

# ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

Выходит шесть номеров в год

Журнал основан в июле 1957 года

---

МИНСК, БЕЛОРУССКАЯ НАУКА, 2014, ТОМ 58, № 2

---

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Редакционная коллегия:

**В. Г. Гусаков** (главный редактор),  
**С. Я. Килин** (заместитель главного редактора),  
**С. А. Чижик** (заместитель главного редактора),  
**И. М. Богдевич, Н. А. Борисевич, П. А. Витязь,**  
**И. Д. Волоотовский, И. В. Гайшун, А. Е. Дайнеко, И. В. Залуцкий,**  
**О. А. Ивашкевич, Н. А. Изобов, Н. С. Казак, А. А. Коваленя,**  
**Ф. Ф. Комаров, И. В. Котляров, В. А. Лабунов, Ф. А. Лахвич, О. Н. Левко,**  
**А. И. Лесникович, В. Ф. Логинов, А. А. Махнач, А. А. Михалевич, В. А. Орлович,**  
**О. Г. Пенязьков, Ю. М. Плескачевский, А. Ф. Смянович,**  
**Л. М. Томильчик, В. М. Федосюк, Л. В. Хотылева, И. П. Шейко,**  
ведущий редактор **Т. П. Петрович**

*Адрес редакции:*

220072, Минск, ул. Академическая, 1, к. 119,  
тел. 284-19-19

<http://nasb.gov.by/rus/publications/dan/>

E-mail: [doklady@open.by](mailto:doklady@open.by)

## СОДЕРЖАНИЕ

### МАТЕМАТИКА

<b>Дугинов О. И.</b> Полиномиально разрешимые случаи задачи о наименьшем покрытии вершин графа бикликама .....	5
<b>Дмитрук Н. М.</b> Оптимальное управление мультиагентными динамическими системами в условиях неопределенности .....	11
<b>Забрейко П. П., Михайлов А. В.</b> Об обобщении теоремы М. А. Красносельского на несамосопряженные операторы .....	16
<b>Губкина Е. В., Забелло К. В., Прохорович М. А., Радыно Е. М.</b> Аппроксимация Лузина функций из классов Соболева на ультраметрических пространствах с условием удвоения .....	22
<b>Васильев И. Л., Новичкова Д. А.</b> Дискретные уравнения первого порядка с матричными переменными некоммутативными коэффициентами (на бел. языке) .....	26
<b>Астафьева А. В., Старовойтов А. П.</b> Экстремальные свойства аппроксимаций Эрмита–Паде экспоненциальных функций .....	32

## ФИЗИКА

- Веко О. В., Казмерчук К. В., Овсюк Е. М.** Точные решения уравнения Дирака в расширяющейся вселенной де Ситтера. . . . . 38
- Черкас С. Л., Калашников В. Л.** Решение дискретного уравнения Уиллера–ДеВита в окрестности малых масштабных факторов и квантовая механика в пространстве постоянной отрицательной кривизны . . . . . 45
- Стрекаль Н. Д.** Размерный эффект в формировании спектров вторичного свечения хромофоров вблизи поверхности с плазмонными свойствами . . . . . 50

## ХИМИЯ

- Ничик М. Н., Можейко А. С., Матулис Вит. Э., Лесникович А. И., Ивашкевич О. А.** 5-Меркапто-тетразол-1-ил уксусная кислота – стабилизатор наночастиц благородных металлов в водных средах. . . . . 54
- Тарасевич В. А.** Органо-минеральные биоцидные комплексы на основе полигексаметиленгуанидина . . . . . 59
- Кашин И. А., Тузиков А. В., Андрианов А. М.** Виртуальный скрининг новых анти-ВИЧ агентов – пептидомиметиков моноклонального антитела VRC01, проявляющего широкую вирусную нейтрализацию . . . . . 63
- Рахманько Е. М., Бахир Л. И., Цыганов А. Р.** Исследование влияния структуры высшей четвертичной аммониевой соли и пластификатора на селективность тетрафороборатного электрода . . . . . 73
- Василькевич А. И., Кисель М. А., Ерошевская Л. А., Рымко А. Н., Зинченко А. И.** Синтез фасфатидильного производного кинетинрибозиды с использованием фосфолипазы D *Streptomyces netropsis* . . . . . 77
- Бильдюкевич А. В., Усокский В. В., Варслован Е. С.** Восстановление пористой структуры ультрафильтрационных мембран на основе полисульфона . . . . . 81
- Сивец Г. Г.** Синтез модифицированных пуриновых 2',3'-дидезокси-2',3'-дифтор-D-арабинофуранозил нуклеозидов из универсального углеводного предшественника (на англ. яз.) . . . . . 86

## БИОЛОГИЯ

- Волуевич Е. А., Павлючук Н. В.** Отбор устойчивых у М-вирусу генотипов картофеля (*Solanum tuberosum*) с помощью ПЦР . . . . . 93
- Ермишин А. П., Воронкова Е. В.** Представленность специфических RAPD-локусов родительских видов у триплоидных и диплоидных гибридов между аллотетраплоидными видами картофеля и дигиплоидами *Solanum tuberosum* L. . . . . 97
- Орловская О. А., Хотылева Л. В.** Влияние интрогрессий генетического материала эгилопсов в геноме гибридных линий тритикале на биохимический состав зерна. . . . . 104

## НАУКИ О ЗЕМЛЕ

- Грибик Я. Г.** Оценка и освоение ресурсного потенциала традиционного углеводородного сырья в недрах Беларуси . . . . . 108

## ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Аргюхина Н. К.** Метод расчета зеркально-линзовых объективов с компенсатором Манжена . . . . . 114

## СОЦИАЛЬНО-ГУМАНИТАРНЫЕ НАУКИ

- Магалинский И. В., Райков С. Н.** Применение данных лазерного спектрального анализа химического состава цветных металлов при изучении ювелирного ремесла Полоцка X–XVII вв. . . . . 119

---

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ. 2014. Т. 58, № 2

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,  
свидетельство о регистрации № 387 от 18.05.2009.

---

Редактор Т. П. Петрович  
Компьютерная верстка Н. И. Кашуба

Сдано в набор 08.04.2014. Выпуск в свет 25.04.2014. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 146 экз. Заказ 67.

Цена номера: индивидуальная подписка – 48 650 руб.; ведомственная подписка – 117 945 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/18  
от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.

© «Издательский дом «Беларуская навука».  
Доклады НАН Беларуси, 2014

# DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

Published bimonthly

The journal has been published since July, 1957

---

MINSK, BELORUSSKAYA NAUKA, 2014, Vol. 58, N 2

---

Founder – National Academy of Sciences of Belarus

Editorial Board:

**V. G. Gusakov** (Editor-in-Chief),  
**S. Ya. Kilin** (Associate Editor-in-Chief),  
**S. A. Chizhik** (Associate Editor-in-Chief),  
**I. M. Bogdevich, N. A. Borisevich, A. Ye. Daineko, V. M. Fedosyuk, I. V. Gaishun,**  
**O. A. Ivashkevich, N. A. Izobov, N. S. Kazak, L. V. Khotyleva, A. A. Kovalenya,**  
**F. F. Komarov, I. V. Kotlyarov, V. A. Labunov, F. A. Lakhvich, O. N. Levko,**  
**A. I. Lesnikovich, V. F. Loginov, A. A. Makhnach, A. A. Mikhalevich, V. A. Orlovich,**  
**O. G. Penyazkov, Yu. M. Pleskachevsky, I. P. Sheiko, A. F. Smeyanovich, L. M. Tomilchik,**  
**P. A. Vitiaz, I. D. Volotovskii, I. V. Zalutsky,**  
lead editor **T. P. Petrovich**

*Address of the Editorial Office:*

220072, Minsk, 1 Akademicheskaya Str., room 119

telephone: 284-19-19

<http://nasb.gov.by/eng/publications/dan/>

E-mail: [doklady@open.by](mailto:doklady@open.by)

## CONTENTS

### MATHEMATICS

<b>Duginov O. I.</b> Polynomially solvable cases of the minimum biclique vertex-cover problem .....	5
<b>Dmitruk N. M.</b> Optimal control of multi-agent dynamical systems under uncertainties .....	11
<b>Zabreiko P. P., Mikhailov A. V. M. A.</b> Krasnoselsky's theorem generalization to non self-conjugate operators	16
<b>Gubkina E. V., Zabela K. V., Prokhorovich M. A., Radyna Ya. M.</b> Luzin-type approximation of the functions in the Sobolev classes on ultrametric spaces with the doubling condition. ....	22
<b>Vasiliev I. L., Navichkova D. A.</b> First-order discrete equations with matrix variable noncommutative coefficients .....	26
<b>Astafyeva A. V., Starovoitov A. P.</b> Extremal properties of diagonal Hermite–Pade approximants of exponential functions .....	32

### PHYSICS

<b>Veko O. V., Kazmerchuk K. V., Ovsyuk E. M.</b> Exact solutions of the Dirac equation in the expanding de Sitter universe. ....	38
---	----

<b>Cherkas S. L., Kalashnikov V. L.</b> Solution of the discrete Wheeler–DeWitt equation in the vicinity of small scale factors and quantum mechanics in the space of negative constant curvature . . . . .	45
<b>Strekal N. D.</b> Dimensional effect in the formation of secondary chromophore fluorescence spectra near the surface with plasmonic properties . . . . .	50
<i>CHEMISTRY</i>	
<b>Nichick M. N., Mazheika A. S., Matulis Vit. E., Lesnikovich A. I., Ivashkevich O. A.</b> 5-Mercaptotetrazole-1-acetic acid – stabilizing agent for noble metal nanoparticles in water . . . . .	54
<b>Tarasevich V. A.</b> Organo-mineral biocidal complexes based on polyhexamethyleneguanidine . . . . .	59
<b>Kashyn I. A., Tuzikov A. V., Andrianov A. M.</b> Virtual screening of novel anti-HIV agents, peptidomimetics of monoclonal antibody VRC01 exhibiting broad viral neutralization . . . . .	63
<b>Rakhman'ko E. M., Bakhir L. I., Tsyganov A. R.</b> Influence of the quaternary ammonium salt structure and the plasticizer on the tetrafluoroborate electrode selectivity . . . . .	73
<b>Vasilkevich A. I., Kisel M. A., Eroshevskaya L. A., Rymko A. N., Zinchenko A. I.</b> Synthesis of kinetin riboside phosphatidyl derivative using <i>Streptomyces netropsis</i> phospholipase D . . . . .	77
<b>Bildyukevich A. V., Usosky V. V., Varslovan E. S.</b> Restoration of the porous structure of polysulphone-based ultrafiltration membranes . . . . .	81
<b>Sivets G. G.</b> Synthesis of purine modified 2',3'-dideoxy-2',3'-difluoro-D-arabinofuranosyl nucleosides from the universal carbohydrate precursor . . . . .	86
<i>BIOLOGY</i>	
<b>Voluevich E. A., Pavlyuchuk N. V.</b> Selection of M-virus resistant genotypes of potato ( <i>Solanum tuberosum</i> ) by the PCR method . . . . .	93
<b>Yermishin A. P., Voronkova E. V.</b> Representability of the RAPD-loci specific for the parental species of triploids and diploid hybrids between allotetraploid potato species and dihaploids <i>Solanum tuberosum</i> L. . . . .	97
<b>Orlovskaya O. A., Khotyleva L. V.</b> Effect of introgression of aegilops genetic material in the genome of triticale hybrid lines on the biochemical composition of grain . . . . .	104
<i>EARTH SCIENCES</i>	
<b>Gribik Ya. G.</b> Assessment and the development of the resource potential of traditional hydrocarbon raw materials in the depths of Belarus . . . . .	108
<i>TECHNICAL SCIENCES</i>	
<b>Artiukhina N. K.</b> Method of calculation of mirror-lens objectives with Manzhen's mirror . . . . .	114
<i>SOCIAL SCIENCES AND HUMANITIES</i>	
<b>Mahalinski I. U., Raikov S. N.</b> Application of the laser spectral analysis data of the chemical composition of non-ferrous metals for the study of the jewellery craft in Polotsk in the X–XVII centuries . . . . .	119

## МАТЕМАТИКА

УДК 519.1

О. И. ДУГИНОВ

ПОЛИНОМИАЛЬНО РАЗРЕШИМЫЕ СЛУЧАИ ЗАДАЧИ  
О НАИМЕНЬШЕМ ПОКРЫТИИ ВЕРШИН ГРАФА БИКЛИКАМИ

(Представлено академиком И. В. Гайшуном)

Институт математики НАН Беларуси, Минск

Поступило 05.03.2014

**Введение.** Бикликой в обыкновенном графе называется подграф, изоморфный некоторому связному полному двудольному графу. Бикликовым покрытием вершин графа называется множество  $S$  биклик этого графа такое, что каждая вершина графа содержится хотя бы в одной биклике из  $S$ . Если при этом любые две биклики из  $S$  не имеют общих вершин, то  $S$  называется бикликовым разбиением вершин графа  $G$ . Известно [1], что любое бикликовое покрытие вершин графа  $G$  можно преобразовать за полиномиальное время в бикликовое разбиение вершин графа  $G$  без увеличения количества биклик.

Л е м м а 1 ([1]). Для любого графа  $G$  следующие два утверждения равносильны:

1. Существует бикликовое покрытие вершин графа  $G$ , состоящее из не более чем  $k$  биклик;
2. Существует бикликовое разбиение вершин графа  $G$ , состоящее из не более чем  $k$  биклик.

Бикликовое покрытие (разбиение) вершин графа  $G$  называется *наименьшим*, если оно содержит наименьшее число биклик. Количество биклик в наименьшем бикликовом покрытии вершин графа  $G$  называется *числом бикликового покрытия вершин графа  $G$*  и обозначается через  $b(G)$ . Из леммы 1 следует, что количество биклик в наименьшем бикликовом разбиении вершин графа  $G$  равно  $b(G)$ .

Задача нахождения наименьшего бикликового разбиения вершин графа находит применение в области биологии, управлении сетями, при анализе данных и электронной торговле [1–5]. Эта задача полиномиально эквивалентна задаче нахождения наименьшего бикликового покрытия вершин графа [1]. Известно, что последняя задача является NP-трудной в классе двудольных графов [1; 2].

В данной работе рассматривается задача нахождения наименьшего бикликового покрытия вершин графа в классе двудольных графов, которые не содержат порожденных подграфов, изоморфных простому циклу на шести вершинах. Мы покажем, что данная задача в классе  $C_6$ -свободных двудольных графов тесно связана с задачами вершинных раскрасок графа. На основе этой связи мы построим полиномиальный алгоритм, который решает рассматриваемую графовую задачу в двух подклассах хордальных двудольных графов – двудольные перестановочные графы и двудольные дистанционно-наследуемые графы.

**Основные определения и предварительные сведения.** Рассматриваются только конечные неориентированные графы  $G = (V, E)$  без кратных ребер и петель с множеством вершин  $V = V(G)$  и множеством ребер  $E = E(G)$ . Используется стандартная теоретико-графовая терминология (см., напр., [6; 7]). Множество вершин графа  $G$ , смежных с вершиной  $v \in V$ , называется *окружением* вершины  $v$  в графе  $G$  и обозначается как  $N_G(v)$ . Расстояние между двумя вершинами  $u, v$  в графе  $G$  будем обозначать как  $d_G(u, v)$ . Пусть  $v$  – вершина и  $S \subseteq V \setminus \{v\}$  – непустое подмножество вершин графа  $G$ . Тогда тот факт, что в графе  $G$  вершина  $v$  смежна с каждой вершиной из множества  $S$  будем обозначать как  $v \sim S$ . Подграф графа  $G$ , порожденный подмножеством вершин  $S \subseteq V$ ,

обозначается как  $G[S]$ . Множество  $S$  клик графа  $G$  называется *кликовым покрытием вершин* графа  $G$ , если каждая вершина  $G$  содержится хотя бы в одной клике из  $S$ . Наименьшее число клик в кликовом покрытии вершин графа  $G$  будем обозначать как  $\Theta(G)$ . Хорошо известно, что  $\Theta(G) = \chi(\bar{G})$ , где  $\chi(\bar{G})$  – хроматическое число дополнения графа  $G$ .

Пусть  $F$  – это семейство графов. Тогда граф называется *F-свободным*, если он не содержит порожденных подграфов, изоморфных графам из  $F$ . Как обычно, полный граф, простая цепь и простой цикл на  $n$  вершинах обозначаются как  $K_n, P_n, C_n$  соответственно. *Хордальным двудольным графом* называется двудольный граф, который не содержит простых циклов длины не меньше 6 в качестве порожденных подграфов. *(Двудольным) перестановочным графом* называется (двудольный) граф  $G$  такой, что существует две перестановки  $P, Q$  множества его вершин  $V(G)$  такие, что  $uv \in E(G)$  тогда и только тогда, когда в  $P$  вершина  $u$  предшествует вершине  $v$ , а в  $Q$  вершина  $v$  предшествует вершине  $u$ . *(Двудольным) дистанционно-наследуемым графом* называется (двудольный) граф  $G$  такой, что для каждого связного порожденного подграфа  $H$  графа  $G$  выполняется  $d_H(u, v) = d_G(u, v)$  для любых двух вершин  $u, v \in V(H)$ . Класс двудольных перестановочных графов и класс двудольных дистанционно-наследуемых графов содержатся в классе хордальных двудольных графов [7].

Приведем вспомогательное утверждение, которое потребуется далее.

**Л е м м а 2.** Пусть граф  $G = (V, E)$  является  $K_3$ -свободным и  $S \subseteq V$  – независимое множество в графе  $G$ , которое удовлетворяет следующим условиям:

1.  $|S| \geq 3$ ;
2.  $d_G(u, v) = 2$  для любых двух различных вершин  $u, v \in S$ ;
3.  $\bigcap_{u \in S} N_G(u) = \emptyset$ , т. е. в графе  $G$  не существует вершины  $w \in V \setminus S$  такой, что  $w \sim S$ .

Тогда существуют три различные вершины  $x, y, z \in S$ , которые содержатся в некотором порожденном подграфе графа  $G$ , изоморфном  $C_6$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Доказательство проведем по индукции по числу вершин в независимом множестве  $S$  графа  $G$ , не содержащего  $K_3$  в качестве порожденного подграфа.

Пусть  $|S| = 3$  и  $S = \{x, y, z\}$  – независимое множество в графе  $G$ . Покажем, что существует порожденный подграф графа  $G$ , изоморфный  $C_6$ , который содержит вершины  $x, y, z$ . По условию  $d_G(x, y) = 2, d_G(y, z) = 2, d_G(x, z) = 2$  и не существует вершины графа  $G$ , смежной одновременно с каждой вершиной  $x, y, z$ . Тогда существуют три попарно различные вершины  $w_1, w_2, w_3 \in V \setminus S$  такие, что  $w_1 \sim \{x, y\}, w_2 \sim \{y, z\}$  и  $w_3 \sim \{x, z\}$  (рис. 1). Вершины  $w_1, w_2, w_3$  попарно несмежны в графе  $G$ , поскольку в противном случае граф  $G$  содержит подграф, изоморфный  $K_3$ . Следовательно, подграф графа  $G$ , порожденный множеством вершин  $\{x, y, z, w_1, w_2, w_3\}$ , изоморфен  $C_6$  и содержит вершины  $x, y, z$ .

Пусть  $k > 3$  – натуральное число. Рассмотрим произвольное  $k$ -вершинное независимое множество  $S$  графа  $G$ , которое удовлетворяет всем условиям леммы. Покажем, что и в этом случае существуют три различные вершины  $x, y, z \in S$ , которые содержатся в некотором порожденном подграфе графа  $G$ , изоморфном  $C_6$ . Возможны только следующие два случая:

- i) существует множество  $S' \subset S$  такое, что  $|S'| = |S| - 1$  и  $\bigcap_{u \in S'} N_G(u) = \emptyset$ ;
- ii) для любого множества  $S' \subset S$  такого, что  $|S'| = |S| - 1$  справедливо  $\bigcap_{u \in S'} N_G(u) \neq \emptyset$ .

В случае i) множество вершин  $S'$  является независимым в графе  $G$  и удовлетворяет всем условиям леммы. По индуктивному предположению, в множестве вершин  $S'$  (а значит и в множестве вершин  $S$ ) существуют три различные вершины  $x, y$  и  $z$ , которые содержатся в некотором порожденном подграфе графа  $G$ , изоморфном  $C_6$ .

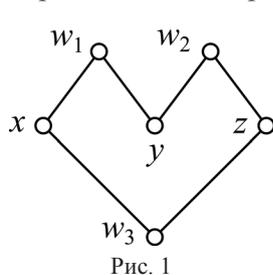


Рис. 1

Рассмотрим случай ii). Пусть  $x, y, z$  – это три произвольные различные вершины, принадлежащие независимому множеству  $S$ . Тогда в графе  $G$  существуют вершины  $w_1, w_2$  и  $w_3$  такие, что

$$w_1 \in \bigcap_{u \in S \setminus \{z\}} N_G(u), \quad w_2 \in \bigcap_{u \in S \setminus \{x\}} N_G(u), \quad w_3 \in \bigcap_{u \in S \setminus \{y\}} N_G(u).$$

Заметим, что в графе  $G$  вершины  $w_1, w_2, w_3$  являются попарно различными и вершина  $w_1$  несмежна с вершиной  $z$ , вершина  $w_2$  несмежна с вер-

шиной  $x$  и вершина  $w_3$  несмежна с вершиной  $y$ , так как в противном случае нарушается условие  $\bigcap_{u \in S} N_G(u) = \emptyset$  (рис. 2). Более того, в графе  $G$  вершины  $w_1, w_2$  и  $w_3$  попарно несмежны (в противном случае граф  $G$  содержал бы подграф, изоморфный  $K_3$ , что невозможно, так как по условию граф  $G$  является  $K_3$ -свободным). Следовательно, подграф графа  $G$ , порожденный множеством вершин  $\{x, y, z, w_1, w_2, w_3\}$ , изоморфен  $C_6$  и содержит вершины  $x, y, z$ . Лемма доказана.

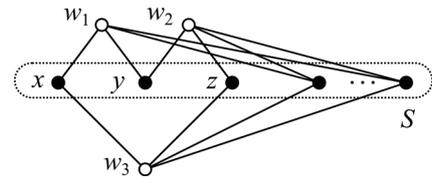


Рис. 2

**Характеризация бикликового покрытия вершин графа в терминах вершинной раскраски графа.** В этом разделе дадим новые свойства биклик графа, на основе которых построим характеристику бикликового покрытия вершин ( $K_3, C_5, C_6$ )-свободного графа в терминах вершинных раскрасок графа.

