и связь видового богатства и инвазibilityности растительных сообществ Западного Кавказа. Интересные данные о растительности содержались в докладах В.Ю. Нешатаевой (Санкт-Петербург, «Структура растительного покрова кальдеры Узон, Восточная Кам-

чатка») и А.А. Сирина (Москва, «Торфяные болота России»).

Секция 1. Разнообразие и классификация растительных сообществ, вопросы их охраны

На общем заседании секции были заслушаны доклады Н.Н. Лашинского (Новосибирск, «Синтаксономия высших единиц лесной растительности Южной тайги Западно-Сибирской равнины и гумидных низкогорий Алтае-Саянской горной области»), Е.Д. Лапшиной (Ханты-Мансийск, «К экологии высших единиц эколого-флористической классификации болотной растительности»), Л.А. Белоновской (Москва, «Классификация растительных группировок на скалах и осыпях в альпийском поясе Северного Кавказа»), Н.И. Макуниной (Новосибирск, «Синтаксономия луговых степей Алтае-Саянской горной области») и Т.М. Лысенко (Тольятти, «Разнообразие растительных сообществ засоленных почв в Поволжье и вопросы их охраны»). Особо высокой оценки заслуживает доклад Е.Д. Лапшиной, которая выполнила серьезную синтаксономическую ревизию системы классов болотной растительности. Остальные доклады были зачитаны на 4 подсекциях: «Водная, прибрежно-водная и болотная растительность», «Лесная растительность», «Ксеротермная, луговая и антропогенно нарушенная травяная растительность», «Общие вопросы и охрана». Уфимские геоботаники сделали сообщения, посвященные растительности карстовых болот Башкирского Предуралья (В.Б. Мартыненко и др.), классификации степной растительности Южного Урала (С.М. Ямалов, А.В. Баянов) и изучению сообществ с инвазивными (заносными) видами на территории Республики Башкортостан (Л.М. Абрамова).

Секция 2. Структура и динамика растительных сообществ

Заседание секции открыл доклад К.С. Сейц (Санкт-Петербург), который рассмотрел общие проблемы динамики растительных сообществ

ществ. О.А. Аненхонов (Улан-Удэ) продолжил обсуждение общих вопросов динамики растительного покрова в контексте климатических изменений. Оригинальный аспект изучения сукцессий представлял доклад Д.В. Веселкина (Екатеринбург), который показал, что в ходе прогрессивной сукцессии возрастает доля облигатных микотрофов. Остальные доклады были посвящены вопросам структуры растительных сообществ. В докладах Н.П. Косых (Новосибирск) и Е.В. Волковой, Д.В. Зацаринной (Тула) рассматривалась структура болотных сообществ. Д.М. Мирин (Санкт-Петербург) охарактеризовал закономерности формирования внутрифитоценотической структуры растительных сообществ. Остальные доклады обсуждались на подсекциях «Лесная растительность» и «Ксеротермная, луговая и антропогенно нарушенная травяная растительность». По данному направлению исследований башкирскими учеными были представлены доклады, посвященные восстановительным сукцессиям в лесах Южного Урала (П.С. Широких, А.М. Кунафин), методам изучения природы антропогенных сукцессий (С.М. Ямалов и др.), а также результатам исследования антропогенной динамики сообществ планктонных водорослей и цианопрокариот Павловского водохранилища. (О.А. Полева, Ф.Б. Шкундина).

Секция 3. Экология растительных сообществ

И.В. Дроздова и др. (Санкт-Петербург) посвятили свой доклад обсуждению влияния пожаров на минеральный режим почв еловых лесов Кольского полуострова. И.С. Грозовская (Пушино) рассмотрела биопродукционные характеристики живого напочвенного покрова старовозрастных пихто-ельников северо-востока Костромской области, а Т.В. Фицайло (Киев) – экологическую характеристику союза *Lamio rugiferae*–*Acerion tatarici*. Н.С. Смирнов (Москва) проанализировал влияние рельефа на пихто-ельники с кедром в нижнем течении р. Б. Порожня (Печоро-Илычский заповедник), а Е.В. Жабы-

ко (Владивосток) дала экологическую оценку лесных сообществ Уссурийского заповедника. С.Е. Кучеров (Уфа) показал возможности реконструкции аномальных погодных событий на основе анализа структуры годичных слоев древесины.

Экологические особенности степных сообществ были рассмотрены в докладах И.А. Коротченко, А.А. Кагало (Киев), М.А. Поляковой и А.В. Ларионовой (Новосибирск), С.Н. Андреевой (Якутск). Н.И. Федоров с соавторами (Уфа) показал возможности использования результатов флористической классификации для разработки стратегии неистощительного ресурсного использования лекарственных видов растений. Л.А. Сибирина и др. (Владивосток) охарактеризовали начальные этапы формирования растительного покрова на техногенных экотопах Приморского края.