**Т е о р е м а 1.** Пусть граф  $G = (V, E)$  является  $(K_3, C_5)$ -свободным. Если подмножество вершин  $S \subseteq V$  такое, что для любых двух вершин  $u, v \in S$  выполняется  $d_G(u, v) \leq 2$  и порожденный подграф  $G[S]$  графа  $G$  содержит хотя бы одно ребро, то  $G[S]$  является бикликой графа  $G$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Пусть  $G = (V, E)$  – это  $(K_3, C_5)$ -свободный граф и подмножество вершин  $S \subseteq V$  такое, что  $d_G(u, v) \leq 2$  для любых двух вершин  $u, v \in S$  и граф  $G[S]$  содержит ребро  $e = ab$ .

Методом от противного покажем, что  $G[S]$  является связным графом. Пусть граф  $G[S]$  несвязен, т. е. существует вершина  $w \in S$  такая, что в графе  $G[S]$  нет  $(a, w)$ -цепей и  $(b, w)$ -цепей. Так как  $d_G(a, w) \leq 2$  и  $d_G(b, w) \leq 2$ , то в графе  $G$  существует  $(a, w)$ -цепь и  $(b, w)$ -цепь, длины которых равны 2. Возможны только следующие два случая:

а)  $(a, w)$ -цепь и  $(b, w)$ -цепь имеют две общие вершины;

б)  $(a, w)$ -цепь и  $(b, w)$ -цепь имеют ровно одну общую вершину (рис. 3). Нетрудно видеть, что в обоих случаях граф  $G$  содержит  $C_5$  или  $K_3$  в качестве порожденных подграфов, что невозможно, поскольку по условию граф  $G = (V, E)$  является  $(K_3, C_5)$ -свободным. Следовательно, граф  $G[S]$  является связным.

Известно [8, с. 129], что связный граф является полным двудольным тогда и только тогда, когда он не содержит  $K_3$  и  $P_4$  в качестве порожденных подграфов. Таким образом, для того чтобы завершить доказательство теоремы, достаточно показать, что граф  $G[S]$  является  $(K_3, P_4)$ -свободным. Так как граф  $G$  не содержит  $K_3$  в качестве порожденного подграфа, то граф  $G[S]$  также не содержит  $K_3$  в качестве порожденного подграфа. Предположим, что в графе  $G[S]$  существует порожденный подграф, изоморфный  $P_4$ , т. е. существует подмножество  $S' \subseteq S$  такое, что  $S' = \{x_1, x_2, x_3, x_4\}$  и граф  $G[S']$  изоморфен  $P_4$ . Не теряя общности, пусть множество ребер графа  $G[S']$  состоит из ребер  $x_1x_2, x_2x_3$  и  $x_3x_4$ . Так как  $d_G(x_1, x_4) \leq 2$ , то существует вершина  $y$  графа  $G$ , которая смежна с обеими вершинами  $x_1$  и  $x_4$ . Нетрудно видеть, что граф  $G[S' \cup \{y\}]$  или изоморфен  $C_5$ , или содержит  $K_3$  в качестве порожденного подграфа, что невозможно, так как граф  $G$  является  $(K_3, C_5)$ -свободным. Поэтому, граф  $G[S]$  не содержит  $P_4$  в качестве порожденного подграфа. Теорема доказана.

**Т е о р е м а 2.** Пусть граф  $G = (V, E)$  является  $(K_3, C_5, C_6)$ -свободным и  $S \subseteq V$  – непустое подмножество вершин графа  $G$  такое, что для любых двух вершин  $u, v \in S$  выполняется  $d_G(u, v) \leq 2$ . Тогда порожденный подграф  $G[S]$  графа  $G$  является или бикликой графа  $G$ , или пустым графом таким, что существует вершина  $w \in V \setminus S$  такая, что  $w \sim S$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Пусть  $G = (V, E)$  – это  $(K_3, C_5, C_6)$ -свободный граф и  $S \subseteq V$  – непустое подмножество вершин графа  $G$  такое, что  $d_G(u, v) \leq 2$  для любых  $u, v \in S$ .

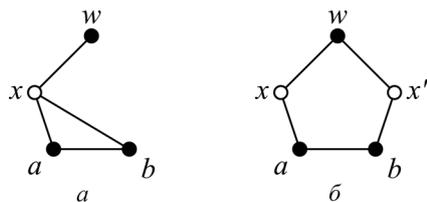


Рис. 3

Если  $|S| = 1$ , то, по определению,  $G[S]$  является бикликой графа  $G$ .

Пусть  $|S| \geq 2$ . Если граф  $G[S]$  содержит хотя бы одно ребро, то  $G[S]$  является бикликой графа  $G$ . Это непосредственно следует из теоремы 1. Пусть теперь  $G[S]$  – пустой граф, т. е.  $S$  является независимым множеством в графе  $G$ . Покажем, что

в этом случае существует вершина  $w \in V \setminus S$  такая, что  $w \sim S$ . Для этого рассмотрим два случая:  $|S| = 2$  и  $|S| \geq 3$ . Пусть  $|S| = 2$  и  $S = \{x, y\}$ . Так как  $G[S]$  является пустым графом и  $d_G(x, y) \leq 2$ , то в графе  $G$  существует  $(x, y)$ -цепь длины два. Следовательно, существует вершина  $w \in V \setminus \{x, y\}$  смежная в графе  $G$  с вершиной  $x$  и с вершиной  $y$ . Пусть теперь  $|S| \geq 3$  и не существует вершины  $w \in V \setminus S$  такой, что  $w \sim S$ , т. е.  $\bigcap_{u \in S} N_G(u) = \emptyset$ . В этом случае, согласно лемме 2, в графе  $G$  существует порожденный подграф, изоморфный  $C_6$ , что невозможно, поскольку  $C_6$  является одним из запрещенных порожденных подграфов для графа  $G$ . Следовательно, существует вершина  $w \in V \setminus S$  такая, что  $w \sim S$ . Теорема доказана.

Теорема 2 дает возможность охарактеризовать бикликовое покрытие вершин  $(K_3, C_5, C_6)$ -свободного графа в терминах вершинной раскраски графа.

**О п р е д е л е н и е.** Пусть  $G = (V, E)$  – граф и  $k$  – натуральное число. Функция  $c : V \rightarrow \{1, 2, \dots, k\}$  называется *гипердистанционной раскраской* графа  $G$  (в  $k$  цветов), если  $c(u) \neq c(v)$  для любых двух вершин  $u, v \in V$  таких, что  $d_G(u, v) > 2$ . Наименьшее число  $k$ , при котором для графа  $G$  существует гипердистанционная раскраска в  $k$  цветов будем называть *гиперхроматическим числом* графа  $G$  и обозначать как  $\chi_H(G)$ .

**Л е м м а 3.** Для любого графа  $G$  выполняется  $\chi_H(G) \leq b(G)$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Пусть  $\{B_1, B_2, \dots, B_r\}$  – бикликовое покрытие вершин графа  $G$ . Рассмотрим функцию  $c : V(G) \rightarrow \{1, 2, \dots, r\}$ , которая определяется так: для каждой вершины  $u \in V(G)$  положим  $c(u)$  равным наименьшему  $i$ , для которого биклика  $B_i$  содержит вершину  $u$ . Функция  $c$  является гипердистанционной раскраской графа  $G$ . Это следует из следующего факта: любые две вершины, принадлежащие одной биклике графа, в этом графе находятся на расстоянии не более 2. Действительно, если  $c(u) = c(v)$ , то существует биклика графа  $G$ , которая содержит вершины  $u$  и  $v$  и, как следствие этого,  $d_G(u, v) \leq 2$ . Если  $r = b(G)$ , то существует гипердистанционная раскраска  $c$  графа  $G$  в не более чем  $b(G)$  цветов. Следовательно,  $\chi_H(G) \leq b(G)$ . Лемма доказана.

Отметим, что существуют графы, для которых неравенство из леммы 3 является строгим. Например,  $\chi_H(C_5) = 1$ ,  $b(C_5) = 2$  и следовательно,  $\chi_H(C_5) < b(C_5)$ ;  $\chi_H(\bar{P}_5) = 1$ ,  $b(\bar{P}_5) = 2$  и, таким образом  $\chi_H(\bar{P}_5) < b(\bar{P}_5)$ . На рис. 4 изображен двудольный граф  $G^*$ , для которого  $\chi_H(G^*) < b(G^*)$ . Несложно видеть, что  $\chi_H(G^*) = 2$  (гипердистанционная раскраска графа  $G^*$  в два цвета определяется так: «черным» вершинам поставим в соответствие 1, а «белым» вершинам – 2) и  $b(G^*) = 3$ . Следующая теорема указывает класс графов такой, что равенство  $\chi_H(G) = b(G)$  справедливо для любого графа  $G$  из этого класса графов.

**Т е о р е м а 3.** Для любого  $(K_3, C_5, C_6)$ -свободного графа  $G$  выполняется  $\chi_H(G) = b(G)$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Неравенство  $\chi_H(G) \leq b(G)$  следует из леммы 3. Для того чтобы доказать неравенство в другую сторону, рассмотрим гипердистанционную раскраску  $c : V(G) \rightarrow \{1, 2, \dots, k\}$  для  $(K_3, C_5, C_6)$ -свободного графа  $G$ . Пусть  $V_i = \{u \in V(G) : c(u) = i\}$ , где  $i = 1, 2, \dots, k$ . Без потери общности можно предполагать, что  $V_i \neq \emptyset$  для всех  $i = 1, 2, \dots, k$ .

Согласно теореме 2, порожденный подграф  $G[V_i]$  графа  $G$  является или бикликой графа  $G$ , или пустым графом, который удовлетворяет следующему условию: существует вершина  $w_i \in V(G) \setminus V_i$  такая, что  $w_i \sim V_i$  в графе  $G$ . В первом случае все вершины из множества  $V_i$  содержатся в биклике  $G[V_i]$  графа  $G$ , которую обозначим  $B_i$ . Во втором случае все вершины из множества  $V_i$  содержатся в биклике  $B_i = G[V_i \cup \{w_i\}]$ . Таким образом, для каждого  $i = 1, 2, \dots, k$  существует биклика  $B_i$ , которая содержит все вершины из множества  $V_i$ . Следовательно, множество биклик  $\{B_1, B_2, \dots, B_k\}$  является бикликовым покрытием вершин графа  $G$ . Положив  $k = \chi_H(G)$ ,

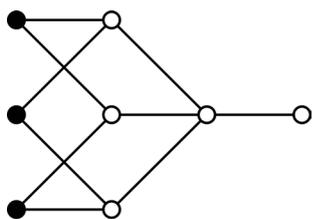


Рис. 4

приходим к существованию бикликового покрытия вершин графа  $G$ , которое состоит из  $\chi_H(G)$  биклик. Поэтому,  $b(G) \leq \chi_H(G)$ . Теорема доказана.

Для графа  $G = (V, E)$  всегда можно построить граф  $G' = (V, E')$  такой, что  $uv \in E'$  тогда и только тогда, когда  $d_G(u, v) > 2$ . Отметим, что граф  $G'$  изоморфен графу  $G^2$  (дополнение квадрата графа  $G$ ). Непосредственно из определений следует, что  $\chi_H(G) = \chi(G')$ , где  $\chi(G')$  –

хроматическое число графа  $G'$ . Следующие два утверждения непосредственно следуют из теоремы 3.

У т в е р ж д е н и е 1. Для любого  $(K_3, C_5, C_6)$ -свободного графа  $G$  выполняется

$$b(G) = \chi(\overline{G^2}).$$

У т в е р ж д е н и е 2. Для любого  $(K_3, C_5, C_6)$ -свободного графа  $G$  выполняется

$$b(G) = \Theta(G^2).$$

**Полиномиальная разрешимость задачи в классе двудольных перестановочных графов и двудольных дистанционно-наследуемых графов.** Из утверждения 1 следует, что вычисление значения параметра  $b(G)$  для  $C_6$ -свободного двудольного графа  $G$  равносильно вычислению хроматического числа  $\chi(G^2)$ . Если значение параметра  $\chi(G^2)$  может быть найдено за полиномиальное время, то значение параметра  $b(G)$  также может быть вычислено за полиномиальное время. Более того, по правильной раскраске графа  $\overline{G^2}$  в  $\chi(\overline{G^2})$  цветов за полиномиальное время можно восстановить наименьшее бикликовое покрытие вершин графа  $G$ . Это следует из доказательства теоремы 3.

**Т е о р е м а 4.** Задача нахождения наименьшего бикликового покрытия вершин графа решается за полиномиальное время в классе двудольных перестановочных графов и в классе двудольных дистанционно-наследуемых графов.

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Двудольные перестановочные графы и двудольные дистанционно-наследуемые графы являются  $C_6$ -свободными двудольными графами. Это означает, что нахождение наименьшего бикликового покрытия вершин графа  $G$  в случае, когда граф  $G$  является двудольным перестановочным или двудольным дистанционно-наследуемым сводится к нахождению правильной раскраски графа  $G^2$  в наименьшее число цветов или кликового покрытия вершин графа  $G^2$ , которое содержит наименьшее число кликов.

1. Пусть  $G = (V, E)$  – произвольный двудольный перестановочный граф. Тогда граф  $G$  является двудольным графом косравнимости [7, с. 93]. Дамашке в работе [9] доказал, что класс графов косравнимости замкнут относительно графовой операции возведения в степень. Поэтому  $G^2$  является графом косравнимости и  $G^2$  – соответственно, графом сравнимости, для которого хроматическое число (вместе с оптимальной правильной раскраской) может быть найдено за линейное время, при условии, что граф задан в виде списков смежности [10].

2. Пусть теперь  $G = (V, E)$  – произвольный двудольный дистанционно-наследуемый граф. Известно [7, с. 164], что четная степень любого дистанционно-наследуемого графа является хордальным графом. Таким образом,  $G^2$  – хордальный граф. Известно, что задача нахождения наименьшего (по мощности) кликового покрытия вершин хордального графа разрешима за линейное время [11]. Теорема доказана.

**З а к л ю ч е н и е.** В работе рассмотрена задача нахождения наименьшего бикликового покрытия вершин графа. Доказано, что эта задача решается за полиномиальное время в классе двудольных перестановочных графов и в классе двудольных дистанционно-наследуемых графов. Открытым вопросом остается сложностной статус данной графовой задачи в классе хордальных двудольных графов.

## Литература

1. Fleischner H., Mujuni E., Paulusma D., Szeider S. // Theoretical Computer Science. 2009. Vol. 410. P. 2045–2053.
2. Heydari M. H., Morales L., Shields C. O. jr., Sudborough I. H. // Proceedings of 40<sup>th</sup> Annual Hawaii International Conference on System Sciences. 2007. P. 270.
3. Bein D., Morales D., Bein W. et al. // Proceedings of 41<sup>th</sup> Hawaii International Conference on System Sciences. 2008. P. 475.
4. Zhilin Z., Wang P. // Applied Mechanics and Materials. 2010. Vol. 40–41. P. 189–194.
5. Zhao M. T. // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 710. P. 687–691.
6. Емеличев В. А., Мельников О. И., Сарванов В. И., Тышкевич Р. И. Лекции по теории графов. М., 2008.

7. Brandstädt A., Le V. B., Spinrad J. Graph classes: a survey. SIAM. 1999.
8. Fishburn P., Hammer P. // Discrete Mathematics. 1996. Vol. 160. P. 127–148.
9. Damaschke P. // Discrete Applied Mathematics. 1992. Vol. 35. P. 67–72.
10. McConnel R., Spinrad J. // Proceedings of the eight annual ACM-SIAM symposium on Discrete algorithms. 1997. P. 19–25.
11. Gavril F. // SIAM J. on Computing. 1972. Vol. 1. P. 180–187.

*O. I. DUGINOV*

oduginov@gmail.com

## **POLYNOMIALLY SOLVABLE CASES OF THE MINIMUM BICLIQUE VERTEX-COVER PROBLEM**

### **Summary**

The problem of covering the vertex set of a simple graph with a minimum number of complete bipartite subgraphs is studied. It is well known that this problem is NP-complete even for bipartite graphs. This article gives a polynomial time algorithm for solving the considered graph problem when the graph is bipartite permutation or bipartite distance-hereditary.

УДК 517.977

Н. М. ДМИТРУК

**ОПТИМАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ МУЛЬТИАГЕНТНЫМИ ДИНАМИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ**

(Представлено академиком И. В. Гайшуном)

Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 03.03.2014

Одними из важных с точки зрения приложений объектов исследования являются мультиагентные системы, характеризующиеся относительной автономностью составляющих их подсистем, неполнотой доступной им информации о поведении системы в целом, ориентированностью на достижение общей (групповой) цели и отсутствием центрального управляющего органа [1; 2]. Подобные объекты характерны для формаций мобильных роботов и автономных летательных аппаратов, транспортных и коммуникационных систем, энергетических комплексов, биологических, экономических и социальных систем. Среди актуальных целей управления такими объектами – стабилизация, синхронизация, консенсус, формообразование, оптимизация.

Прикладная направленность в изучении мультиагентных систем требует также адекватного учета действующих на объекты неопределенностей и построения робастных обратных связей, реализующих цели управления [3; 4].

Цель работы – разработать алгоритм децентрализованного управления, предложенный в работе [4] для оптимизации многосвязных динамических систем, на задачу терминального управления группой автономных объектов, связанных общими ограничениями и целью.

**1.** На промежутке времени  $T = [0, t^*]$  рассмотрим группу из  $q$  автономных линейных стационарных объектов управления (мультиагентную систему) вида

$$\dot{x}_i(t) = A_i x_i(t) + B_i u_i(t) + M_i w_i(t), \quad x_i(0) = x_{i0}, \quad i \in I = \{1, \dots, q\}, \quad (1)$$

где  $x_i(t) \in R^{n_i}$  – состояние  $i$ -го объекта в момент  $t$ ;  $u_i(t) \in U_i \subset R^{r_i}$  – значение управляющего воздействия  $i$ -го объекта в момент  $t$ ;  $w_i(t) \in W_i \subset R^{p_i}$  – неизвестное кусочно-непрерывное возмущение, действующее на  $i$ -й объект;  $A_i, B_i, M_i$  – матрицы соответствующих размерностей. Множества доступных значений управления  $U_i$  и возможных значений возмущения  $W_i$  – заданные выпуклые компакты, содержащие начало координат. Для управления используются дискретные управляющие воздействия с периодом квантования  $h$ :  $u_i(t) \equiv u_i(s), t \in [s, s + h[, s \in T_h = \{0, h, \dots, t^* - h\}, h = t^* / N, N$  – натуральное число.

Будем считать, что в процессе управления состояния каждого объекта измеряются в моменты  $\tau \in T_h \cup t^*$  полно и точно, для того чтобы различать переменные модели (1) и измеренное текущее состояние  $i$ -го объекта, последнее будет обозначаться верхним индексом  $*$ , т. е.  $x_i^*(\tau)$  – фактическое состояние  $i$ -го объекта в момент времени  $\tau \in T_h \cup t^*$ .

В момент времени  $t^*$  заданы следующие связи на терминальные состояния объектов:

$$\underline{g}^l \leq \sum_{k \in K^l} H_k^l x_k(t^*) \leq \bar{g}^l, \quad l \in L = \{1, \dots, l^*\}, \quad (2)$$

где  $K^l \subseteq I, |K^l| \geq 2, l \in L; H_k^l \in R^{m^l \times n_k}, k \in K^l, \underline{g}^l, \bar{g}^l \in R^{m^l}, \underline{g}^l \leq \bar{g}^l, l \in L$ .

Поскольку объекты (1) содержат неизвестные возмущения, терминальные ограничения (2) требуется выполнить с гарантией, т. е. при любой возможной реализации  $w_i(t) \in W_i, t \in T$ .

Целью управления объектами (1), связанными ограничениями (2), является минимизация гарантированного значения терминального критерия качества  $J(u) = \max_{w_i(\cdot), i \in I} \sum_{k \in I} c'_k x_k(t^*)$ .

Далее для достижения поставленной цели описываются два способа управления: оптимальное централизованное управление в реальном времени [5] и оптимальное децентрализованное управление (распределенное, групповое, коллективное управление [1–4]).

2. При централизованном управлении мультиагентная система (1) рассматривается как единая большая система вида

$$\dot{x}(t) = Ax(t) + Bu(t) + Mw(t), \quad x(0) = x_0, \quad (3)$$

где  $x(t) = (x_k(t), k \in I) \in R^n$ ;  $u(t) = (u_k(t), k \in I) \in R^r$ ;  $w(t) = (w_k(t), k \in I) \in R^p$ ;  $n = \sum_{k \in I} n_k$ ;  $r = \sum_{k \in I} r_k$ ;  $p = \sum_{k \in I} p_k$ ;  $A, B, M$  – соответствующие блочно-диагональные матрицы;  $u(t) \in U = U_1 \times \dots \times U_q$ ;  $w(t) \in W = W_1 \times \dots \times W_q$ ,  $t \in T$ .

Цель управления системой (3) состоит в переводе в момент  $t^*$  с гарантией на общее терминальное множество  $x(t^*) \in X^*$ , и минимизации гарантированного значения критерия качества  $J(u) = \max c'x(t^*)$ , где  $c = (c_k, k \in I)$ ;  $X^* = \{x \in R^n : \underline{g} \leq Hx(t^*) \leq \bar{g}\}$ ;  $\underline{g} = (\underline{g}^l, l \in L)$ ;  $\bar{g} = (\bar{g}^l, l \in L)$ ;  $H = \begin{pmatrix} H_k^l, & k \in I \\ l \in L \end{pmatrix}$ ;  $c H_k^l = 0_{m^l \times n_k}$ ,  $k \notin K^l$ ,  $l \in L$ .

При централизованном управлении системой (3) в реальном времени [4; 5] имеется общий центр управления, который в каждый текущий момент времени  $\tau \in T_h$  по измеренному состоянию  $x^*(\tau)$  всей группы вычисляет значение управляющего сигнала  $u^*(\tau)$  для всех объектов. Это значение подается на вход системы (3) до поступления следующего измерения состояния в момент  $\tau + h$ :  $u^*(t) = u^*(\tau)$ ,  $t \in [\tau, \tau + h[$ . Выполняемая центром в темпе поступления измерений процедура дает централизованное управляющее воздействие  $u^*(t)$ ,  $t \in T$ , которое называется реализацией оптимальной обратной связи в реальном времени [5].

Значение  $u^*(\tau)$  находится по решению вспомогательной задачи оптимального управления, которую будем обозначать  $P(\tau)$ . Формулировка задачи  $P(\tau)$  зависит от того, какая в ней учитывается информация о возможных будущих возмущениях [6]. В настоящей работе остановимся на простейшей формулировке

$$P(\tau): J^0(\tau) = \min_u \max_w c'x(t^*), \quad (4)$$

$$\dot{x}(t) = Ax(t) + Bu(t) + Mw(t), \quad x(\tau) = x^*(\tau), \quad x(t^*) \in X^*, \quad u(t) \in U, \quad w(t) \in W, \quad t \in T(\tau) = [\tau, t^*].$$

В задаче (4) требуется построить оптимальную гарантирующую программу  $u^0(t | \tau, x^*(\tau))$ ,  $t \in T(\tau)$ . Ее значение в момент времени  $\tau$  подается на вход (3):  $u^*(t) = u^*(\tau) = u^0(\tau | \tau, x^*(\tau))$ ,  $t \in [\tau, \tau + h[$ . Полученная в результате оптимальная обратная связь называется [6] размыкаемой.

Как показано в [6], численное решение задачи гарантированного оптимального управления (4) сводится к вычислению векторов  $\underline{\gamma}(\tau)$ ,  $\bar{\gamma}(\tau)$  и числа  $\gamma^0(\tau)$ :

$$\underline{\gamma}(\tau) = \int_{\tau}^{t^*} \min_{w(t) \in W} He^{A(t^*-t)} Mw(t) dt, \quad \bar{\gamma}(\tau) = \int_{\tau}^{t^*} \max_{w(t) \in W} He^{A(t^*-t)} Mw(t) dt, \quad \gamma^0(\tau) = \int_{\tau}^{t^*} \max_{w(t) \in W} c'e^{A(t^*-t)} Mw(t) dt,$$

где минимум и максимум вычисляются покомпонентно, и решению детерминированной задачи

$$c'x(t^*) \rightarrow \min_u, \quad \dot{x}(t) = Ax(t) + Bu(t), \quad x(\tau) = x^*(\tau), \quad x(t^*) \in X^*(\tau), \quad u(t) \in U, \quad t \in T(\tau), \quad (5)$$

с  $X^*(\tau) = \{x \in R^n : \underline{g} - \underline{\gamma}(\tau) \leq Hx \leq \bar{g} - \bar{\gamma}(\tau)\}$ . Гарантированное значение критерия качества задачи  $P(\tau)$  равно  $J^0(\tau) = \bar{\gamma}^0(\tau) + c'x^0(t^*)$ , где  $x^0(t)$ ,  $t \in T(\tau)$ , – оптимальная траектория (5).

**П р е д п о л о ж е н и е 1.** Задача  $P(\tau)$  имеет решение в начальный момент времени  $\tau = 0$ .

При выполнении предположения 1  $P(\tau)$  имеет решение при всех  $\tau \in T_h$ .

3. Децентрализованное управление группой объектов (1) организуем согласно подходу [4]. Пусть каждый  $i$ -й объект имеет собственный управляющий орган (регулятор), который в режиме реального времени вырабатывает управляющие сигналы  $u_i^*(\tau)$ ,  $\tau \in T_h$ , только для  $i$ -го агента. При этом он использует информацию о текущем состоянии  $x_i^*(\tau)$  своего объекта и некоторую информацию о поведении остальных объектов, необходимую для осуществления взаимодействия между агентами группы и достижения ими общей цели управления.

Будем считать, что  $i$ -й регулятор обменивается информацией о своем поведении не со всеми агентами группы, как в [4], а лишь с теми, которые являются *соседними* по отношению к нему. Соседние объекты определим по наличию между ними связи в (2), т. е. объекты  $i$  и  $j$  являются соседними, если существует такой индекс  $l \in L$ , что  $i, j \in K^l$ .

Пусть  $L_i = \{l \in L : i \in K^l\}$  – совокупность индексов ограничений (2), включающих терминальное состояние  $x_i(t^*)$  объекта  $i$ . Тогда  $N_i = \cup_{l \in L_i} K^l \setminus \{i\}$  – все соседи  $i$ -й системы.

Далее предполагается, что  $i$ -й регулятор обменивается информацией о собственном состоянии и планируемых действиях только с регуляторами соседних объектов  $k \in N_i$ , при этом в канале передачи данных имеется запаздывание, равное периоду квантования  $h$ . Такое предположение можно считать стандартным в литературе по управлению мультиагентными системами [2; 3]. Конкретная информация, которой обмениваются регуляторы, будет указана ниже.

Обозначим:  $P_i(\tau)$  – задача оптимального управления, решая которую в момент времени  $\tau$   $i$ -й регулятор находит значение  $u_i^*(\tau)$ ;  $u_i^d(\cdot | \tau) = (u_i^d(t | \tau), t \in T(\tau))$  – оптимальная программа задачи  $P_i(\tau)$  ( $i$ -я оптимальная локальная программа);  $x_i^d(\cdot | \tau) = (x_i^d(t | \tau), t \in T(\tau))$  – соответствующая ей траектория детерминированной системы  $\dot{x}_i(t) = A_i x_i(t) + B_i u_i^d(t | \tau)$ ,  $x_i(\tau) = x_i^*(\tau)$ ;  $y_i^l(\tau) = H_i^l x_i^d(t^* | \tau)$  – выходные сигналы  $i$ -й детерминированной системы;  $y^l(\tau) = \sum_{k \in K^l} y_k^l(\tau)$  – выходной сигнал, соответствующий  $l$ -му ограничению (2),  $l \in L$ .

Следуя [4], задачу  $i$ -го регулятора  $P_i(\tau)$  сформулируем следующим образом. В задаче (4) в качестве начального состояния  $i$ -го объекта возьмем измеренное текущее состояние  $x_i^*(\tau)$ , в качестве состояний агентов, соседних с  $i$ -м, возьмем векторы  $x_k^d(\tau | \tau - h)$ ,  $k \in N_i$ . Последнее соответствует предположению о том, что все остальные объекты на промежутке  $[\tau - h, \tau]$  придерживались выработанной в момент  $\tau - h$  оптимальной программы, при этом они не были подвержены действию возмущений, т. е.  $w_k(t) \equiv 0$ ,  $t \in [\tau - h, \tau]$ . Далее, в задаче (4) будем искать минимум только по управлению  $u_i(\cdot)$  объекта  $i$ , а остальные управления  $u_k(\cdot)$  будем считать параметрами, полагая их равными оптимальным локальным программам, построенным в предыдущий момент времени  $\tau - h$ :  $u_k(t) = u_k^d(t | \tau - h)$ ,  $t \in T(\tau)$ ,  $k \in N_i$ . Поведение объектов  $k \in N_i$  на  $T(\tau)$  предполагается детерминированным. Отметим, что ограничения, в которые не входит  $i$ -й объект, т. е.  $l \notin L_i$ , опускаются, поскольку они не содержат переменных оптимизации  $u_i(\cdot)$ . По тем же соображениям исключаются уравнения движения агентов, не являющихся соседними для  $i$ . Наконец, в задаче (4) модифицируем ограничения согласно правилам из [4].

Применив изложенные выше правила к (4), получим следующую задачу  $i$ -го регулятора

$$P_i(\tau) : J_i^d(\tau) = \min_{u_i} \max_{w_i} \sum_{k \in N_i} c_k' x_k(t^*), \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \dot{x}_i(t) &= A_i x_i(t) + B_i u_i(t) + M_i w_i(t), \quad x_i(\tau) = x_i^*(\tau), \\ \dot{x}_k(t) &= A_k x_k(t) + B_k u_k^d(t | \tau - h), \quad x_k(\tau) = x_k^d(\tau | \tau - h), \quad k \in N_i, \\ \underline{g}_i^l(\tau) &\leq \sum_{k \in K^l} H_k^l x_k(t^*) \leq \bar{g}_i^l(\tau), \quad l \in L_i, \quad u_i(t) \in U_i, \quad w_i(t) \in W_i, \quad t \in T(\tau), \end{aligned}$$

где  $\underline{g}_i^l(\tau) = y^l(\tau - h) + \underline{\Omega}_i^l [\underline{g}^l - y^l(\tau - h)]$ ,  $\bar{g}_i^l(\tau) = y^l(\tau - h) + \bar{\Omega}_i^l [\bar{g}^l - y^l(\tau - h)]$ ,  $\underline{\Omega}_i^l, \bar{\Omega}_i^l \in R^{m^l \times m^l}$  – диагональные матрицы, составленные из весовых коэффициентов со значениями из отрезка  $[0, 1]$ ;  $\sum_{k \in K^l} \underline{\Omega}_k^l = \sum_{k \in K^l} \bar{\Omega}_k^l = E_{m^l \times m^l}$ .

Поскольку в  $P_i(\tau)$  динамика объектов  $k \in N_i$  детерминирована и не зависит от выбора управления  $u_i(\cdot)$ , их терминальные состояния  $x_k(t^*)$  и соответствующие дифференциальные уравнения можно исключить из задачи (6). Терминальные ограничения тогда примут вид

$$\underline{g}_i^l(\tau) \leq H_i^l x_i(t^*) + \sum_{k \in K^l \setminus i} y_k^l(\tau - h) \leq \bar{g}_i^l(\tau), \quad l \in L_i,$$

или, обозначив  $\underline{\alpha}_i^l(\tau) = y_i^l(\tau - h) + \underline{\Omega}_i^l [\underline{g}^l - y^l(\tau - h)]$ ,  $\bar{\alpha}_i^l(\tau) = y_i^l(\tau - h) + \bar{\Omega}_i^l [\bar{g}^l - y^l(\tau - h)]$ , вид

$$\underline{\alpha}_i^l(\tau) \leq H_i^l x_i(t^*) \leq \bar{\alpha}_i^l(\tau), \quad l \in L_i.$$

При этом для любого  $l \in L_i$  выполняется  $\underline{\alpha}_i^l(\tau) \leq \bar{\alpha}_i^l(\tau)$ .

Таким образом, задача оптимального управления  $P_i(\tau)$ , которую решает оптимальный регулятор  $i$ -го агента в момент времени  $\tau \in T_h \setminus \{0\}$  принимает вид

$$P_i(\tau) : J_i^d(\tau) = \min_{u_i} \max_{w_i} c'_i x_i(t^*), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \dot{x}_i(t) &= A_i x_i(t) + B_i u_i(t) + M_i w_i(t), \quad x_i(\tau) = x_i^*(\tau), \\ \underline{\alpha}_i^l(\tau) &\leq H_i^l x_i(t^*) \leq \bar{\alpha}_i^l(\tau), \quad l \in L_i, \quad u_i(t) \in U_i, \quad w_i(t) \in W_i, \quad t \in T(\tau). \end{aligned}$$

Для инициализации алгоритма децентрализованного управления в момент времени  $\tau = 0$  используется оптимальная централизованная программа задачи  $P(0) : u_i^d(t|0) = u_i^0(t|0)$ ,  $t \in T$ .

Как и при централизованном управлении (см. п. 2), значение в момент  $\tau$  оптимальной программы, построенной регулятором, подается на вход  $i$ -го объекта до получения следующего измерения. Таким образом, управляющее воздействие для  $i$ -го объекта:

$$u_i^*(t) \equiv u_i^*(\tau) = u_i^d(\tau|t), \quad t \in [\tau, \tau + h], \quad \tau \in T_h.$$

Аналогично [6] и п. 2, можно записать эквивалентную (7) детерминированную задачу

$$c'_i x_i(t^*) \rightarrow \min_{u_i}, \quad \dot{x}_i(t) = A_i x_i(t) + B_i u_i(t), \quad x_i(\tau) = x_i^*(\tau), \quad x_i(t^*) \in X_i^*(\tau), \quad u_i(t) \in U_i, \quad t \in T(\tau), \quad (8)$$

где  $X_i^*(\tau) = \{x_i \in R^{n_i} : \underline{\alpha}_i^l(\tau) - \underline{\gamma}_i^l(\tau) \leq H_i^l x_i \leq \bar{\alpha}_i^l(\tau) - \bar{\gamma}_i^l(\tau), l \in L_i\}$ ,

$$\underline{\gamma}_i^l(\tau) = \int_{\tau}^{t^*} \min_{w_i(t) \in W_i} H_i^l e^{A_i(t^*-t)} M_i w_i(t) dt, \quad \bar{\gamma}_i^l(\tau) = \int_{\tau}^{t^*} \max_{w_i(t) \in W_i} H_i^l e^{A_i(t^*-t)} M_i w_i(t) dt.$$

Гарантированное значение критерия качества задачи  $P_i(\tau)$  равно  $J_i^d(\tau) = \gamma_i^0(\tau) + c'_i x_i^d(t^*)$ , где

$$\gamma_i^0(\tau) = \int_{\tau}^{t^*} \max_{w_i(t) \in W_i} c'_i e^{A_i(t^*-t)} M_i w_i(t) dt.$$

Отметим связь между  $\underline{\gamma}(\tau)$ ,  $\bar{\gamma}(\tau)$ ,  $\underline{\gamma}_i^l(\tau)$ ,  $\bar{\gamma}_i^l(\tau)$  и  $\gamma^0(\tau)$ ,  $\gamma_i^0(\tau)$ :  $\gamma^0(\tau) = \sum_{i \in I} \gamma_i^0(\tau)$ ,

$$\underline{\gamma}(\tau) = (\underline{\gamma}_i^l(\tau), l \in L) : \underline{\gamma}_i^l(\tau) = \sum_{k \in K^l} \underline{\gamma}_i^l(\tau); \quad \bar{\gamma}(\tau) = (\bar{\gamma}_i^l(\tau), l \in L) : \bar{\gamma}_i^l(\tau) = \sum_{k \in K^l} \bar{\gamma}_i^l(\tau). \quad (9)$$

Централизованная задача оптимального управления  $P(\tau)$  имеет  $n$  состояний,  $r$  входов и  $m = \sum_{l \in L} m^l$  терминальных ограничений. В задаче  $P_i(\tau)$  –  $n_i$  состояний,  $r_i$  входов и  $\sum_{l \in L_i} m^l$  терминальных ограничений. При большом числе  $q$  агентов задача  $P_i(\tau)$  значительно проще задачи централизованного управления  $P(\tau)$ . Более того, размерность  $P_i(\tau)$  не зависит от  $q$ , и все задачи  $P_i(\tau)$ ,  $i \in I$ , решаются регуляторами параллельно, что позволяет говорить о распределении как функций управления, так и вычислений между  $q$  регуляторами. Отметим, что благодаря учету особенностей связей между агентами группы и их независимой динамике, в  $P_i(\tau)$  по сравнению с [4] понижена не только размерность входа, но и размерность состояния, а также, в случае  $|L_i| < |L|$ ,  $i \in I$ , уменьшено число ограничений.

Как следует из формулировки (7), для мультиагентной системы (1) по сравнению с много-связной системой из [4] можно сократить и объем данных, передающихся по информационному каналу между соседними объектами. Для формирования задачи  $P_i(\tau)$  регулятор  $i$ -й системы в каждый момент времени  $\tau \in T_h \setminus \{0\}$  получает следующую информацию:

- 1) состояние  $x_i^*(\tau)$  собственного объекта;
- 2) от каждой соседней системы  $k \in N_i$  с запаздыванием на  $h$ : выходные сигналы  $y_k^l(\tau - h) = H_k^l x_k^d(t^* | \tau - h)$ ,  $l \in L_i$ , соответствующие  $k$ -й оптимальной локальной программе  $u_k^d(\cdot | \tau - h)$ , построенной в момент времени  $\tau - h$ .

4. Предложенная в п. 3 схема децентрализованного управления обладает рядом важных свойств, сформулированных в следующих теоремах.

**Т е о р е м а 1.** Для любых  $\tau \in T_h \setminus \{0\}$  и реализовавшегося возмущения  $w^*(t)$ ,  $t \in [0, \tau]$ , децентрализованная программа  $u^d(\cdot | \tau) = (u_k^d(\cdot | \tau), k \in I)$  допустима в централизованной задаче  $P(\tau)$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Зафиксируем момент  $\tau \in T_h \setminus \{0\}$ . Рассмотрим задачу (8). Ее оптимальная программа  $u_i^d(\cdot | \tau)$  порождает траекторию  $x_i^d(\cdot | \tau)$ , на которой выполняются терминальные ограничения:  $\underline{\alpha}_i^l(\tau) - \underline{\gamma}_i^l(\tau) \leq H_i^l x_i^d(t^* | \tau) \leq \bar{\alpha}_i^l(\tau) - \bar{\gamma}_i^l(\tau)$ ,  $l \in L_i$ . Просуммируем эти неравенства по  $i \in K^l$ ,  $l \in L$ . В силу  $\sum_{i \in K^l} \underline{\alpha}_i^l(\tau) = \sum_{i \in K^l} y_i^l(\tau - h) + \Omega_i^l[\underline{g}^l - y^l(\tau - h)] = \underline{g}^l$ ,  $\sum_{i \in K^l} \bar{\alpha}_i^l(\tau) = \bar{g}^l$

и равенств (9) получим  $\underline{g}^l - \underline{\gamma}^l(\tau) \leq \sum_{k \in K^l} H_k^l x_k^d(t^* | \tau) \leq \bar{g}^l - \bar{\gamma}^l(\tau)$ ,  $l \in L$ , или эквивалентно  $\underline{g} - \underline{\gamma}(\tau) \leq Hx^d(t^* | \tau) \leq \bar{g} - \bar{\gamma}(\tau)$ . Это означает выполнение ограничений задачи (5) на управлении  $u^d(\bar{t} | \tau)$ ,  $t \in T(\tau)$ , т. е. его допустимость в задаче  $P(\tau)$ .  $\square$

**Предположение 2.** Для любого  $\tau \in T_h$  выполняется  $\underline{\gamma}_i^l(\tau) = \underline{\Omega}_i^l \underline{\gamma}^l(\tau)$ ,  $\bar{\gamma}_i^l(\tau) = \bar{\Omega}_i^l \bar{\gamma}^l(\tau)$ .

**Теорема 2.** В предположениях 1, 2 задачи  $P_i(\tau)$ ,  $i \in I$ , имеют решение при всех  $\tau \in T_h \setminus \{0\}$ .

**Доказательство.** Покажем, что функция  $u_i^d(t | \tau - h) \in U_i$ ,  $t \in T(\tau)$ , (сужение оптимальной локальной программы задачи  $P_i(\tau - h)$ ) – допустимое программное управление в  $P_i(\tau)$ . Тогда, согласно теоремам существования, в задаче  $P_i(\tau)$  существует и оптимальная программа.

Пусть  $x_i(t^*)$  – терминальное состояние системы управления из (8) с  $u_i(t) = u_i^d(t | \tau - h)$ ,  $t \in T(\tau)$ . Нелегко показать, что  $H_i^l x_i(t^*) = y_i^l(\tau - h) + H_i^l e^{A_i(t^* - \tau)} [x_i^*(\tau) - x_i^d(\tau | \tau - h)]$ , где для второго слагаемого, в силу введенных обозначений и предположения 2, выполняется неравенство  $H_i^l e^{A_i(t^* - \tau)} [x_i^*(\tau) - x_i^d(\tau | \tau - h)] \leq \bar{\gamma}_i^l(\tau - h) - \bar{\gamma}_i^l(\tau) = \bar{\Omega}_i^l \bar{\gamma}^l(\tau - h) - \bar{\gamma}_i^l(\tau)$ . Из теоремы 1 следует  $y^l(\tau - h) \leq \bar{g} - \bar{\gamma}^l(\tau - h)$ , откуда  $\bar{\gamma}^l(\tau - h) \leq \bar{g} - y^l(\tau - h)$ . Окончательно получим  $H_i^l x_i(t^*) \leq y_i^l(\tau - h) + \bar{\Omega}_i^l \bar{\gamma}^l(\tau - h) - \bar{\gamma}_i^l(\tau) \leq y_i^l(\tau - h) + \bar{\Omega}_i^l [\bar{g} - y^l(\tau - h)] - \bar{\gamma}_i^l(\tau) = \bar{\alpha}_i^l(\tau) - \bar{\gamma}_i^l(\tau)$ . Аналогично устанавливается, что  $H_i^l x_i(t^*) \geq \underline{\alpha}_i^l(\tau) - \underline{\gamma}_i^l(\tau)$ , откуда следует, что  $x_i(t^*) \in X_i^*(\tau)$  в (8), и функция  $u_i^d(t | \tau - h)$ ,  $t \in T(\tau)$ , является программой в  $P_i(\tau)$ .  $\square$

**Теорема 3.** Пусть выполнены предположения 1, 2. Тогда имеют место следующие неравенства:

- 1)  $J_i^d(\tau) \leq J_i^d(\tau - h)$ ;
- 2)  $J^0(\tau) \leq \sum_{i \in I} J_i^d(\tau) \leq J^0(0)$ .

**Доказательство.** Рассмотрим задачу  $P_i(\tau)$  и программу  $u_i^d(t | \tau - h) \in U_i$ ,  $t \in T(\tau)$ . Гарантированное значение критерия качества на данном управлении равно  $\gamma_i^0(\tau) + c_i' x_i(t^*) \geq J_i^d(\tau)$ , поскольку  $J_i^d(\tau)$  – оптимальное значение. Аналогично рассуждениям теоремы 2 получим

$$c_i' x_i(t^*) = c_i' x_i^d(t^* | \tau - h) + c_i' e^{A_i(t^* - \tau)} [x_i^*(\tau) - x_i^d(\tau | \tau - h)] \leq c_i' x_i^d(t^* | \tau - h) + \gamma_i^0(\tau - h) - \gamma_i^0(\tau),$$

что влечет  $J_i^d(\tau) \leq \gamma_i^0(\tau) + c_i' x_i(t^*) \leq c_i' x_i^d(t^* | \tau - h) + \gamma_i^0(\tau - h) = J_i^d(\tau - h)$ .