Секция 4. География и картография растительности

В докладах Н.В. Кобелевой (Санкт-Петербург), М.М. Черосова и др. (Якутск); Е.И. Троевой и Е.Н. Никифоровой (Якутск) были рассмотрены возможности повышения качества геоботанических карт при использовании гис-технологий. В трех докладах обсуждались вопросы ботанической географии. Темой доклада И.Н. Сафроновой и О.Г. Калмыковой (Санкт-Петербург, Оренбург) были вопросы зональности степной растительности и роль степных заповедников. Л.П. Паршутина (Санкт-Петербург) посвятила свой доклад южной границе лесостепи в пределах Воронежской области. М.В. Бочарников (Москва) охарактеризовал разнообразие бореальных лесов циклонического сектора Западного Саяна. С.Н. Жигунова и др. (Уфа) обсудили методические аспекты расчета запасов лекарственных видов растений в луговой и степной растительности с использованием результатов эколого-флористической классификации и картографических материалов по хозяйственной оценке состояния естественных кормовых угодий, а Вас. Ю. Нешатаев и Вал. Ю. Нешатаева (Санкт-Петербург) – растительный покров

юго-западной части Корякского нагорья и его антропогенную трансформацию.

Секция 5. Флористические и популяционные исследования

Различным аспектам флористики были посвящены доклады О.Г. Барановой (Ижевск), Э.З. Баишевой и др. (Уфа), О.А. Белозерцевой и С.А. Гижицкой (Новосибирск), Б.Н. Пестрякова и А.Р. Ишбирдина (Якутск, Уфа), О.А. Чернышевой (Иркутск), В.В. Чимидовой и Н.М. Бакташевой (Элиста), С.В. Турчаниновой и С.А. Гижицкой (Новосибирск), Е.П. Гнатюк и др. (Петрозаводск).

В ряде докладов обсуждались результаты изучения популяций: *Hedysarum razoumovianum* Fisch. et Helm (О.А. Елизарьева и др., Уфа), *Dictamnus gymnostylis* Stev. (А.Н. Мустафина, Л.М. Абрамова, Уфа), *Dactylorhiza incarnata* (L.) Soó (А.А. Барлыбаева, Уфа), *Juniperus sabina* L. (В.П. Путенихин, Уфа), *Delphinium crispulum* Rupr. (Д.М. Анатов, Махачкала), *Artemisia keiskeana* (Е.А. Бисикалова, Владивосток).

М.М. Кривошеев и М.М. Ишмуратова (Уфа) охарактеризовали структуру и дифференциацию состава опылителей растений видов р. *Cypripedium* на Южном Урале. О.А. Елизарьева и др. (Уфа) сообщила об опыте создания искусственных популяций редких видов рода *Hedysarum* L. в Республике Башкортостан.

Большой интерес у участников конференции вызвали лекции и семинары по актуальным проблемам науки о растительности, представленные известными российскими учеными-геоботаниками.

Тематика лекций, прочитанных на конференции

А.Д. Булохов (Брянск). «Синтаконимия и флористическое районирование».

А.А. Зверев (Томск). «Практическая фитоиндикация в информационной системе IBIS».

А.М. Крышень (Петрозаводск). «Систематизация местообитаний и вопросы динамики на примере лесов Восточной Фенноскандии».

В.Г. Онипченко (Москва). «Положительные отношения между растениями».

Г.С. Розенберг (Тольятти). «Фрактальные методы анализа структуры сообществ».

Т.К. Юрковская (Санкт-Петербург). «Растительность в географическом пространстве».

Тематика семинаров

А.А. Маслов (Москва). «Космические снимки в геоботанике – новые возможности».

А.А. Зверев (Томск) «Интегрированная ботаническая информационная система IBIS: ввод данных, основные инструменты обработки».

В резолюции участники конференции выразили озабоченность продолжающимся и усиливающимся уничтожением растительного покрова и обратились к руководству Российской академии наук с просьбой выступить с законодательной инициативой о разработке и принятии «Закона о растительном мире». Учитывая актуальность геоботанических исследований, связанных с освоением и восстановлением растительных ресурсов, созданием сети особо охраняемых природных территорий и мониторингом загрязнения экосистем, подчеркивалась важность активизации исследований редких и эталонных растительных сообществ с целью разработки мер по их сохранению и подготовке «Зеленой книги России». Была отмечена необходимость поддержки исследований молодых ученых и аспирантов-геоботаников специальными грантами и выделением ставок для приема выпускников аспирантуры, успешно защитивших диссертации, на работу в учреждения РАН и вузы. В резолюции отмечается профессионализм и хорошая работа оргкомитета, обеспечившего высокий уровень представленных материалов и научных дискуссий на пленарных и секционных заседаниях, а также проведения конференции в целом.

Материалы сообщения подготовили
к печати Э.З. БАИШЕВА, д.б.н.,
В.Б. МАРТЫНЕНКО, д.б.н.,
П.С. ШИРОКИХ, к.б.н.