Второе неравенство следует из условия 1), неравенства  $\sum_{i \in I} J_i^d(h) \leq J^0(0)$  и теоремы 1.  $\square$

Из теоремы 3 и того факта, что  $J^0(\tau) \rightarrow J^0(0)$  при  $w^* \rightarrow 0$ , где  $w^* = \max_{w_i \in W_i, i \in I} w_i$ , следует субоптимальность децентрализованной программы  $u^d(\cdot | \tau)$  в задаче централизованного оптимального управления  $P(\tau)$  при малых возмущениях.

**Выводы.** Доказанные теоремы устанавливают три важных свойства предложенной в п. 3 схемы управления:

1. Выполнение с гарантией ограничений, связывающих поведение автономных систем, несмотря на распределение функций управления между  $q$  регуляторами и присутствие запаздывания в канале передачи информации;
2. Реализуемость схемы распределенного управления в силу разрешимости всех локальных задач оптимального управления;
3. Субоптимальность децентрализованного управления в реальном времени.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ.

## Литература

1. Каляев И. А., Гайдук А. Р., Капустян С. Г. Распределенные системы планирования действий коллективов роботов. М., 2002.
2. Scattolini R. // J. of Process Control. 2009. N 19. P. 723–731.
3. Richards A., How J. P. // Int. J. of Control. 2007. Vol. 80, N 9. P. 1517–1531.
4. Габасов Р., Дмитрук Н. М., Кириллова Ф. М. // Журн. вычисл. матем. и матем. физики. 2011. Т. 51, № 7. С. 1209–1227.
5. Габасов Р., Кириллова Ф. М. // Докл. НАН Беларуси. 2004. Т. 48, № 1. С. 15–18.
6. Балашевич Н. В., Габасов Р., Кириллова Ф. М. // Журн. вычисл. матем. и матем. физики. 2004. Т. 44, № 2. С. 265–286.

N. M. DMITRUK

dmitruk@bsu.by

## OPTIMAL CONTROL OF MULTI-AGENT DYNAMICAL SYSTEMS UNDER UNCERTAINTIES

### Summary

This article deals with an optimal control problem for a group of dynamically decoupled linear systems subject to unknown disturbances and coupling constraints. A distributed control scheme is proposed, guaranteeing the robust constraints satisfaction, the recursive feasibility of local optimal control problems solved in real-time by the agents and the suboptimality of performance of the distributed control.

УДК 517.983

П. П. ЗАБРЕЙКО, А. В. МИХАЙЛОВ

ОБ ОБОБЩЕНИИ ТЕОРЕМЫ М. А. КРАСНОСЕЛЬСКОГО  
НА НЕСАМОСOPЯЖЕННЫЕ ОПЕРАТОРЫ

(Представлено членом-корреспондентом В. В. Гороховиком)

Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 05.03.2014

В работе М. А. Красносельского [1] (см. также [2]) было показано, что для уравнения

$$x = Ax + f \quad (1)$$

с самосопряженным оператором  $A$  в гильбертовом пространстве  $X$ , удовлетворяющим условию  $\|A\| \leq 1$  и не имеющим  $-1$  собственным значением, последовательные приближения

$$x_{n+1} = Ax_n + f \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (2)$$

при любом начальном условии  $x_0 \in X$  сходятся к одному из решений этого уравнения, если эти решения существуют. Представляет интерес вопрос о том, насколько предположение о самосопряженности оператора является существенным для этого утверждения.

Из равенств (1)–(2) немедленно следует  $x_{n+1} - x_* = A(x_n - x_*)$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) и поэтому

$$x_n - x_* = A^n(x_0 - x_*) \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (3)$$

Тем самым, вопрос о справедливости утверждения теоремы М. А. Красносельского сводится к изучению поведения итераций  $A^n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) оператора  $A$ .

Цель работы – описать классы линейных операторов  $A$  в гильбертовом и банаховом пространствах  $X$ , для которых утверждения теоремы М. А. Красносельского верны. Естественно, представляет интерес только случай, когда  $\|A\| \geq 1$  и  $\rho(A) = 1$ .

1. В первую очередь, естественно попытаться распространить утверждение теоремы М. А. Красносельского на нормальные операторы. При этом естественно ожидать, что вместо условия о том, что  $-1$  не является собственным значением оператора  $A$ , предполагать что собственными значениями  $A$  не являются все отличные от 1 комплексные числа с абсолютной величиной 1. Однако уже среди унитарных операторов, являющихся, очевидно, нормальными и для которых утверждение теоремы М. А. Красносельского конечно не верно, есть операторы без собственных значений на единичной окружности. Простейшим примером такого оператора является оператор  $Ax(t) = e^{it}x(t)$ , действующий в пространстве  $L_2(S)$  комплекснозначных функций, определенных на единичной окружности.

Напомним, что в гильбертовом пространстве  $X$  оператор  $A$  называется *нормальным*, если он коммутирует со своим сопряженным  $A^*A = AA^*$ ; как нетрудно видеть, это эквивалентно тому, что коммутируют между собой самосопряженная и кососопряженная части  $A_s$  и  $A_a$  оператора

$$A_s = \frac{A + A^*}{2}, \quad A_a = \frac{A - A^*}{2}.$$

Основными результатами о нормальных операторах являются теорема о спектральном разложении нормальных операторов и теорема о полярном представлении нормальных операторов.

Первая из них (см. [3; 4]) формулируется следующим образом: для каждого линейного нормального оператора  $A$  существует определенная на комплексной плоскости  $\mathbb{C}$  функция  $P(\cdot)$  со значениями в пространстве самосопряженных операторов, обладающая свойствами

- i. При любых  $x, y \in X$  скалярная мера  $(P(\cdot)x, y)$  регулярна и счетно аддитивна;
- ii. Мера  $P(\cdot)$  коммутирует с операторами  $A$  и  $A^*$ ;
- iii. Для любой борелевской функции  $f(\cdot)$ , определенной на спектре  $\text{sp}A \cup \text{sp}A^*$ , справедливы равенства

$$f(A)x = \int_{\mathbb{C}} f(\lambda) dP(\lambda)x,$$

$$\|f(A)x\|^2 = \int_{\mathbb{C}} |f(\lambda)|^2 (dP(\lambda)x, x).$$

Вторая теорема (см. [3; 4]) формулируется следующим образом: каждый нормальный оператор представим единственным образом в виде

$$A = UB,$$

где  $B$  – неотрицательно определенный и самосопряженный, а  $U$  – унитарный оператор, коммутирующие между собой.

Пусть  $\|A\| = 1$ . Положим  $X_0 = \text{Fix } A$  (т. е.  $X_0$  – подпространство  $X$  собственных векторов оператора  $A$ , отвечающих собственному значению 1) и  $X^0 = (X_0)^\perp$ .

**Л е м м а 1.** Пусть  $A$  – нормальный оператор. Тогда подпространство  $X^0$  инвариантно для оператора  $A$ .

Действительно, по определению  $X^0 = \{x : (x, h) = 0 (h = Ah)\}$ . Но в силу нормальности  $A$  оказывается справедливым и равенство  $X_0 = \text{Fix } A$ . В самом деле,

$$\begin{aligned} \|h - A^*h\|^2 &= ((I - A^*)h, (I - A^*)h) = ((I - A)(I - A^*)h, h) = ((I - A - A^* + AA^*)h, h) \\ &= ((I - A^* - A + A^*A)h, h) = ((I - A^*)(I - A)h, h) = ((I - A)h, (I - A)h) = \|h - Ah\|^2. \end{aligned}$$

Теперь остается заметить, что из  $x \in X^0$  при  $h \in \text{Fix } A^* = \text{Fix } A$  следует  $(Ax, h) = (x, A^*h) = (x, h) = 0$ , т. е.  $Ax \in X^0$ .

Из проведенных рассуждений вытекает, что оператор  $A$  разлагается в ортогональную сумму  $A_0 \oplus A^0$  операторов  $A_0 = AP_0$  и  $A^0 = P^0$ , где  $P_0$  и  $P^0$ , соответствующие разложению пространства  $X$  в ортогональную сумму  $X = X_0 \oplus X^0$ . Более того, по построению  $A_0 = P_0$  и 1 не является собственным вектором оператора  $A^0$ . Поэтому справедливы равенства  $A^n = P_0 + A^n P^0$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ), а отсюда, в свою очередь,

$$x_n - x_* = P_0(x_0 - x_*) + A^n P^0(x_0 - x_*) \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (4)$$

Из (4) вытекает, что

$$P_0(x_n - x_*) = P_0(x_0 - x_*), \quad P^0(x_n - x_*) = A^n P^0(x_0 - x_*) \quad (n = 0, 1, 2, \dots),$$

и поэтому

$$x_n - x_* = A^n P^0(x_0 - x_*) \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

Тем самым, вопрос о справедливости утверждения теоремы М. А. Красносельского сводится к утверждению о сильной сходимости к нулю последовательности операторов  $A^n P^0$  или, иначе, сходимости к нулю сужений на подпространство  $X^0$  итераций  $A^n$  оператора  $A$ .

В дальнейшем нам понадобится некоторое специальное аддитивное представление нормальных операторов в гильбертовом пространстве. Следуя [5; 6], действующий в банаховом пространстве  $X$  оператор  $A$  будем называть *корректным*, если последовательность операторов  $A^n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) сильно сходится к некоторому линейному оператору  $P$ ; нетрудно видеть, что  $P$  является коммутирующим с  $A$  проектором пространства  $X$  на подпространство  $X_0 = \text{Fix } A$  неподвижных точек оператора  $A$ . В случае, если  $P = 0$  оператор  $A$  будем называть *нуль-корректным*.

**Л е м м а 2.** Пусть  $A$  – нормальный оператор. Тогда пространство  $X$  раскладывается в ортогональную сумму двух инвариантных для  $A$  подпространств  $X = X_\omega \oplus X^0$  таким образом, что сужение  $A_\omega$  оператора  $A$  является унитарным в  $X_\omega$  оператором, а сужение  $A^0$  оператора  $A$  на подпространство  $X^0$  является нуль-корректным оператором.

Для доказательства рассмотрим полярное представление  $A = UB$  оператора  $A$  и применим к оператору  $B$  лемму 1. Иными словами, построим подпространства  $X_\omega = \text{Fix } B$  и  $X^\omega = (X_\omega)^\perp$ . Нетрудно видеть, что  $X_\omega \supseteq X_0$ , ортопроекторы  $P_\omega$  и  $P^\omega$  коммутируют с унитарным оператором  $U$  и, тем самым, оператор  $U$  оставляет инвариантным оба пространства  $X_\omega$  и  $X^\omega$ . Рассмотрим равенство

$$A = UB P_\omega + UB P^\omega = UP_\omega + UB P^\omega. \quad (5)$$

Это представление оператора  $A$  является его ортогональным разложением. Оператор  $A_\omega = UP_\omega$  при этом очевидным образом является унитарным оператором в подпространстве  $X_\omega$ . Так как из (5) следует  $A^n = U^n P_\omega + (UB)^n P^\omega$ , то оператор же  $A^\omega = UB P^\omega$  при этом является нуль-корректным, так как при любом  $x \in X^\omega$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|(A^\omega)^n x\| = \lim_{n \rightarrow \infty} \|(UB^\omega)^n x\| = \lim_{n \rightarrow \infty} \|U^n B^n x\| = \lim_{n \rightarrow \infty} \|B^n x\| = 0.$$

Последнее равенство справедливо, например, в силу той же теоремы М. А. Красносельского (оператор  $B$  положительно определенный и самосопряженный и не имеющий 1 собственным значением).

Отметим также, что разложение (5) можно получить из спектрального разложения нормального оператора. Действительно, достаточно положить

$$A_\omega x = \int_S \lambda dP(\lambda)x, \quad A^\omega x = \int_{D \setminus S} \lambda dP(\lambda)x,$$

где  $S$  – единичная окружность;  $D$  – как и ранее, единичный круг комплексной плоскости. Отметим, что из этих представлений также вытекает равенство  $\lim_{n \rightarrow \infty} \|(A^\omega)^n x\| = 0$ ; достаточно заметить, что  $\|(A^\omega)^n x\| = \int_{D \setminus S} |\lambda|^{2n} D(P(\lambda)x, x)$  ( $x \in X^\omega$ ) и воспользоваться леммой Б. Леви о предельном переходе под знаком интеграла для монотонных последовательностей.

**Л е м м а 3.** Пусть  $A$  – нормальный оператор. Тогда пространство  $X$  раскладывается в ортогональную сумму  $X = X_0 \oplus \tilde{X} \oplus X^\omega$  трех инвариантных для  $A$  подпространств  $X_0 = \text{Fix } A$ ,  $\tilde{X} = X_\omega \setminus X_0$  и  $X_\omega$  таким образом, что сужение  $A$  на  $X_0$  является единичным оператором в  $X_0$ , сужение  $A$  на  $\tilde{X}$  является унитарным оператором, сужение  $A$  на  $X^\omega$  – нуль-корректным оператором.

Для доказательства достаточно показать инвариантность для оператора  $A$  подпространства  $X_0$  и  $X_\omega \setminus X_0$ .

Инвариантность подпространства  $X_0 = \text{Fix } A$  очевидна. Инвариантность пространства  $X_\omega = \text{Fix } B$  следует из перестановочности  $A$  и  $B$ , если  $x \in \text{Fix } B$ ,  $x = Bx$ , то  $Ax = ABx = BAx$ , т. е.  $Ax \in \text{Fix } B$ . Если, кроме того,  $x \in \text{Fix } B$  и  $x \perp \text{Fix } A$ , то, в силу леммы 1,

$$(Ax, h) = (x, A^* h) = (x, h) = 0 \quad (h \in \text{Fix } B).$$

Лемма 3 позволяет описать класс нормальных корректных операторов.

**Л е м м а 4.** Нормальный оператора  $A$  является корректным в том и только том случае, когда  $\tilde{X} = 0$ .

Из леммы 3 следует, что  $X = X_0 \oplus \tilde{X} \oplus X^\omega$ , и поэтому последовательные приближения  $A^n x$  при  $x = x_0 + \tilde{x} + x^\omega$  ( $x_0 \in X_0$ ,  $\tilde{x} \in \tilde{X}$ ,  $x^\omega \in X^\omega$ ) можно записать в виде

$$A^n x = A^n x_0 + A^n \tilde{x} + A x^\omega \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Из леммы 3 следует существование пределов  $\lim_{n \rightarrow \infty} A^n x_0 = x_0$  и  $\lim_{n \rightarrow \infty} A^n x^\omega = 0$ , поэтому существование предела  $\lim_{n \rightarrow \infty} A^n x$  эквивалентно существованию предела  $\lim_{n \rightarrow \infty} A^n \tilde{x}$ .

Оператор  $A$  в подпространстве  $\tilde{X}$  является унитарным, в частности, изометрическим. Если существует предел последовательности  $U^n \tilde{z}$  ( $\tilde{z} \in \tilde{X}$ ), то  $U^n \tilde{x} - U^{n+1} \tilde{x} \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$ . Но

$$\|U^n \tilde{x} - U^{n+1} \tilde{x}\| = \|U^n (\tilde{x} - U \tilde{x})\| = \|\tilde{x} - U \tilde{x}\|;$$

отсюда  $\tilde{x} = U \tilde{x}$ . Таким образом, предел  $\lim_{n \rightarrow \infty} A^n \tilde{x}$ , а значит, и предел  $\lim_{n \rightarrow \infty} A^n x$  существует лишь в том случае, когда  $\tilde{X} = 0$ .

Из леммы 3 также вытекает

**Т е о р е м а 1.** Пусть  $A$  нормальный оператор,  $\|A\|=1$ , и пусть оператор  $A$  является корректным. Пусть уравнение (1) имеет решение.

Тогда последовательные приближения (2) при любом начальном условии  $x_0$  сходятся к некоторому решению  $x_*$  этого уравнения.

Представляют интерес различные эквивалентные формулировки основного условия теоремы 1. Из проведенных выше рассуждений следует

**Т е о р е м а 2.** Пусть  $A$  нормальный оператор. Тогда следующие утверждения эквивалентны:

- а) унитарная часть оператора  $A$  является ортопроектором;
- б) справедливо равенство  $\text{Fix } A = \text{Fix } B$ , или, иначе,  $X_\omega = X_0$ ;
- в) равенство  $\|Ax\| = \|x\|$  ( $x \in X$ ) влечет равенство  $Ax = x$ ;
- г) равенство  $A^*Ax = x$  ( $x \in X$ ) влечет равенство  $Ax = x$ ;
- д) равенство  $Bx = x$  ( $x \in X$ ) влечет равенство  $Ax = x$ ;
- е) спектральная мера  $P(\cdot)$  единичной окружности без точки 1 равна нулю:  $P(S \setminus \{1\}) = 0$ ;
- ж) последовательность операторов  $A^n$  сильно сходится.

**2.** Анализ вышеприведенных рассуждений показывает, что их основная часть основана на свойстве перестановочности операторов  $U$  и  $V$  в полярном представлении  $A = UB$  линейного оператора  $A$ . Такие операторы изучались в [7]; в [8] эти операторы названы квазинормальными. Отметим [8], что сопряженный  $A^*$  к квазинормальному оператору  $A$  не обязательно является квазинормальным. Однако для квазинормальных операторов справедливо равенство  $\rho(A) = \|A\|$  (операторы, для которых справедливо последнее равенство, принято называть нормалоидными (см., напр., [8–10])). Нетрудно видеть, что утверждение теоремы 2 сохраняется и для квазинормальных операторов; верна для них и часть утверждений теоремы 2.

**3.** Утверждения, установленные в предыдущих пунктах, для произвольных линейных операторов  $A$  с  $\|A\|=1$  (или даже  $\rho(A)=1$ ) не верны. В качестве примера рассмотрим в пространстве  $\ell_2$  операторы правого и левого сдвига:

$$S_+(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \dots) = (0, \xi_1, \dots, \xi_{n-1}, \dots), \quad S_-(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \dots) = (\xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{n+1}, \dots) \\ (x = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \dots) \in \ell_2);$$

очевидно, что  $\|S_+\| = \|S_-\| = 1$  и  $\rho(S_+) = \rho(S_-) = 1$ . Оба оператора не являются нормальными. Оператор  $S_+$  изометрический ( $\|S_+x\| = \|x\|$ ) или, что то же самое,  $S_+^*S_+ = I$ ) и для него предел  $\lim_{n \rightarrow \infty} S_+^n x$  существует только при  $x = 0$ . Так как  $S_+^*S_+ = I$ , то он является квазинормальным. Второй оператор  $S_-$  не квазинормален, однако он оказывается нуль-корректным – для него, очевидно, при любом  $x \in \ell_2$  предел  $\lim_{n \rightarrow \infty} S_-^n x$  существует и равен нулю.

Для операторов взвешенного сдвига (их детальный анализ см., напр., [11; 12])

$$S(\lambda)_+ x = (0, \lambda_1 \xi_1, \dots, \lambda_{n-1} \xi_{n-1}, \dots), \quad S(\lambda)_- x = (\lambda_1 \xi_2, \lambda_2 \xi_3, \dots, \lambda_n \xi_{n+1}, \dots) \\ (x = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \dots) \in \ell_2);$$

(здесь  $\lambda = (\lambda_n)$  – ненулевая ограниченная последовательность комплексных чисел) ситуация является более сложной. Очевидно, что  $S(\lambda)_+^* = S(\lambda)_-$  и  $S(\lambda)_-^* = S(\lambda)_+$  откуда, как нетрудно видеть, вытекает, что оба оператора не являются нормальными. Несложный подсчет показывает, что неравенство

$$\sup_{k \rightarrow 1, 2, \dots} \sup_{n \rightarrow 1, 2, \dots} \{|\lambda_1 \cdots \lambda_k|, \dots, |\lambda_n \cdots \lambda_{n+k-1}|, \dots\} < \infty, \quad (6)$$

является необходимым и достаточным условием ограниченности последовательности норм итераций операторов  $S(\lambda)_+$  и  $S(\lambda)_-$ . Из (6) вытекает, что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{\sup_{n \rightarrow 1, 2, \dots} \{|\lambda_1 \cdots \lambda_k|, \dots, |\lambda_n \cdots \lambda_{n+k-1}|, \dots\}} \leq 1.$$

Предположим, что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{\sup_{n \rightarrow 1, 2, \dots} \{|\lambda_1 \cdots \lambda_k|, \dots, |\lambda_n \cdots \lambda_{n+k-1}|, \dots\}} = 1$$

(случай, когда этот предел строго меньше 1 здесь не представляет интереса). Повторяя рассуждения, проведенные для операторов правого сдвига, получаем, что оператор  $S(\lambda)_+$  не является квазинормальным, при этом он является нуль-корректным в том и только том случае, когда справедливо неравенство (6). Аналогично, повторяя рассуждения, проведенные для оператора левого сдвига, получаем, что оператор  $S(\lambda)_-$  не является нуль-корректным. Однако в случае, когда равны  $|\lambda_n|$ , он является квазинормальным.

Заметим еще, что основная идея доказательства теорем 1, 2 основана на том факте, что нормальные операторы обладают спектральным разложением. Естественно рассмотреть класс операторов, для которых такие спектральные разложения существуют. Наиболее широким известным классом операторов, для которых спектральное разложение существует, являются введенные Н. Данфордом спектральные операторы; их теория детально изложена в [13].

4. Приведем еще один результат, относящийся к линейным операторам в банаховом пространстве (см., напр., [14]), описывающий класс линейных операторов, для которых справедливо утверждение теоремы М. А. Красносельского (ряд близких утверждений был установлен в [9; 10; 15]).

**Т е о р е м а 3.** Пусть  $A$  – непрерывный линейный оператор в банаховом пространстве  $X$ ,  $\rho(A) = 1$ . Тогда следующие утверждения эквивалентны:

- а) оператор  $A$  корректный;
- б) пространство  $X$  разлагается в прямую сумму инвариантных для  $A$  подпространств  $X_0 = \text{Fix } A$  и  $X^\omega = \{x : \lim_{n \rightarrow \infty} A^n x = 0\}$ ;
- в) последовательность норм  $\|A^n\|$  ограничена, подпространства  $X_0 = \text{Fix } A$  и  $X^\omega = \{x : \lim_{n \rightarrow \infty} A^n x = 0\}$  замкнуты и их сумма плотна в  $P$ ;
- г) для оператора  $A$  справедливо утверждение теоремы М. А. Красносельского.

Пусть  $A$  – корректный оператор, т. е. для каждого  $x \in X$  существует предел  $Px = \lim_{n \rightarrow \infty} A^n x$ . В силу теоремы Банаха–Штейнгауза,  $P$  является непрерывным линейным оператором в пространстве  $X$ . При каждом  $x \in X$  для любого  $\varepsilon > 0$  можно указать такое  $N$ , что при  $p, q > N$  справедливо неравенство  $\|A^{p+q}x - Px\| < \varepsilon$ . Устремляя  $p$  к бесконечности при фиксированном  $q$ , получаем, что  $\|A^p Px - Px\| \leq \varepsilon$ . Устремляя теперь к бесконечности  $q$ , получаем, что  $\|P^2x - Px\| \leq \varepsilon$ , откуда, в силу произвольности  $\varepsilon$ ,  $P^2 = P$ . Таким образом, оператор  $P$  является проектором. Из равенств

$$Px = \lim_{n \rightarrow \infty} A^n x = \lim_{n \rightarrow \infty} A^{n+1} x = \lim_{n \rightarrow \infty} A^n (Ax) = PAx,$$

$$Px = \lim_{n \rightarrow \infty} A^n x = \lim_{n \rightarrow \infty} A^{n+1} x = A(\lim_{n \rightarrow \infty} A^n x) = APx$$

вытекает, что  $AP = PA = P$ . Иными словами, оператор  $P$  коммутирует с  $A$  и, более того, сужение  $A$  на подпространство  $X_0 = PX$  совпадает с единичным оператором. На подпространстве  $X^\omega = (I - P)X$ , также инвариантном для оператора  $A$ , оператор  $P$  равен нулю, т. е. на этом подпространстве оператор  $P$  равен нулю, или, другими словами,  $\lim_{n \rightarrow \infty} A^n = 0$  ( $x \in X^\omega$ ). Но это означает, что сужение  $A^\omega$  на  $X^\omega$  оператора  $A$  является нуль-корректным. Тем самым показано свойство б). Обратное утверждение, что из б) вытекает а) очевидно.

Для доказательства эквивалентности утверждений б) и в), в силу снова теоремы Банаха–Штейнгауза, достаточно доказать, что подпространство  $X^\omega$  замкнуто (замкнутость подпространства  $X^0$  очевидна). Пусть последовательность  $x_j \in X^\omega$  сходится к некоторому  $x \in X$ . Тогда для любого  $\varepsilon > 0$  и при некотором достаточно большом  $j$  справедливы неравенства

$$\|A^n x\| \leq \|A^n x_j\| + \|A^n(x - x_j)\| \leq \|A^n x_j\| + \|x - x_j\| \leq \|A^n x_j\| + \frac{\varepsilon}{2}.$$

Далее, для этих  $\varepsilon$  и  $j$  при больших  $n$   $\|A^n x_j\| < \frac{\varepsilon}{2}$ . Тем самым, при таких  $n$   $\|A^n x\| < \varepsilon$ , т. е.  $\lim_{n \rightarrow \infty} \|A^n x\| = 0$ . Отметим, что подпространства  $X_0$  и  $X^\omega$  пересекаются по нулевому подпространству  $O = \{0\} : X_0 \cap X^\omega = O$ .

Остается показать, что свойства а) и г) эквивалентны. Уравнение (1) при  $f = 0$  разрешимо. Поэтому, если для оператора  $A$  справедливо утверждение теоремы М. А. Красносельского, то после-

довательные приближения (2) ( $f = 0$ ) должны сходиться при любом начальном условии  $x_0$ . При произвольном  $x_0 \in X$  элемент  $x_0 - x_*$  является произвольным элементом пространства  $X$ . Но это и означает, что последовательность операторов ( $A^n$ ) сильно сходится, т. е. что оператор  $A$  корректен. Обратно, если оператор  $A$  корректен и уравнение (1) разрешимо, то из равенства (3) вытекает, что последовательность  $(x_n - x_*)$  сходится к  $P(x_0 - x_*)$  или, что то же самое, последовательность  $(x_n)$  сходится к  $x_* + P(x_0 - x_*)$ . Остается заметить, что этот предел также является решением уравнения (1), так как, очевидно,  $P(x_0 - x_*) = AP(x_0 - x_*)$ .

### Литература

1. Красносельский М. А. // Успехи мат. наук. 1960. Вып. 3 (93). С. 161–165.
2. Красносельский М. А., Вайникко Г. М., Забрейко П. П. и др. Приближенное решение операторных уравнений. М., 1969.
3. Рисс Ф., Секефальви-Надь Б. // Лекции по функциональному анализу. М., 1979. С. 587.
4. Данфорд Н., Шварц Д. Т. // Линейные операторы. Спектральная теория. М., 1966. С. 1064.
5. Ляшко С. И., Номировский Д. Ф., Петунин Ю. И., Семенов В. В. Двадцатая проблема Гильберта. Обобщенные решения операторных уравнений. М.; СПб.; Киев, 2009. С. 185.
6. Klyushin D. A., Lyashko S. I., Nomirovskii D. A. et al. Generalized Solutions of Operator Equations and Extreme Elements. Springer, 2012. P. 1–202.
7. Brown A. // Proc. Amer. Math. Soc. 1953. Vol. 4. P. 723–728.
8. Халмош П. Гильбертово пространство в задачах. М., 1970. С. 352.
9. Забрейко П. П. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29, № 3. С. 201–204.
10. Zabrejko P. P. // Numerical Functional Analysis and Applications. 1990. Vol. 11, N 7–8. P. 823–838.
11. Антонец А. Б. Линейные функциональные уравнения. Операторный подход. М., 1988. С. 232.
12. Антонец А. Б., Ахматова А. А. // Тр. Ин-та математики НАН Беларуси. 2012. Т. 20, № 1. С. 14–21.
13. Данфорд Н., Шварц Д. Т. Линейные операторы. Спектральные операторы. М., 1974. С. 664.
14. Данфорд Н., Шварц Д. Т. Линейные операторы. Общая теория. М., 1962. С. 896.
15. Koliha J. J. Power convergence and pseudoinverses of operators in Banach spaces. D. of M. U. of M., 1974.

*P. P. ZABREIKO, A. V. MIKHAILOV*

zabreiko@mail.ru; artostby@mail.ru

### M. A. KRASNOSELSKY'S THEOREM GENERALIZATION TO NON SELF-CONJUGATE OPERATORS

#### Summary

The article deals with linear operators  $A$  with a spectral radius equal 1 in Hilbert and Banach spaces, for which the successive approximations  $x_{n+1} = Ax_n + f$  with an arbitrarily initial approximation  $x_0$  converge to one of the solutions of the equation  $x = Ax + f$  (under the condition that these solutions exist).

УДК 517.5

Е. В. ГУБКИНА<sup>1</sup>, К. В. ЗАБЕЛЛО<sup>2</sup>, М. А. ПРОХОРОВИЧ<sup>2</sup>, Е. М. РАДЫНО<sup>2</sup>

**АППРОКСИМАЦИЯ ЛУЗИНА ФУНКЦИЙ ИЗ КЛАССОВ СОБОЛЕВА  
НА УЛЬТРАМЕТРИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВАХ С УСЛОВИЕМ УДВОЕНИЯ**

(Представлено членом-корреспондентом В. В. Гороховиком)

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 13.01.2014

**Введение.** Классическая теорема Н. Н. Лузина утверждает, что любая измеримая на  $\mathbb{R}^n$  функция  $f$  обладает  $C$ -свойством – она является непрерывной, если пренебречь множеством сколь угодно малой меры.

Как будет выглядеть этот результат при дополнительных условиях на функцию? В работе [1] рассматривался этот вопрос для функций из соболевских классов на произвольных метрических пространствах.

Для частного случая пространств  $p$ -адических векторов можно доказать более сильный результат (см. [2], полное доказательство приведено в [3]).

Нашей целью является распространение результатов из [2; 3] на более широкий класс ультраметрических пространств однородного типа. Перейдем к точным формулировкам.

**Необходимые определения.** Пусть  $(X, d, \mu)$  – метрическое пространство с метрикой  $d$  и регулярной борелевской мерой  $\mu$ . Тройку  $(X, d, \mu)$  называют пространством однородного типа, если мера и метрика связаны условием удвоения (с некоторой постоянной  $c > 0$ )

$$\mu(B(x, R)) \leq c \left(\frac{R}{r}\right)^\gamma \mu(B(x, r)), \quad x \in X, \quad 0 < r \leq R, \quad (1)$$

где  $B(x, r) = \{y \in X : d(x, y) < r\}$  – шар с центром в точке  $x \in X$  радиуса  $r > 0$ . Параметр  $\gamma$  обычно называют doubling-размерностью – он играет роль размерности метрического пространства  $X$ .

Далее мы будем писать просто  $X$ , понимая под этим тройку  $(X, d, \mu)$  с условием (1).

Через  $L^p = L^p(X)$ ,  $1 < p < +\infty$ , обозначаем обычные лебеговы пространства, порожденные мерой  $\mu$ . Рассмотрим максимальные функции

$$\mathcal{S}_\alpha f(x) = \sup_{B \ni x} r_B^{-\alpha} \oint_B |f - f_B| d\mu, \quad f_B = \oint_B f d\mu = \frac{1}{\mu(B)} \int_B f d\mu,$$

где  $\sup$  берется по всем шарам  $B$  радиуса  $r_B \in (0, 1)$ , содержащим точку  $x \in X$ .

С помощью этих максимальных функций определим классы

$$C_\alpha^p(X) = \{f \in L^p : \|f\|_{C_\alpha^p} = \|f\|_{L^p} + \|\mathcal{S}_\alpha f\|_{L^p} < +\infty\}, \quad \alpha > 0, \quad 1 < p < +\infty. \quad (2)$$

Класс  $C_1^p(X)$  совпадает с классом Хайлаша–Соболева [4] (см. также [5; 6]), а при  $X = \mathbb{R}^n$  – с классическим пространством Соболева  $W_1^p(\mathbb{R}^n)$  [4; 7].

Рассмотрим емкости, соответствующие классам  $C_\alpha^p(X)$ :

$$\text{Cap}_{\alpha,p}(E) = \inf\{\|f\|_{C_\alpha^p(X)}^p : f \in C_\alpha^p(X), \quad f \geq 1 \text{ в окрестности } E\}. \quad (3)$$

При  $\alpha = 1$  они были введены и изучены в [8], а в случае  $0 < \alpha \leq 1$  – в [9].

Напомним определение  $s$ -вместимости Хаусдорфа множества  $E \subset X$

$$H_\infty^s(E) = \inf \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} r_i^s : E \subset \bigcup_{i=1}^{\infty} B(x_i, r_i) \right\}.$$

Классы Гельдера вводятся обычным способом – если  $E \subset X$ , то

$$H^\beta(E) = \left\{ f : \|f\|_{H^\beta(E)} = \sup_{x \neq y, x, y \in E} [d(x, y)]^{-\beta} |f(x) - f(y)| < +\infty \right\}.$$

Мы будем иметь дело со свойствами функций, которые зависят от изменения их значений на множестве меры нуль. Поэтому условимся, что значение локально суммируемой функции в каждой точке определяется равенством

$$f(x) = \limsup_{r \rightarrow +0} \oint_{B(x, r)} f d\mu.$$

В [1; 10] изучался вопрос об аппроксимации Лузина функций из классов  $C_\alpha^p(X)$  на пространствах однородного типа. Итоговый результат выглядит следующим образом:

**Т е о р е м а 1.** Пусть  $0 < \beta \leq \alpha \leq 1$ ,  $1 < p < \gamma / \alpha$  и задана функция  $f \in C_\alpha^p(X)$ . Тогда для любого  $\varepsilon > 0$  существуют функция  $g$  и открытое множество  $O \subset X$  такие, что

- 1)  $\text{Cap}_{\alpha-\beta, p}(O) < \varepsilon$ ,  $H_\infty^{\gamma-(\alpha-\beta)p}(O) < \varepsilon$ ;
- 2)  $f = g$  на  $X \setminus O$ ;
- 3)  $g \in C_\alpha^p(X)$  и  $g \in H^\beta(B)$  для любого шара  $B \subset X$ ;
- 4)  $\|f - g\|_{C_\alpha^p(X)} < \varepsilon$ .

При  $\beta = \alpha = 1$  подобный результат был ранее получен в [4], где вместо 1) утверждалось, что  $\mu(O) < \varepsilon$ , а в 3) было  $g \in H^1(X)$ . Случай  $\beta \leq \alpha = 1$  существенно сложнее, он был изучен в [10]. Общий вид теоремы 1 приведен в [1].

**Основной результат.** Условие  $\alpha \leq 1$  в теореме 1 существенно сужает множество рассматриваемых ситуаций. Дело в том, что есть случаи, когда классы Гельдера  $H^\alpha(X)$  и Соболева  $C_\alpha^p(X)$  не тривиальны при некоторых значениях  $\alpha > 1$  (см., напр., [11]).

В случае пространств  $p$ -адических векторов удалось избавиться от ограничения  $\alpha \leq 1$  [2; 3]. Однако класс ультраметрических пространств с условием удвоения не ограничивается этим частным случаем – многочисленные примеры такого типа можно получить, взяв, например, пространства из [12, глава II, параграф 10] с дополнительным условием ограниченности фигурирующих там коэффициентов  $a_k$ .

Наш основной результат состоит в том, что теорему 1 можно перенести на любое ультраметрическое пространство для всех  $\alpha > 0$ , не используя специфику  $p$ -адических векторов.

**Т е о р е м а 2.** Теорема 1 сохраняет силу для любого  $\alpha > 0$ , если метрика  $d$  является ультраметрикой, т. е. если дополнительно выполнено сильное неравенство треугольника

$$d(x, y) \leq \max \{d(x, z), d(y, z)\} \quad \forall x, y, z \in X. \quad (4)$$

Конечно, классы  $C_\alpha^p(X)$  и емкости  $\text{Cap}_{\alpha, p}$  вводятся так же, как и в общем случае – см. (2) и (3).

**О доказательстве теоремы 2.** Доказательство теоремы 2 в целом повторяет доказательство, приведенное в [3] (см. также [1]). Изменения, которые необходимо внести в доказательство, связаны с двумя существенными моментами:

- 1) Пусть  $\Lambda$  – множество точек, в которых не выполнено условие

$$f(x) = \lim_{r \rightarrow +0} \oint_{B(x, r)} f d\mu.$$

При доказательстве основного результата в [1; 3] использовались оценки  $H_\infty^{\gamma-(\alpha-\beta)p}(\Lambda) = 0$  и  $\text{Cap}_{\alpha-\beta, p}(\Lambda) = 0$  (см. [1, неравенство 12]).

Оценка  $H_\infty^{\gamma-(\alpha-\beta)p}(\Lambda) = 0$  остается справедливой при  $\alpha > 0$  на любом пространстве однородного типа – это следует из результатов [13].

Оценка же  $\text{Cap}_{\alpha-\beta, p}(\Lambda) = 0$  в общем случае верна лишь для  $\alpha \leq 1$  [9], однако в случае ультраметрических пространств однородного типа она остается в силе при любом  $\alpha > 0$  [14].

2) При доказательстве основной теоремы в [1; 3] существенно использовались разбиения единицы, для построения которых использовались довольно сложные покрытия (см., напр., [1, лемма 7]).

**Лемма о покрытиях.** Доказательству леммы предположим одно вспомогательное утверждение, которое легко получить из (1) и (4) – для любого фиксированного шара  $B \subset X$  и любой пары  $a$  и  $b$  ( $0 < a < b < \infty$ ) существует лишь конечный набор чисел  $d_i \in (a, b)$  такой, что если  $d(x, y) \in (a, b)$ , то  $d(x, y) = d_i$  для некоторого  $i$ . Данное свойство естественно назвать свойством дискретности расстояний.

**Л е м м а.** Пусть  $O \subset X$  – открытое ограниченное множество,  $O \neq X$  и  $\mu(O) < +\infty$ . Тогда существует набор шаров  $\mathfrak{B} = \{B(x_i, r_i)\}_{i=1}^{\infty}$ , такой, что:

1) шары  $B(x_i, r_i)$  попарно не пересекаются;

2)  $\bigcup_{i=1}^{\infty} B(x_i, r_i) = O$ ;

3)  $\text{dist}(B(x_i, r_i), X \setminus O) = r_i$  для любого  $i$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Множество  $\mathfrak{B}$  будем строить по индукции. Прежде всего, отметим, что так как  $\mu(O) < +\infty$ , то в силу дискретности расстояний существует радиус  $r_1 < +\infty$  такой, что для любого радиуса  $R > r_1$  выполнено

$$\mu(B(x, r_1)) \leq \mu(O) < \mu(B(x, R)).$$

В силу свойства дискретности расстояний, мы можем построить убывающую последовательность  $\{r_k\}_{k=1}^{\infty}$  всех возможных расстояний в ультраметрике  $d$ , не превосходящих  $r_1$ .

На первом шаге индукции построим разбиение  $\{B(x_i, r_1)\}_{i=1}^{\infty}$  пространства  $X$  непересекающимися шарами радиуса  $r_1$  и выберем из него шары, целиком лежащие в  $O$ . Из них составим множество

$$\mathfrak{B}_1 = \{B(x_i, r_1) : B(x_i, r_1) \subset O\}.$$

На втором шаге построим новое разбиение  $\{B(x_i, r_2)\}_{i=1}^{\infty}$  пространства  $X$  непересекающимися шарами радиуса  $r_2$  (отметим, что набор  $x_i$  центров шаров свой для каждого шага). Из разбиения  $\{B(x_i, r_2)\}_{i=1}^{\infty}$  выберем шары, целиком лежащие в  $O \setminus \mathfrak{B}_1$ , и составим из них множество

$$\mathfrak{B}_2 = \{B(x_i, r_2) : B(x_i, r_2) \subset O \setminus \mathfrak{B}_1\}.$$

На  $j$ -м шаге пространство  $X$  разбивается шарами радиуса  $r_j$  и строится множество

$$\mathfrak{B}_j = \left\{ B(x_i, r_j) : B(x_i, r_j) \subset O \setminus \bigcup_{n=1}^{j-1} \mathfrak{B}_n \right\}.$$

Непосредственной проверкой нетрудно убедиться, что шары из множества  $\mathfrak{B} = \bigcup_{i=1}^{\infty} \mathfrak{B}_i$  удовлетворяют всем условиям леммы.

Необходимые разбиения единицы (см. (4) и (5) в [2]) легко получаются из леммы 1, так как в рассматриваемой нами ситуации характеристические функции шаров являются гильдеровскими функциями с любым показателем  $\alpha > 0$ .

М. А. Прохорович выполнял работу при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф13М-036).

## Литература

1. Кротов В. Г., Прохорович М. А. // Изв. вузов. Математика. 2008. № 5. С. 55–66.
2. Губкина Е. В., Олешкевич Д. Н., Прохорович М. А., Радыно Е. М. // Докл. НАН Беларуси. 2012. Т. 56, № 3. С. 16–18.
3. Губкина Е. В., Забелло К. В., Прохорович М. А., Радыно Е. М. // Проблемы физики, математики и техники. 2013. № 2 (15). С. 58–65.
4. Hajlasz P. // Potential Analysis. 1996. Vol. 5, N 4. P. 403–415.
5. Yang D. // Science in China (series A). 2003. Vol. 46, N 5. P. 675–689.
6. Иванчишко И. А. // Математ. заметки. 2005. Т. 77, № 6. С. 937–940.
7. Calderon A. P. // Studia Mathematica. 1972. Vol. 44. P. 561–582.
8. Kinnunen J., Martio O. // Annales Academiae Scientiarum Fennicae Mathematica. 1996. Vol. 21. P. 367–382.

9. Прохорович М. А. // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 2006. № 1. С. 19–23.
10. Hajlasz P., Kinnunen J. // Revista Matemática Iberoamericana. 1998. Vol. 14, N 3. P. 601–622.
11. Jonsson A. // J. of mathematical analysis and applications. 2004. Vol. 290, N 1. P. 86–104.
12. Hewitt E., Ross K. A. Abstract harmonic analysis. Vol 1. Springer, 1979. – 269 p.
13. Прохорович М. А. // Математ. заметки. 2009. Т. 85, № 4. С. 616–621.
14. Губкина Е. В., Прохорович М. А., Радыно Е. М. // Докл. НАН Беларусі. 2013. Т. 57, № 2. С. 17–19.

*E. V. GUBKINA, K. V. ZABELA, M. A. PROKHOROVICH, Ya. M. RADYNA*

helenvl@bk.ru; k.v.zabello@gmail.com; prohorovich@mail.ru; yauhen.radya@gmail.com

**LUZIN-TYPE APPROXIMATION OF THE FUNCTIONS IN THE SOBOLEV CLASSES  
ON ULTRAMETRIC SPACES WITH THE DOUBLING CONDITION**

**Summary**

In this article, we consider an analog of the Luzin theorem on the correction for Sobolev-type spaces on ultrametric spaces with a doubling condition. The correcting function belongs to the Hölder class and approximates a given function in the metrics of the initial space. Dimensions of exceptional sets are evaluated in terms of capacities and Hausdorff volumes. This result was previously obtained for the special case of the  $p$ -adic vector space.

УДК 517.948.32

*І. Л. ВАСІЛЬЕЎ, Д. А. НАВІЧКОВА*

**ДЫСКРЭТНЫЯ РАЎНАННІ ПЕРШАГА ПАРАДКУ  
З МАТРЫЧНЫМІ ЗМЕННЫМІ НЕКАМУТАТЫЎНЫМІ КАЭФІЦЫЕНТАМІ**

*(Прадстаўлена членам-карэспандэнтам Я. В. Радына)*

Беларускі дзяржаўны ўніверсітэт, Мінск

Паступіла 20.11.2013

**Уводзіны.** У [1] будзецца дыскрэтны аналаг аперацыйнага злічэння, з дапамогай якога развязваюцца некаторыя тыпы рознасных раўнанняў са зменнымі каэфіцыентамі. Там жа разглядаюцца алгебры паслядоўнасцей і гіперпаслядоўнасцей з множаннем у выглядзе дыскрэтных згортак Ляпласа і Фур’е адпаведна.

Для развязання дыскрэтных раўнанняў са зменнымі каэфіцыентамі вышэйшых парадкаў можна перайсці да сістэмы раўнанняў першага парадку, якую зручней уяўляць у матрычным выглядзе. Мэтай дадзенай работы з’яўляецца развязанне матрычных дыскрэтных раўнанняў першага парадку са зменнымі каэфіцыентамі. Для гэтага разглядаецца алгебра  $K_0^{m \times m}$  матрычных паслядоўнасцей з множаннем у выглядзе дыскрэтнай згорткі Ляпласа і адпаведная алгебра матрычных гіперпаслядоўнасцей  $K^{m \times m}$ . Фактычна матрычную паслядоўнасць можна разумець як матрыцу, элементамі якой з’яўляюцца паслядоўнасці, разгледжаныя ў [1],

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & \dots & x_{1m} \\ \dots & \dots & \dots \\ x_{m1} & \dots & x_{mm} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \{x_{11,n}\}_{n=0}^\infty & \dots & \{x_{1m,n}\}_{n=0}^\infty \\ \dots & \dots & \dots \\ \{x_{m1,n}\}_{n=0}^\infty & \dots & \{x_{mm,n}\}_{n=0}^\infty \end{bmatrix}, \text{ дзе } x_{ij,n} \in \mathbb{C}, \text{ ці як паслядоўнасць, элементамі}$$

якой з’яўляюцца лікавыя матрыцы  $X = \{X_n\}_{n=0}^\infty = \{X_0, \dots, X_n, \dots\}$ . Гэтыя два ўяўленні даюць аднолькавыя вынікі. Аналагічным чынам разумеюцца і матрыцы-гіперпаслядоўнасці. Прычым кожная матрыца-гіперпаслядоўнасць можа быць запісана ў выглядзе  $X = \sum_{n=-r}^\infty X_n h^n$ , дзе  $r$  – любы натуральны лік (свой для кожнай матрыцы-гіперпаслядоўнасці);  $h = \{\dots, 0, \dots, \underline{0}, 1, 0, \dots, 0, \dots\}$ . Падкрэслены элемент стаіць на месцы з нулявым нумарам,  $s = h^{-1}$ ,  $h^k = \{\dots, 0, \dots, 0, \underset{k\text{-е месца}}{1}, 0, \dots, 0, \dots\}$ ,  $I = h^0$ .

**Аднароднае дыскрэтнае матрычнае раўнанне.** Разгледзім матрычнае раўнанне

$$(An + B)X_{n+1} + (Mn + L)X_n = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \tag{1}$$

дзе  $A, B, M, L \in \mathbb{C}^{m \times m}$  – зададзеныя сталыя матрыцы ( $m \times m$ ) над  $\mathbb{C}$ . Развязак  $X = \{X_n\}_{n=0}^\infty$  будзем шукаць у алгебры  $K_0^{m \times m}$ , улічваючы  $X_0 = 0$ . У алгебры  $K^{m \times m}$  матрычных гіперпаслядоўнасцей раўнанню (1) паставім у адпаведнасць аднароднае алгебраічнае дыферэнцыяльнае раўнанне

$$(A + Mh)DX + ((B - A)s + L)X = 0,$$

якое можна запісаць у стандартным выглядзе

$$DX = (A + Mh)^{-1}((A - B)s - L)X, \tag{2}$$

дзе  $D$  – аператар алгебраічнага дыферэнцавання [1], які дзейнічае па формуле  $DX = s * \{nX_n\}_{n=-\infty}^\infty$ . Тут і надалей будзем мець на ўвазе абарачальнасць адпаведных матрыц. Праўдзяцца роўнасці

$$((A - B)s - L) = \frac{I}{h}((A - B) - Lh),$$

$$(A + Mh)^{-1} = (E + A^{-1}Mh)^{-1}A^{-1} = (E - (A^{-1}Mh) + (A^{-1}Mh)^2 + \dots)A^{-1}.$$

Тады

$$(A + Mh)^{-1}((A - B)s - L) = \frac{I}{h}(E - (A^{-1}Mh) + (A^{-1}Mh)^2 + \dots)((E - A^{-1}B) - A^{-1}Lh) = P_{-1}\frac{I}{h} + \sum_{k=0}^{\infty} P_k h^k,$$

дзе  $P_{-1} = E - A^{-1}B$ ,

$$\begin{cases} P_0 = -A^{-1}(L + M(E - A^{-1}B)) \\ P_1 = (A^{-1}M)A^{-1}(L + M(E - A^{-1}B)) \\ \dots \\ P_k = (-1)^{k+1}(A^{-1}M)^k A^{-1}(L + M(E - A^{-1}B)) \\ \dots \end{cases}.$$

Пры гэтым раўнанне (2) прыме форму

$$DX = \left( P_{-1}\frac{I}{h} + \sum_{k=0}^{\infty} P_k h^k \right) X = P(h)X. \quad (3)$$

З дапамогай замены  $X = V(h)Y$ , дзе  $V(h) = E + \sum_{k=1}^{\infty} V_k h^k$ , раўнанне (3) прыводзіцца да выгляду

$$DY = P^*(h)Y, \quad (4)$$

дзе  $P^*(h) = P_{-1}\frac{I}{h} + \sum_{k=0}^{\infty} P_k^* h^k$ .

Пакажам, што матрыцы  $V_k$  пры некаторых умовах можна выбраць так, што ў (4)  $P_k^* = O \forall k = 0, 1, 2, \dots$ . З (3), (4) вынікае  $DV(h)Y + V(h)DY = P(h)V(h)Y$ , ці  $DV(h)Y + V(h)P^*(h)Y = P(h)V(h)Y$ . Адсюль

$$DV(h) = P(h)V(h) - V(h)P^*(h). \quad (5)$$

Дастасуем з неабходнымі зменамі стандартны прыём з тэорыі сістэм дыферэнцыяльных раўнанняў [2, ст. 400]. Замяніўшы ў (5)  $P(h)$ ,  $P^*(h)$ ,  $V(h)$  шэрагамі і прыраўняўшы адпаведныя каэфіцыенты пры ступенях  $h$ , атрымаем бясконцаю сістэму матрычных раўнанняў для знаходжання  $V_1, V_2, \dots$

$$\begin{cases} P_{-1} = P_{-1}^* \\ P_{-1}V_1 - V_1(P_{-1} + E) + P_0 = P_0^* \\ \dots \\ P_{-1}V_{k+1} - V_{k+1}(P_{-1} + (k+1)E) + (P_0V_k - V_kP_0^*) + (P_1V_{k-1} - V_{k-1}P_1^*) + \dots + (P_{k-1}V_1 - V_1P_{k-1}^*) + P_k = P_k^* \\ \dots \end{cases}. \quad (6)$$

Разгледзім наступныя выпадкі.

Няхай  $B = lA$ , дзе  $l \leq 0$  — цэлы. Тады  $A^{-1}B = A^{-1}lA = lE$  і  $P_{-1} = E - A^{-1}B = (1 - l)E = \lambda E$  — скалярная матрыца,  $\lambda \geq 1$ . Падставіўшы ў (6) і прыраўняўшы  $P_k^* = O \forall k = 0, 1, 2, \dots$ , для знаходжання  $V_1, V_2, \dots$  атрымаем роўнасці

$$\begin{cases} \lambda E = P_{-1}^* \\ \lambda E V_1 - V_1(\lambda E + E) = -P_0 \\ \dots \\ \lambda E V_{k+1} - V_{k+1}(\lambda E + (k+1)E) = -P_0 V_k - P_1 V_{k-1} - \dots - P_k \\ \dots \end{cases}.$$

Адсюль знаходзім

$$\left\{ \begin{array}{l} V_1 = P_0 \\ V_2 = \frac{1}{2}(P_0V_1 + P_1) \\ \dots\dots\dots \\ V_{k+1} = \frac{1}{k+1}(P_0V_k + P_1V_{k-1} + \dots + P_k) \\ \dots\dots\dots \end{array} \right.$$

Такім чынам, раўнанне (4) прымае форму раўнання тыпу Кашы

$$DY = \lambda E \frac{I}{h} Y,$$

агульны развязак якога мае выгляд

$$Y = h^{\lambda E} C = \text{diag}\{h^\lambda, \dots, h^\lambda\} C,$$

дзе  $C \in \mathbb{C}^{m \times m}$  – адвольная матрыца.

Агульны развязак раўнання (3) у алгебры  $K_0^{m \times m}$  запішацца ў форме

$$X = V(h)h^{\lambda E} C,$$

пры гэтым  $X_0 = O$ .

**1.2.** Няхай  $B = A \text{diag}\{l_1, \dots, l_m\}$ , дзе  $l_k \leq 0$  – цэлыя (не абавязкова розныя)  $\forall k = \overline{1, m}$ . Тады  $P_{-1} = E - A^{-1}B = \text{diag}\{1 - l_1, \dots, 1 - l_m\} = \text{diag}\{\lambda_1, \dots, \lambda_m\}$ . Не абмяжоўваючы агульнасці, можна лічыць  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m \geq 1$ .

Пазначэнні для элементаў матрыц:  $P_k = [p_{ij}^k]$ ,  $P_k^* = [p_{ij}^{*k}]$ ,  $V_k = [v_{ij}^k]$ ,  $i, j = \overline{1, m}$ .

1) Для знаходжання  $V_1$  выкарыстоўваем 2-е раўнанне ў (6). Гэта раўнанне заменім сістэмай  $m^2$  скалярных раўнанняў  $(\lambda_i - \lambda_j - 1)v_{ij}^1 = p_{ij}^{*0} - p_{ij}^0$ .

Калі  $\forall i, j \quad \lambda_i - \lambda_j \neq 1$ , прыняўшы  $p_{ij}^{*0} = 0$ , знаходзім

$$v_{ij}^1 = \frac{-p_{ij}^0}{\lambda_i - \lambda_j - 1} \quad i, j = \overline{1, m}.$$

Няхай пры некаторых  $i < j$  выконваецца  $\lambda_i - \lambda_j = 1$ . Тады накладзем дадатковую ўмову  $p_{ij}^0 = 0$ , атрымаем  $p_{ij}^{*0} = 0$ . Пры гэтым  $v_{ij}^1$  можна выбраць адвольныя. Матрыца  $V_1$  выбрана так, што  $P_0^* = O$ .

2) Для знаходжання  $V_2$  выкарыстоўваем 3-е раўнанне ў (6)  $(\lambda_i - \lambda_j - 2)v_{ij}^2 = p_{ij}^{*1} - p_{ij}^1 - (P_0V_1)_{ij}$ .

Калі  $\forall i, j \quad \lambda_i - \lambda_j \neq 2$ , прыняўшы  $p_{ij}^{*1} = 0$ , знаходзім

$$v_{ij}^2 = \frac{-(p_{ij}^1 + (P_0V_1)_{ij})}{\lambda_i - \lambda_j - 2} \quad i, j = \overline{1, m}.$$

Няхай пры некаторых  $i < j$  выконваецца  $\lambda_i - \lambda_j = 2$ . Тады накладзем дадатковую ўмову  $p_{ij}^1 + (P_0V_1)_{ij} = 0$ , атрымаем  $p_{ij}^{*1} = 0$ . Пры гэтым  $v_{ij}^2$  можна выбраць адвольныя. Матрыца  $V_2$  выбрана так, што  $P_1^* = O$  і г. д. Калі працягнем працэс далей і накладзем неабходныя дадатковыя ўмовы, паслядоўна азначаем  $V_1, V_2, \dots$  так, што  $P_{-1}^* = P_{-1}$ ,  $P_k^* = O$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots$

Раўнанне (4) прымае форму раўнання тыпу Кашы

$$DY = P_{-1} \frac{I}{h} Y, \text{ дзе } P_{-1} = \text{diag}\{\lambda_1, \dots, \lambda_m\}, \text{ агульны развязак якога мае выгляд}$$

$$Y = h^{P_{-1}} C = \text{diag}\{h^{\lambda_1}, \dots, h^{\lambda_m}\} C,$$

дзе  $C \in \mathbb{C}^{m \times m}$  – адвольная матрыца.

Агульны развязак раўнання (3), якое адпавядае (1), запішацца ў форме

$$X = V(h)h^{P_{-1}} C = V(h) \text{diag}\{h^{\lambda_1}, \dots, h^{\lambda_m}\} C,$$

пры гэтым  $X_0 = O$ .

**1.3.** Няхай  $P_{-1} = T^{-1} \text{diag}\{\lambda_1, \dots, \lambda_m\} T$ , дзе  $T \in \mathbb{C}^{m \times m}$  і  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m \geq 1$ . Увёўшы замену  $Z = TX$ , прывядзем (3) да ўжо разгледжанага выгляду  $DZ = \Lambda Z$ , дзе  $\Lambda = \Lambda_{-1} \frac{I}{h} + \sum_{k=1}^{\infty} \Lambda_k h^k$ ,  $\Lambda_{-1} = \text{diag}\{\lambda_1, \dots, \lambda_m\}$ .

**1.4.** Калі матрыца  $P_{-1}$  не мае простае структуры,  $h^{P_{-1}}$  не азначаецца ні ў  $K_0^{m \times m}$ , ні ў  $K^{m \times m}$ , бо ў гэтых алгебрах не азначаны  $\ln h$ . У гэтым выпадку раўнанне (1) не мае развязкаў у шуканым класе.

## 2. Неаднароднае дыскрэтнае матрычнае раўнанне.

Л е м а. Няхай  $V(h) = E + \sum_{k=1}^{\infty} V_k h^k \in K_0^{m \times m}$ . Тады  $\forall V_k \in \mathbb{C}^{m \times m}$  элемент  $V(h)$  абарачальны ў  $K_0^{m \times m}$  і яго адваротны мае выгляд  $V^{-1}(h) = E + \sum_{k=1}^{\infty} W_k h^k$ , дзе матрыцы  $W_k$  яўна выражаюцца праз  $V_k$ .

Разгледзім неаднароднае матрычнае раўнанне

$$(An + B)X_{n+1} + (Mn + L)X_n = Y_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7)$$

з зададзенай пачатковай умовай  $X_0$ .

Яго ўяўленнем у алгебры  $K^{m \times m}$  будзе

$$(A + Mh)DX + ((B - A)s + L)X = Y + (B - A)X_0s,$$

што можна запісаць у стандартным выглядзе

$$DX = (A + Mh)^{-1}((A - B)s - L)X + (A + Mh)^{-1}(Y + (B - A)X_0s)$$

ці

$$DX = P(h)X + F(h). \quad (8)$$

Будзем шукаць прыватны развязак раўнання (8) метадам варыяцыі адвольнай сталай, выкарыстоўваючы агульны развязак адпаведнага аднароднага раўнання.

Вылучаюцца наступныя выпадкі.

**2.1.** У выпадку  $P(h) = \lambda E \frac{I}{h} + \sum_{k=0}^{\infty} P_k h^k$  прыватны развязак будзем шукаць у выглядзе

$$X^* = V(h)h^\lambda C(h), \quad (9)$$

дзе  $V(h)$  азначаны раней;  $C(h)$  – шуканая матрычная гіперпаслядоўнасць. Падставіўшы (9) у (8), атрымаем

$$DV(h)h^\lambda C(h) + V(h)\lambda h^{\lambda-1}C(h) + V(h)h^\lambda DC(h) = P(h)V(h)h^\lambda C(h) + F(h). \quad (10)$$

Пакажам, што  $\forall C(h)$  праўдзіцца  $DV(h)h^\lambda C(h) + V(h)\lambda h^{\lambda-1}C(h) = P(h)V(h)h^\lambda C(h)$ , што эквівалентна ланцужку раўнанняў:

$$\begin{aligned} DV(h)h^\lambda + V(h)\lambda h^{\lambda-1} &= P(h)V(h)h^\lambda \Leftrightarrow DV(h)h + V(h)\lambda = P(h)V(h)h \Leftrightarrow \\ D\left(E + \sum_{k=1}^{\infty} V_k h^k\right)h + \lambda E + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda V_k h^k &= \left(\sum_{k=1}^{\infty} P_k h^{k+1}\right)\left(E + \sum_{k=1}^{\infty} V_k h^k\right) \Leftrightarrow \\ \lambda E + \sum_{k=1}^{\infty} (k + \lambda)V_k h^k &= (\lambda E + P_0 h + P_1 h^2 + \dots)(E + V_1 h + V_2 h^2 + \dots). \end{aligned}$$

Прыраўняўшы каэфіцыенты пры аднолькавых ступенях  $h$ , атрымаем сістэму матрычных раўнанняў

$$\begin{cases} V_1 = P_0 \\ 2V_2 = P_0 V_1 + P_1 \\ \dots \\ (k+1)V_{k+1} = P_0 V_k + P_1 V_{k-1} + \dots + P_k \\ \dots \end{cases},$$

што супадае з той, з якой раней былі знойдзены каэфіцыенты  $V_1, \dots, V_k, \dots$ . Такім чынам, (10) зводзіцца да раўнання

$$DC(h) = h^{-\lambda} V^{-1}(h) F(h).$$

Адкуль  $C(h) = \int h^{-\lambda} V^{-1}(h) F(h)$ . Тады з (9) знаходзім прыватны развязак раўнання (8)

$$X^* = V(h) h^\lambda \int h^{-\lambda} V^{-1}(h) F(h), \quad (11)$$

дзе  $\int$  – аператар алгебраічнага інтэгравання [1], які азначаны толькі для матрыц-гіперпаслядоўнасцей  $X$ , у якіх  $X_{-1} = O$ , і дзейнічае па формуле  $\int X = h * \left\{ \frac{1}{n+1} X_n \right\}_{n=-\infty}^{\infty}$ .

Высветлім, пры якіх умовах (11) дае шуканы развязак у  $K_0^{m \times m}$ . З нагоды лемы  $V^{-1}(h) = E + \sum_{k=1}^{\infty} W_k h^k$ . Для  $F(h)$  атрымаем уяўленне

$$\begin{aligned} F(h) &= (A + Mh)^{-1} (Yh + (B - A)X_0) \frac{I}{h} = \\ &= (E - (A^{-1}Mh) + (A^{-1}Mh)^2 + \dots) A^{-1} (Yh + (B - A)X_0) \frac{I}{h} = \\ &= (E - (A^{-1}Mh) + (A^{-1}Mh)^2 + \dots) (A^{-1}Yh + (A^{-1}B - E)X_0) \frac{I}{h} = \\ &= (E - (A^{-1}Mh) + (A^{-1}Mh)^2 + \dots) (A^{-1}Yh - \lambda X_0) \frac{I}{h}. \end{aligned}$$

Тады

$$\begin{aligned} V^{-1}(h) F(h) h^{-\lambda} &= \left( E + \sum_{k=1}^{\infty} W_k h^k \right) (E - (A^{-1}Mh) + (A^{-1}Mh)^2 + \dots) (A^{-1}Yh - \lambda X_0) \frac{I}{h^{\lambda+1}} = \\ &= -\lambda X_0 \frac{I}{h^{\lambda+1}} + G_1 \frac{I}{h^\lambda} + G_2 \frac{I}{h^{\lambda-1}} + \dots + G_\lambda \frac{I}{h} + G_{\lambda+1} + G_{\lambda+2} h + \dots \end{aligned}$$

Для існавання інтэграла ў (11) неабходна, каб  $G_\lambda = O$ , што эквівалентна

$$\lambda \sum_{k=0}^{\lambda} W_k (-A^{-1}M)^{\lambda-k} X_0 = \sum_{k=0}^{\lambda-1} W_k (-A^{-1}M)^{\lambda-1-k} A^{-1}Y. \quad (12)$$

Пры выкананні дадзенай умовы з (11) атрымаем

$$X^* = \left( E + \sum_{k=1}^{\infty} V_k h^k \right) \left( X_0 + \frac{1}{1-\lambda} G_1 h + \frac{1}{2-\lambda} G_2 h^2 + \dots + \frac{1}{-1} G_{\lambda-1} h^{\lambda-1} + \frac{1}{1} G_{\lambda+1} h^{\lambda+1} + \dots + \frac{1}{k-\lambda} G_k h^k + \dots \right),$$

адкуль бачна, што знойдзены прыватны развязак задавальняе пачатковай умове.

Агульны развязак раўнання (7) у гэтым выпадку

$$X = V(h) h^\lambda C + X^*, \quad (13)$$

дзе  $C \in \mathbb{C}^{m \times m}$  – адвольная матрыца.

**2.2.** У выпадку  $P_{-1} = \text{diag}\{\lambda_1, \dots, \lambda_m\}$ ,  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m \geq 1$ , паўтарыўшы з неабходнымі зменамі папярэднія разважанні, атрымаем прыватны развязак раўнання (8) у выглядзе

$$X^* = V(h) \text{diag}\{h^{\lambda_1}, \dots, h^{\lambda_m}\} \int \text{diag}\{h^{-\lambda_1}, \dots, h^{-\lambda_m}\} V^{-1}(h) F(h). \quad (14)$$

Высветлім умовы, пры якіх (14) дае развязак у алгебры  $K_0^{m \times m}$ . Маем

$$\begin{aligned} &\text{diag}\{h^{-\lambda_1}, \dots, h^{-\lambda_m}\} V^{-1}(h) F(h) = \\ &\text{diag}\{h^{-\lambda_1}, \dots, h^{-\lambda_m}\} \left( E + \sum_{k=1}^{\infty} W_k h^k \right) (E - (A^{-1}Mh) + (A^{-1}Mh)^2 + \dots) (A^{-1}Yh - P_{-1}X_0) = \\ &= -\text{diag}\{h^{-\lambda_1-1}, \dots, h^{-\lambda_m-1}\} P_{-1}X_0 + \text{diag}\{h^{-\lambda_1-1}, \dots, h^{-\lambda_m-1}\} \sum_{k=1}^{\infty} H_k h^k, \end{aligned} \quad (15)$$

дзе  $H_k = -\sum_{j=0}^k W_j (-A^{-1}M)^{k-j} P_{-1}X_0 + \sum_{j=0}^{k-1} W_j (-A^{-1}M)^{k-1-j} A^{-1}Y$ ,  $W_0 = E$ .

Для існавання інтэграла ў (14) павінна выконвацца  $m^2$  скалярных роўнасцей:

$$(H_{\lambda_1})_{li} = 0, \dots, (H_{\lambda_m})_{mi} = 0, \quad i = \overline{1, m}. \quad (16)$$

Тады, падставіўшы (15) у (14), атрымаем

$$X^* = \left( E + \sum_{k=1}^{\infty} V_k h^k \right) \text{diag} \{ h^{\lambda_1}, \dots, h^{\lambda_m} \} \times \\ \int \left( -\text{diag} \{ \lambda_1 h^{-\lambda_1-1}, \dots, \lambda_m h^{-\lambda_m-1} \} X_0 + \text{diag} \{ h^{-\lambda_1-1}, \dots, h^{-\lambda_m-1} \} \sum_{k=1}^{\infty} H_k h^k \right) = \\ \left( E + \sum_{k=1}^{\infty} V_k h^k \right) \left( X_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \text{diag} \left\{ \frac{1}{k-\lambda_1}, \dots, \frac{1}{k-\lambda_m} \right\} H_k h^k \right),$$

дзе пад знакам сумы для  $k = \lambda_j$  адпаведныя значэнні  $\frac{1}{k-\lambda_j}$  неабходна замяніць нулём. Відавочна,  $X_0^* = X_0$ .

Агульны развязак (7) у дадзеным выпадку будзе

$$X = V(h) \text{diag} \{ h^{\lambda_1}, \dots, h^{\lambda_m} \} C + X^*, \quad (17)$$

дзе  $C \in \mathbb{C}^{m \times m}$  – адвольная матрыца.

**2.3.** Няхай  $P_{-1} = T^{-1} \text{diag} \{ \lambda_1, \dots, \lambda_m \} T$ , дзе  $T \in \mathbb{C}^{m \times m}$  і  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m \geq 1$ . Увёўшы замену  $Z = TX$ , прывядзем (8) да ўжо разгледжанага выгляду  $DZ = \Lambda Z + TF$ , дзе  $\Lambda = \Lambda_{-1} \frac{I}{h} + \sum_{k=1}^{\infty} \Lambda_k h^k$ ,  $\Lambda_{-1} = \text{diag} \{ \lambda_1, \dots, \lambda_m \}$ .

Такім чынам, развязальнасць раўнання (7) з пачатковай умовай  $X_0$  у алгебры  $K_0^{m \times m}$  апісвае  
Т э а р э м а.

1) Няхай  $E - A^{-1}B = \lambda E$ ,  $\lambda \geq 1$ , – цэлы. Тады агульны развязак раўнання (7) пры выкананні ўмоў (12) мае выгляд (13);

2) Няхай  $E - A^{-1}B = \text{diag} \{ \lambda_1, \dots, \lambda_m \}$ ,  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m \geq 1$  – цэлыя. Агульны развязак (7) пры выкананні ўмоў (16) запісваецца ў выглядзе (17);

3) Выпадак  $E - A^{-1}B = T^{-1} \text{diag} \{ \lambda_1, \dots, \lambda_m \} T$ , дзе  $T \in \mathbb{C}^{m \times m}$  і  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m \geq 1$  – цэлыя, пераўтварэннем падабенства прыводзіцца да папярэдняга;

4) У астатніх выпадках раўнанне (7) не мае развязкаў у алгебры  $K_0^{m \times m}$ .

## Літаратура

1. Васільеў І. Л., Навічкова Д. А. // Вестн. БГУ. Сер. 1. Фізика. Матэматыка. Інфарматыка. 2010. № 3. С. 114–119.
2. Гантмахер Ф. Р. Теорія матрыц. М., 1954. – 492 с.

I. L. VASILIEV, D. A. NAVICHKOVA

navdasha@tut.by

## FIRST-ORDER DISCRETE EQUATIONS WITH MATRIX VARIABLE NONCOMMUTATIVE COEFFICIENTS

### Summary

We consider the first-order matrix difference equation with variable noncommutative coefficients. In the algebra of matrix hypersequences, this equation corresponds to the first-order matrix algebraic differential equation with a regular singular point. It is proved that there exists a substitution, which can reduce the equation under consideration to the Cauchy-type equation. This substitution can be found explicitly as the solution of some infinite system of matrix algebraic equations. The general solution of the equation is obtained in the algebra of matrix sequences.

УДК 517.538.52+517.538.53+517.518.84

А. В. АСТАФЬЕВА, А. П. СТАРОВОЙТОВ

**ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АППРОКСИМАЦИЙ ЭРМИТА–ПАДЕ  
ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ**

(Представлено членом-корреспондентом В. В. Гороховиком)

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

Поступило 10.03.2014

**Введение.** Диагональными аппроксимациями Эрмита–Паде I типа (Latin type) и  $(n - 1)$ -го порядка для набора экспонент  $\{e^{pz}\}_{p=0}^k$  называют  $k + 1$  многочлен  $A_0(z), A_1(z), \dots, A_k(z)$  степени не выше  $n - 1$ , для которых

$$\sum_{p=0}^k A_p(z)e^{pz} = O(z^{kn+n-1}), \quad z \rightarrow 0, \tag{1}$$

где предполагается, что хотя бы один многочлен  $A_p(z)$  тождественно не равен нулю.

Такие аппроксимации ввел в рассмотрение Эрмит [1] в 1883 г. Еще раньше в своей известной работе, посвященной доказательству трансцендентности числа  $e$ , Эрмит [2] определил  $k + 1$  многочлен  $Q_{kn}(z), P_{kn}^1(z), \dots, P_{kn}^k(z)$  степени не выше  $kn$ , для которых

$$R_n^j(z) := Q_{kn}(z)e^{jz} - P_{kn}^j(z) = O(z^{kn+n+1}), \quad z \rightarrow 0. \tag{2}$$

Набор рациональных функций  $\pi_{kn, kn}^j(z; e^{jz}) = P_{kn}^j(z) / Q_{kn}(z), j = 1, 2, \dots, k$ , принято называть диагональными аппроксимациями Эрмита–Паде II типа (German type)  $n$ -го порядка (по поводу терминологии см. [3]). В [4] показано, что с помощью аппроксимаций Эрмита–Паде I типа также можно доказать трансцендентность числа  $e$ .

В одномерном случае ( $k = 1$ ) общая постановка задачи о нахождении многочленов, удовлетворяющих равенствам (1), (2), принадлежит Паде, а построенные в обоих случаях многочлены совпадают. В многомерном случае ( $k \geq 2$ ) систематическое изучение аппроксимаций Эрмита–Паде I и II типов связано с появлением работы К. Малера [4] (об участии других авторов в создании формальной теории см. [5]). Оба типа аппроксимаций Эрмита–Паде, явно различные в многомерном случае, имеют множество приложений (см. [5; 6]).

При  $k = 1$  приходим к классическим аппроксимациям Паде. В этом случае  $A_0(z) = -P_{n-1}^1(z), A_1(z) = Q_{n-1}(z)$ , и, хорошо известно, что аппроксимации Паде  $\pi_{n, n}(z; e^z) = P_n^1(z) / Q_n(z)$  обладают рядом экстремальных свойств, в частности, они являются локально наилучшими рациональными аппроксимациями  $e^z$ .

В данном сообщении рассматриваются диагональные аппроксимации Эрмита–Паде I типа для системы экспонент  $\{e^{\lambda_p z}\}_{p=0}^k$  с произвольными различными комплексными показателями  $\lambda_p, p = 0, 1, \dots, k$ . Для многочленов  $A_n^0(z), A_n^1(z), \dots, A_n^k(z)$  степени не выше  $n - 1$ , удовлетворяющих условиям

$$R_n(z) = \sum_{p=0}^k A_n^p(z)e^{\lambda_p z} = O(z^{kn+n-1}), \quad z \rightarrow 0,$$

найдена асимптотика остаточного члена  $R_n(z)$  и установлено, что для действительных  $\lambda_0 < \lambda_1 < \dots < \lambda_k$  нормированные и преобразованные соответствующим образом многочлены  $\{A_n^p(z)\}_{p=0}^k$  являются решением следующей экстремальной задачи:

при заданном  $n$  найти многочлены  $a_n^p(z)$ ,  $p = 0, 1, \dots, k$ , степени не выше  $n$ , со старшим коэффициентом многочлена  $a_n^k(z)$ , равным 1, реализующие минимум в следующем равенстве:

$$E_n = E_n(\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_k; \rho) = \min_{\{a_n^p(z)\}_{p=0}^k} \left\| \sum_{p=0}^k a_n^p(z) e^{\lambda_p z} \right\|_{\rho},$$

где  $\|h\|_{\rho} = \max\{|h(z)| : z \in D_{\rho}\}$ , а  $D_{\rho} = \{z : |z| \leq \rho\} \subset \mathbb{C}$ .

Поскольку найти точные значения  $E_n$  не представляется возможным, то конечной целью в задаче является нахождение асимптотики убывания последовательности  $\{E_n\}_{n=1}^{\infty}$ .

В случае, когда  $\lambda_p = p$ ,  $p = 0, 1, \dots, k$ , при  $k = 2$  и  $\rho = 1$  данная задача была поставлена и решена П. Борвейном [7]. Ф. Вилонский [8] исследовал случай, когда  $k \geq 2$  и  $\rho < \pi/k$ . Ранее при  $k = 1$  решения близких по содержанию задач для круга и отрезка получены Л. Трефезеном [9] и Д. Браессом [10].

Сформулируем основной результат.

**Т е о р е м а 1.** Пусть  $\lambda_0 < \lambda_1 < \dots < \lambda_k$  – произвольные действительные числа. Тогда при  $\rho < \pi / (\lambda_k - \lambda_0)$  и  $n \rightarrow \infty$

$$E_n \sim \frac{n! \lambda^{n+1}}{(kn + n + k)!} \rho^{kn+n+k},$$

где  $\lambda = \prod_{p=0}^{k-1} (\lambda_k - \lambda_p)$ .

Теорема 1 является обобщением теорем П. Борвейна [7] и Ф. Вилонского [8]. Она получена в результате исследования асимптотических свойств интегральных представлений остаточного члена  $R_n(z)$  и многочленов  $A_n^p(z)$ . Асимптотические свойства остаточных членов  $R_n^j(z)$  аппроксимаций Эрмита–Паде II типа с помощью метода Лапласа описаны в [11]. В данном случае метод Лапласа применяется в сочетании с методом перевала, а технология их применения является результатом синтеза методов работ [8; 11].

**Предварительные результаты.** В этом и следующем разделах  $\lambda_p$  – произвольные различные комплексные числа, занумерованные так, что  $|\lambda_0| \leq |\lambda_1| \leq \dots \leq |\lambda_k|$ .

Полиномы  $A_n^0(z), A_n^1(z), \dots, A_n^k(z)$ , удовлетворяющие равенствам (3), могут быть получены решением линейной системы  $kn + n - 1$  однородных уравнений с  $kn + n$  неизвестными коэффициентами. Поэтому нетривиальное решение всегда существует. Легко показать, что такие нетривиальные решения могут быть выписаны в явном виде. Действительно, пусть  $C_p$  – граница круга с центром в точке  $\lambda_p$  столь малого радиуса, что все остальные  $\lambda_j$  лежат во внешности этого круга, а  $C_{\infty}$  – граница круга с центром в нуле столь большого радиуса, что все числа  $\lambda_j$ ,  $j = 0, 1, \dots, k$ , принадлежат его внутренности. Используя теорему Коши о вычетах, легко показать, что функции

$$A_n^p(z) = \frac{e^{-\lambda_p z}}{2\pi i} \int_{C_p} \frac{e^{\xi z} d\xi}{[\varphi(\xi)]^n}, \quad 0 \leq p \leq k, \quad (4)$$

$$R_n(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_{\infty}} \frac{e^{\xi z} d\xi}{[\varphi(\xi)]^n}, \quad (5)$$

где  $\varphi(\xi) = (\xi - \lambda_0)(\xi - \lambda_1) \times \dots \times (\xi - \lambda_k)$ , удовлетворяют (3) и всем другим условиям.

Далее будем рассматривать нормированную функцию  $R_n(z)$ , полученную делением  $R_n(z)$  на старший коэффициент многочлена  $A_n^k(z)$ . Чтобы найти его численное значение, продифференцируем  $n - 1$  раз равенство (4) при  $p = k$ . В результате получим, что значение старшего коэффициента  $A_n^k(z)$  совпадает со значением интеграла

$$\frac{1}{2\pi i (n-1)!} \int_{C_k} \frac{d\xi}{(\xi - \lambda_k)(\xi - \lambda_0)^n (\xi - \lambda_1)^n \times \dots \times (\xi - \lambda_{k-1})^n},$$

который вычисляется по интегральной формуле Коши, и равно  $\lambda^{-n} / (n-1)!$ .

Для нахождения асимптотики интеграла в (5) будем использовать известные методы комплексного анализа. Приведем без доказательств в удобном для нас виде необходимые утверждения [12, с. 398, 415].

**У т в е р ж д е н и е 1** (метод Лапласа). Пусть  $f(x), S(x)$  непрерывные на отрезке  $[a, b]$  функции, при этом  $S(x)$  принимает только действительные значения, а  $f(x)$  может быть комплекснозначной. Полагаем

$$I_n = \int_a^b f(x) e^{nS(x)} dx.$$

Предполагаем, что  $S(x)$  в точке  $x_0 \in (a, b)$  имеет абсолютный максимум на отрезке  $[a, b]$ , т. е.  $S(x) < S(x_0)$ ,  $x \neq x_0$ ,  $S''(x_0) \neq 0$  и функции  $f(x), S(x)$  бесконечно дифференцируемы в некоторой окрестности точки  $x_0$ . Тогда при  $n \rightarrow +\infty$  справедливо асимптотическое равенство

$$I_n = \sqrt{-\frac{2\pi}{nS''(x_0)}} e^{nS(x_0)} (f(x_0) + O(1/n)).$$

**У т в е р ж д е н и е 2** (метод перевала). Пусть функции  $f(z)$  и  $S(z)$  регулярны в некоторой области  $G$ , содержащей кусочно гладкую кривую  $\gamma$  и

$$F_n = \int_{\gamma} f(\xi) e^{nS(\xi)} d\xi.$$

Предположим, что  $\max_{\gamma} \operatorname{Re} S(\xi)$  достигается только в точке  $z_0$ , которая является внутренней точкой контура и простой точкой перевала, т. е.  $S'(z_0) = 0$ ,  $S''(z_0) \neq 0$ . Считаем также, что в окрестности  $z_0$  контур  $\gamma$  проходит через оба сектора [12, с. 414], в которых  $\operatorname{Re} S(\xi) < \operatorname{Re} S(z_0)$ . Тогда при  $n \rightarrow \infty$

$$F_n = \sqrt{-\frac{2\pi}{nS''(z_0)}} e^{nS(z_0)} (f(z_0) + O(1/n)). \quad (6)$$

Выбор ветви корня в (6) определяется из условий

$$\arg \sqrt{-\frac{1}{S''(z_0)}} = \varphi_0,$$

где  $\varphi_0$  – угол между касательной к кривой  $l$  в точке  $z_0$  и положительным направлением действительной оси, а  $l$  – линия наибыстрейшего спуска, проходящая через точку  $z_0$ , т. е. для  $l$  в окрестности  $z_0$  выполняются условия:  $\operatorname{Im} S(z) = \operatorname{Im} S(z_0)$  при  $z \in l$ ;  $\operatorname{Re} S(z) < \operatorname{Re} S(z_0)$  при  $z \in l$ ,  $z \neq z_0$ .

**Асимптотика остаточного члена  $R_n(z)$ .**

**Т е о р е м а 2.** При  $n \rightarrow \infty$  равномерно по  $z$  на компактах в  $\mathbb{C}$

$$R_n(z) \sim \frac{e^{\frac{\lambda_0 + \lambda_1 + \dots + \lambda_k}{k+1} z}}{(kn + n - 1)!} z^{kn+n-1}. \quad (7)$$

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** При  $\xi \in \mathbb{C} \setminus \{\lambda_j\}_{j=0}^k$  и некотором  $w \in \mathbb{C}$  рассмотрим функцию

$$S(\xi) = w\xi - \ln \varphi(\xi),$$

где  $\ln \varphi(\xi) = \ln |\varphi(\xi)| + i \arg_0 \varphi(\xi)$  – главная ветвь логарифма, т. е.  $\arg_0 \varphi(\xi) \in (-\pi, \pi]$ . В области ее определения

$$S'(\xi) = w - \frac{\varphi'(\xi)}{\varphi(\xi)} = w - \frac{1}{\xi - \lambda_0} - \frac{1}{\xi - \lambda_1} - \dots - \frac{1}{\xi - \lambda_k},$$

$$S''(\xi) = \frac{1}{(\xi - \lambda_0)^2} + \frac{1}{(\xi - \lambda_1)^2} + \dots + \frac{1}{(\xi - \lambda_k)^2}.$$

Возьмем произвольное  $z \in \mathbb{C}$  и представим  $R_n(z)$  в виде

$$R_n(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_\infty} e^{\xi z - n \ln \varphi(\xi)} d\xi.$$

В этом равенстве сделаем замену  $z = n\omega$ . Тогда

$$R_n(n\omega) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_\infty} e^{nS(\xi)} d\xi. \quad (8)$$

Будем искать критические точки функции  $S(\xi)$ , т. е. нули  $S'(\xi)$ . Они являются корнями уравнения

$$w\varphi(\xi) = \varphi'(\xi),$$

которое можно записать в виде

$$w = \frac{1}{\xi - \lambda_0} + \frac{1}{\xi - \lambda_1} + \dots + \frac{1}{\xi - \lambda_k}. \quad (9)$$

Поскольку контур  $C_\infty$  должен охватывать все точки  $\lambda_p$ , то будем искать критическую точку, достаточно удаленную от нуля. В этом случае, сделав замену  $\zeta = 1/\xi$ , представим правую часть равенства (9) в виде степенного ряда. Обращая полученный ряд с использованием формул Бурмана–Лагранжа [12, с. 266], получим зависимость поведения критической точки  $\xi_0$  от значений  $w$ , которые с учетом замены  $z = nw$  находятся в достаточно малой окрестности нуля:

$$\xi_0 = \frac{k+1}{w} + \frac{\lambda_0 + \lambda_1 + \dots + \lambda_k}{k+1} + O(w). \quad (10)$$

Для применения метода перевала необходимо так определить контур  $C_\infty$ , проходящий через  $\xi_0$ , чтобы он охватывал все точки  $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_k$  и функция  $\operatorname{Re} S(\xi)$  достигала на  $C_\infty$  своего наибольшего значения в единственной точке  $\xi_0$ . С этой целью рассмотрим линии уровня функций  $\varphi(\xi)$  и  $e^{-w\xi}$ , проходящие через точку  $\xi_0$ :

$$L = \{\xi \in \mathbb{C} : |\varphi(\xi)| = |\varphi(\xi_0)|\},$$

$$L_1 = \{\xi \in \mathbb{C} : |e^{-w\xi}| = |e^{-w\xi_0}|\}.$$

$L$  является лемниской, а  $L_1$  – прямой, проходящей через  $\xi_0$ . Можно показать, что из равенства  $\varphi'(\xi) = w\varphi(\xi_0)$  следует, что  $L_1$  является касательной к  $L$  в точке  $\xi_0$  и образует с положительным направлением оси абсцисс угол, равный  $\arg(i/w)$ .

При достаточно малых  $|w|$  лемниска  $L$  является жордановой аналитической кривой и охватывает все нули  $\varphi(\xi)$ , а прямая  $L_1$  разбивает плоскость на две полуплоскости, одна из которых (полуплоскость  $\Omega$ ) содержит  $L$ . В полуплоскости  $\Omega$  модуль  $e^{-w\xi}$  больше модуля  $e^{-w\xi_0}$ , и значит  $\operatorname{Re}(w\xi) < \operatorname{Re}(w\xi_0)$  при  $\xi \in \Omega$ . Кроме этого, лемниска  $L$  разбивает плоскость на две связанные области – внутреннюю и внешнюю. Если  $\xi$  принадлежит внешней области, то  $|\varphi(\xi)| > |\varphi(\xi_0)|$ , т. е.  $-\ln|\varphi(\xi)| < -\ln|\varphi(\xi_0)|$ .

Для построения искомого контура  $C_\infty$  возьмем отрезок с центром в точке  $\xi_0$ , принадлежащий  $L_1$  и соединим его концы жордановой кривой, которая лежит в полуплоскости  $\Omega$  и охватывает  $L$ . Построенный контур  $C_\infty$  соответствует всем необходимым требованиям. В таком случае к интегралу (8) можно применить утверждение 2. В результате получим

$$R_n(nw) = \frac{1}{2\pi i} \sqrt{\frac{-2\pi}{nS''(\xi_0)}} e^{nS(\xi_0)} (1 + O(1/n)). \quad (11)$$

Из (10) следует, что

$$e^{nS(\xi_0)} = e^{(k+1)n} \left(\frac{w}{k+1}\right)^{(k+1)n} e^{\frac{\lambda_0 + \lambda_1 + \dots + \lambda_k}{k+1}nw} (1 + O(w^2)), \quad (12)$$

$$S''(\xi_0) = \frac{w^2}{k+1} (1 + O(w)).$$

Если учесть, что для контура  $C_\infty$  угол  $\varphi_0 = \arg(i/w)$ , то из последнего соотношения находим

$$\sqrt{\frac{-1}{S''(\xi_0)}} = \sqrt{k+1} \frac{i}{w} (1 + O(w)). \quad (13)$$

Из (11), (12) и (13) с учетом замены  $z = nw$  окончательно получаем, что

$$R_n(z) = \sqrt{\frac{(k+1)n}{2\pi}} \left(\frac{e}{(k+1)n}\right)^{(k+1)n} e^{\frac{\lambda_0 + \lambda_1 + \dots + \lambda_k}{k+1}z} z^{kn+n-1} (1 + O(1/n)).$$

Отсюда и из формулы Стирлинга вытекает справедливость асимптотического равенства (7) для любого комплексного числа  $z$ .

Равномерность асимптотики в (7) следует из теоремы Витали и того, что последовательность функций

$$(kn + n - 1)! e^{-(\lambda_0 + \lambda_1 + \dots + \lambda_k)z / (k+1)} R_n(z) / z^{kn+n-1}$$

равномерно ограничена по модулю на компактах в  $\mathbb{C}$ . Действительно,

$$|R_n(nw)| \leq \frac{1}{2\pi} \int_{\alpha}^{\beta} e^{n \operatorname{Re} S(\zeta(t))} |\zeta'(t)| dt, \quad (14)$$

где контур интегрирования  $C_{\infty}$  прежний и параметризуется вещественным параметром  $t \in [\alpha, \beta]$ . Для нахождения асимптотики интеграла в (14) применим утверждение 1. Тогда

$$\int_{\alpha}^{\beta} e^{n \operatorname{Re} S(\zeta(t))} |\zeta'(t)| dt = \sqrt{\frac{-2\pi}{n[\operatorname{Re} S(\zeta(t))]'_{t=t_0}}} e^{nS(\xi_0)} |\zeta'(t_0)| (1 + O(1/n)),$$

где  $t_0$  выбрано так, что  $\zeta(t_0) = \xi_0$ .

Отсюда и из предыдущих равенств вытекает необходимое неравенство

$$|R_n(z)| \leq \frac{|z|^{kn+n-1}}{(kn + n - 1)!} \left| e^{\frac{\lambda_0 + \lambda_1 + \dots + \lambda_k}{k+1} z} \right| (1 + O(1/n)).$$

Теорема 2 доказана.

**Доказательство теоремы 1.** Далее считаем, что  $\lambda_0 < \lambda_1 < \dots < \lambda_k$  – произвольные действительные числа. Вслед за Д. Браессом [10] рассмотрим сдвиг аппроксимаций Эрмита–Паде  $n$ -го порядка. Пусть

$$\tilde{a}_n^p(z) = n! \lambda^{n+1} A_{n+1}^p(z - z_n), \quad 0 \leq p \leq k,$$

$$\tilde{R}_n(z) = n! \lambda^{n+1} R_{n+1}(z - z_n), \quad E_n^* = \|\tilde{R}_n\|_{\rho},$$

где

$$z_n = \frac{\lambda_0 + \lambda_1 + \dots + \lambda_k}{k+1} \frac{\rho^2}{kn + n + k},$$

а множитель  $n! \lambda^{n+1}$  в приведенных выше формулах нормализует многочлен  $\tilde{a}_n^k(z)$  так, что его старший коэффициент равен 1.

Справедливость теоремы 1 вытекает из следующих лемм.

**Л е м м а 1.** При  $n \rightarrow \infty$

$$E_n^* \sim \frac{n! \lambda^{n+1}}{(kn + n + k)!} \rho^{kn+n+k}. \quad (15)$$

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Из теоремы 2 и эквивалентности

$$(z - z_n)^{kn+n+k} \sim z^{kn+n+k} e^{\frac{\lambda_0 + \lambda_1 + \dots + \lambda_k}{k+1} \frac{\rho^2}{z}}$$

следует, что при  $n \rightarrow \infty$  для  $|z| = \rho$

$$R_{n+1}(z - z_n) \sim \frac{\rho^{kn+n+k}}{(kn + n + k)!}.$$

Отсюда и из определения  $E_n^*$  следует (15). Лемма 1 доказана.

**Л е м м а 2.** Если  $\rho < \pi / (\lambda_k - \lambda_0)$ , а  $n$  достаточно большое, то  $E_n = E_n^*$ .

Лемма 2 доказывается с помощью теоремы Руше методом работы [7] (см. также работу [8]).

## Литература

1. *Hermite C.* // Ann. Math. Pura. Appl. Ser. 2A 1883. Vol. 21. P. 289–308.
2. *Hermite C.* // C. R. Akad. Sci. (Paris) 1873. Vol. 77. P. 18–293.
3. *Mahler K.* // Comp. Math. 1968. Vol. 19. P. 95–166.
4. *Mahler K.* // J. Reine Angew. Math. 1931. Vol. 166. P. 118–150.
5. *Aptekarev A. I., Stahl H.* Progress in Approximation Theory. New York; Berlin, 1992. P. 127–167.
6. *Chudnovsky G. V.* Lecture Notes in Math. New York; Berlin, 1982. Vol. 925. P. 299–322.
7. *Borwein P. B.* // Const. Approx. 1986. Vol. 62. P. 291–302.
8. *Wielonsky F.* // J. Approx. Theory. 1997. Vol. 90, N 2. P. 283–298.
9. *Trefethen L. N.* // J. Approx. Theory. 1984. Vol. 40, N 4. P. 380–384.
10. *Braess D.* // J. Approx. Theory. 1984. Vol. 40, N 4. P. 375–379.
11. *Старовойтов А. П.* // Проблемы физики, математики и техники. 2013. № 1(14). С. 81–87.
12. *Сидоров Ю. В., Федорюк М. В., Шабунин М. И.* Лекции по теории функций комплексного переменного. М., 1989.

*A. V. ASTAFYEVA, A. P. STAROVOITOV*

svoitov@gsu.by

### EXTREMAL PROPERTIES OF DIAGONAL HERMITE–PADE APPROXIMANTS OF EXPONENTIAL FUNCTIONS

#### Summary

The paper deals with extremal properties of diagonal Hermite-Padé approximants of type I for exponential system  $\{e^{\lambda p^2}\}_{p=0}^k$  with arbitrary  $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_k$ . Proved theorems complement known results of P. Borwein, F. Wielonsky.

**ФИЗИКА**

УДК 539.12

*О. В. БЕКО, К. В. КАЗМЕРЧУК, Е. М. ОВСИЮК*

**ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ДИРАКА  
В РАСШИРЯЮЩЕЙСЯ ВСЕЛЕННОЙ ДЕ СИТТЕРА**

*(Представлено членом-корреспондентом Л. М. Томильчиком)*

*Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина*

*Поступило 17.02.2014*

Пространства де Ситтера и анти де Ситтера привлекают постоянное внимание в контексте развития квантовой теории в искривленном пространстве-времени. Долгую историю имеет вопрос об описании частиц с разными спинами на фоне этих геометрических моделей, и, в частности, задача нахождения точных решений этих уравнений [1–13]. Этот пример пространственно-временной геометрии интересен с теоретической точки зрения, поскольку в силу его высокой симметрии много задач классической и квантовой теории поля могут быть доведены до их полных и точных аналитических решений: например, анализ эффекта Хокинга в пространстве де Ситтера. Эта модель пространства интересна и с точки зрения квантовой механики: например, в квантово-механической теории атома водорода на фоне геометрии де Ситтера принципиально невозможно существование стационарных состояний; такое влияние геометрии де Ситтера универсально и проявляется аналогичным образом для всех квантово-механических систем.

**Разделение переменных в уравнении Дирака.** Рассмотрим общековариантное уравнение Дирака

$$\{i\gamma^k (e_{(k)}^\alpha \partial_\alpha + B_k) - m\} \Psi = 0, \quad B_k(x) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \sqrt{-g} e_{(k)}^\alpha \quad (1)$$

в нестатических координатах пространства-времени де Ситтера  $x^\alpha = (t, r, \theta, \phi)$

$$dS^2 = dt^2 - \cosh^2 t [dr^2 + \sin^2 r (d\theta^2 + \sin^2 \theta d\phi^2)],$$

используя тетраду

$$e_{(0)}^\alpha = (1, 0, 0, 0), \quad e_{(1)}^\alpha = (0, 0, \frac{1}{\cosh t \sin r}, 0),$$

$$e_{(2)}^\alpha = (0, 0, 0, \frac{1}{\cosh t \sin r \sin \theta}), \quad e_{(3)}^\alpha = (0, \frac{1}{\cosh t}, 0, 0).$$

Уравнение (1) примет вид (в волновой функции удобно выделить специальный множитель)

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sin r} \frac{1}{\sinh^{3/2} t} \varphi(x), \quad \left[ i\gamma^0 \cosh t \partial_t + i\gamma^3 \partial_r + \frac{1}{\sin r} \Sigma_{\theta\phi} - m \cosh t \right] \varphi = 0,$$

$$\Sigma_{\theta,\phi} = i\gamma^1 \partial_\theta + \gamma^2 \frac{i\partial_\phi + i\sigma^{12} \cos \theta}{\sin \theta}.$$

Выбираем следующую подстановку для электронной волновой функции [14] (вигнеровские функции обозначаем посредством  $D_{-m,\sigma}^j(\phi, \theta, 0) \equiv D_\sigma$ ):

$$\varphi_{jm}(x) = \begin{vmatrix} f_1(t, r)D_{-1/2} \\ f_2(t, r)D_{+1/2} \\ f_3(t, r)D_{-1/2} \\ f_4(t, r)D_{+1/2} \end{vmatrix}.$$

Используя рекуррентные соотношения [15]

$$\begin{aligned} \partial_0 D_{+1/2} &= aD_{-1/2} - bD_{+3/2}, & \frac{-m-1/2 \cos \theta}{\sin \theta} D_{+1/2} &= -aD_{-1/2} - bD_{+3/2}, \\ \partial_0 D_{-1/2} &= bD_{-3/2} - aD_{+1/2}, & \frac{-m+1/2 \cos \theta}{\sin \theta} D_{-1/2} &= -bD_{-3/2} - aD_{+1/2}, \\ a &= \frac{j+1/2}{2}, & b &= \frac{1}{2} \sqrt{(j-1/2)(j+3/2)}, \end{aligned}$$

приходим к радиальным уравнениям

$$\begin{aligned} i \cosh t \frac{\partial}{\partial t} f_3 - i \frac{\partial}{\partial r} f_3 - i \frac{v}{\sin r} f_4 - m \cosh t f_1 &= 0, \\ i \cosh t \frac{\partial}{\partial t} f_4 + i \frac{\partial}{\partial r} f_4 + i \frac{v}{\sin r} f_3 - m \cosh t f_2 &= 0, \\ i \cosh t \frac{\partial}{\partial t} f_1 + i \frac{\partial}{\partial r} f_1 + i \frac{v}{\sin r} f_2 - m \cosh t f_3 &= 0, \\ i \cosh t \frac{\partial}{\partial t} f_2 - i \frac{\partial}{\partial r} f_2 - i \frac{v}{\sin r} f_1 - m \cosh t f_4 &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $v = j + 1/2$ .

Диагонализируя оператор пространственного отражения  $\hat{\Pi}_{sph} \Psi_{jm} = \Pi \Psi_{jm}$ , получаем [14]

$$\Pi = \delta(-1)^{j+1}, \quad \delta = \pm 1, \quad f_4 = \delta f_1, \quad f_3 = \delta f_2;$$

таким образом,

$$\varphi(x)_{jm\delta} = \begin{vmatrix} f_1(t, r)D_{-1/2} \\ f_2(t, r)D_{+1/2} \\ \delta f_2(t, r)D_{-1/2} \\ \delta f_1(t, r)D_{+1/2} \end{vmatrix}. \quad (3)$$

Учитывая (3), упрощаем систему уравнений (2):

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{v}{\sin r} \right) f + \left( i \cosh t \frac{\partial}{\partial t} + \delta m \cosh t \right) g &= 0, \\ \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{v}{\sin r} \right) g - \left( i \cosh t \frac{\partial}{\partial t} - \delta m \cosh t \right) f &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где вместо  $f_1(t, r)$  и  $f_2(t, r)$  используем их линейные комбинации  $f(t, r) = (f_1 + f_2)/\sqrt{2}$ ,  $g(t, r) = (f_1 - f_2)/i\sqrt{2}$ . В системе уравнений (4) можно разделить переменные, если ввести подстановки

$$\begin{aligned} f(t, r) &= f(t)f(r), \quad g(t, r) = g(t)g(r), \\ \frac{1}{g(r)} \left( \frac{d}{dr} + \frac{v}{\sin r} \right) f(r) &= -\frac{1}{f(t)} \left( i \cosh t \frac{d}{dt} + \delta m \cosh t \right) g(t) = \lambda, \\ \frac{1}{f(r)} \left( \frac{d}{dr} - \frac{v}{\sin r} \right) g(r) &= \frac{1}{g(t)} \left( i \cosh t \frac{d}{dt} - \delta m \cosh t \right) f(t) = \mu. \end{aligned}$$

В результате приходим к двум системам уравнений по разным переменным:

$$\left(\frac{d}{dr} + \frac{\nu}{\sin r}\right)f(r) = \lambda g(r), \quad \left(\frac{d}{dr} - \frac{\nu}{\sin r}\right)g(r) = \mu f(r); \quad (5)$$

$$\left(i \cosh t \frac{d}{dt} + \delta m \cosh t\right)g(t) = -\lambda f(t), \quad \left(i \cosh t \frac{d}{dt} - \delta m \cosh t\right)f(t) = \mu g(t). \quad (6)$$

Дальше в системе (6) для определенности будем рассматривать случай  $\delta = +1$ :

$$\left(i \cosh t \frac{d}{dt} + m \cosh t\right)g(t) = -\lambda f(t), \quad \left(i \cosh t \frac{d}{dt} - m \cosh t\right)f(t) = \mu g(t); \quad (7)$$

вариант с  $\delta = -1$  будет следовать из (7) при выполнении формальной замены  $m \Rightarrow -m$ .

Из (5) получаем уравнения для  $f(r)$  и  $g(r)$ :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \nu \frac{\cos r}{\sin^2 r} - \frac{\nu^2}{\sin^2 r} - \lambda \mu\right)f(r) = 0, \quad (8)$$

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \nu \frac{\cos r}{\sin^2 r} - \frac{\nu^2}{\sin^2 r} - \lambda \mu\right)g(r) = 0.$$

Отмечаем симметрию между уравнениями второго порядка: они получаются друг из друга заменой  $\nu \Rightarrow -\nu$ ; фактически это избавляет нас от необходимости рассматривать оба случая, достаточно исследовать один и ответ для второго случая можно получить формальной заменой.

Из системы уравнений (7) получаем

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + \frac{\sinh t}{\cosh t} \frac{d}{dt} + m^2 - im \frac{\sinh t}{\cosh t} - \frac{\lambda \mu}{\cosh^2}\right)g(t) = 0, \quad (9)$$

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + \frac{\sinh t}{\cosh t} \frac{d}{dt} + m^2 + im \frac{\sinh t}{\cosh t} - \frac{\lambda \mu}{\cosh^2}\right)f(t) = 0.$$

**Решение уравнений по радиальной переменной.** Исследуем уравнение (8). Перейдем к новой переменной  $y = (1 - \cos r) / 2$ :

$$y(1-y) \frac{d^2}{dy^2} + \left(\frac{1}{2} - y\right) \frac{d}{dy} - \left[\frac{\nu}{4y} - \frac{\nu}{4(1-y)} + \frac{\nu^2}{4} \frac{1}{y} + \frac{\nu^2}{4} \frac{1}{1-y} + \lambda \mu\right] f = 0. \quad (10)$$

Вводим подстановку  $f = y^A(1-y)^B F$ ; при  $2A = \nu + 1, -\nu$ ;  $2B = -\nu + 1, +\nu$  уравнение (10) может быть отождествлено с уравнением гипергеометрического типа

$$y(1-y)F'' + [(c - (a+b+1)y]F' - abF = 0, \\ a = A + B - \sqrt{-\lambda \mu}, \quad b = A + B + \sqrt{-\lambda \mu}.$$

Из физических соображений понятно, что решения по радиальной переменной должны строиться в полиномах и приводить к дискретности (положительного) параметра

$$\Lambda^2 = -\lambda \mu > 0.$$

Соответствующие решения строятся следующим образом:

$$2A = +\nu + 1 = j + 3/2, \quad c = j + 2, \quad 2B = +\nu = j + 1/2, \quad A + B = j + 1, \\ a = j + 1 - \Lambda = -n, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad \Lambda = j + 1 + n, \quad b = j + 1 + \Lambda = 2(j + 1) + n, \quad (11) \\ f(r) = Cy^{(\nu+1)/2}(1-y)^{\nu/2} F(a, b, c, y).$$

Воспользовавшись симметрией между уравнениями для функций  $f(r)$  и  $g(r)$ , построим решения и для функций  $g$ :

$$\begin{aligned}
g &= C'y^{A'}(1-y)^{B'}G, \quad 2A' = -\nu+1, \nu, \quad 2B' = \nu+1, -\nu, \\
2A' &= \nu = j+1/2, \quad c' = j+1 = c-1, \\
2B' &= +\nu+1 = j+3/2, \quad A'+B' = j+1, \\
a' &= j+1-\Lambda = -n = a, \quad n=0,1,2,\dots, \quad \Lambda = j+1+n,
\end{aligned} \tag{12}$$

$$b' = j+1+\Lambda = 2(j+1)+n = b, \quad g(r) = C'y^{\nu/2}(1-y)^{(\nu+1)/2}F(a, b, c-1, y).$$

Чтобы вычислить относительный множитель между коэффициентами  $C$  и  $C'$ , обратимся к дифференциальным соотношениям (5). Учитывая (11), (12) и выполняя необходимые преобразования, приходим к линейному соотношению

$$\lambda C' = (j+1)C.$$

**Решение уравнений по временной переменной.** Рассмотрим уравнение (9). Введем новую переменную  $y = (1 - \tanh t) / 2$ :

$$\left[ y(1-y) \frac{d^2}{dy^2} + \left( \frac{1}{2} - y \right) \frac{d}{dy} - \frac{im(1-2y)}{4y(1-y)} + \frac{m^2}{4y(1-y)} + \Lambda^2 \right] g = 0 \tag{13}$$

и подстановку  $g = y^A(1-y)^B G$ ; при  $2A = 1 + im, -im$ ;  $2B = 1 - im, im$  уравнение (13) может быть отождествлено с уравнением гипергеометрического типа

$$y(1-y)F'' + [(c - (a+b+1)y]F' - abF = 0,$$

$$c = 2A + \frac{1}{2}, \quad a = A + B - \Lambda, \quad b = A + B + \Lambda,$$

$$g(y) = Ly^A(1-y)^B G = Ly^A(1-y)^B F(a, b, c, y).$$

Рассмотрим поведение возможных решений при очень больших значениях времени  $t \rightarrow +\infty$ :

$$t \rightarrow +\infty, \quad y = \frac{1 - \tanh t}{2} \rightarrow 0, \quad F(a, b, c, 0) = 1, \quad g \approx Ly^A,$$

$$2A = 1 + im, \quad g(t) \approx L \left( \frac{1 - \tanh t}{2} \right)^A = Le^{-2At} = Le^{-t} e^{-imt},$$

$$2A = -im, \quad g(t) \approx L \left( \frac{1 - \tanh t}{2} \right)^A = Le^{-2At} = Le^{+imt}.$$

Для того чтобы получить правильное описание построенных решений около точки  $t \rightarrow -\infty (y \rightarrow 1)$ , воспользуемся соотношением Куммера

$$U_1 = \frac{\Gamma(c)\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\Gamma(c-b)} U_2 + \frac{\Gamma(c)\Gamma(-c+a+b)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} U_6,$$

$$U_1 = F(a, b, c, y), \quad U_2 = F(a, b, a+b+1-c, 1-y),$$

$$U_6 = (1-y)^{c-a-b} F(c-a, c-b, c+1-a-b, 1-y).$$

При  $y \rightarrow 1$  это соотношение дает

$$F(a, b, c, y) = \frac{\Gamma(c)\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\Gamma(c-b)} + \frac{\Gamma(c)\Gamma(-c+a+b)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} (1-y)^{1/2-2B}, \quad c-a-b = \frac{1}{2} - 2B,$$

и для функции  $g(y)$  получаем

$$g = (1-y)^B \frac{\Gamma(c)\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\Gamma(c-b)} + \frac{\Gamma(c)\Gamma(-c+a+b)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} (1-y)^{1/2-B}.$$

Соответственно имеем две возможности:

$$t \rightarrow -\infty, \quad 1-y \rightarrow 0, \quad B = \frac{1}{2} - \frac{im}{2},$$

$$g = (1-y)^{1/2-im/2} \frac{\Gamma(c)\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\Gamma(c-b)} + \frac{\Gamma(c)\Gamma(-c+a+b)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} (1-y)^{+im/2}$$

и

$$t \rightarrow -\infty, \quad 1-y \rightarrow 0, \quad B = +\frac{im}{2},$$

$$g = (1-y)^{im/2} \frac{\Gamma(c)\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\Gamma(c-b)} + \frac{\Gamma(c)\Gamma(-c+a+b)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} (1-y)^{1/2-im/2}.$$

При оценке вклада членов в этих асимптотических разложениях следует учитывать соотношения

$$(1-y)^{1/2-im/2} = e^{(1-im)t} = \left( e^{\ln(1-y)} \right)^{1/2-im/2} = e^{(1/2)\ln(1-y)} e^{-i(m/2)\ln(1-y)} =$$

$$e^{(1/2)\ln(1-y)} [\cos(m/2)\ln(1-y) - i\sin(m/2)\ln(1-y)] \rightarrow 0$$

(осциллирующий фактор, гасящийся стремящимся к нулю множителем) и

$$(1-y)^{+im/2} = e^{imt} = \left( e^{\ln(1-y)} \right)^{+m/2} = \cos(m/2)\ln(1-y) - i\sin(m/2)\ln(1-y) \quad -$$

(осциллирующая функция).

Воспользовавшись симметрией между уравнениями и проводя формальную замену  $m \Rightarrow -m$ , находим явный вид (с точностью до множителей) возможных решений для функции  $f(t)$ :

$$c' = 2A' + \frac{1}{2}, \quad a' = A' + B' - \Lambda, \quad b' = A' + B' + \Lambda,$$

$$f(y) = L'y^{A'}(1-y)^{B'} G' = L'y^{A'}(1-y)^{B'} F(a', b', c', y),$$

где  $A', B'$  могут принимать значения согласно

$$2A' = 1 - im, + im, \quad 2B' = 1 + im, - im.$$

Рассмотрим поведение решений при очень больших значениях времени  $t \rightarrow +\infty$ :

$$t \rightarrow +\infty, \quad y = \frac{1 - \tanh t}{2} \rightarrow 0, \quad F(a', b', c', 0) = 1, \quad f \approx L'y^{A'},$$

$$2A' = 1 - im, \quad f(t) \approx L' \left( \frac{1 - \tanh t}{2} \right)^{A'} = L'e^{-2A't} = L'e^{-t} e^{+imt},$$

$$2A' = +im, \quad f(t) \approx L' \left( \frac{1 - \tanh t}{2} \right)^{A'} = L'e^{-2A't} = L'e^{-imt}.$$

При больших отрицательных значениях временной координаты  $t \rightarrow -\infty$  имеем

$$f = (1-y)^{B'} \frac{\Gamma(c')\Gamma(c'-a'-b')}{\Gamma(c'-a')\Gamma(c'-b')} + \frac{\Gamma(c')\Gamma(-c'+a'+b')}{\Gamma(a')\Gamma(b')} (1-y)^{1/2-B'}.$$

Соответственно имеем две возможности:

$$t \rightarrow -\infty, \quad 1-y \rightarrow 0, \quad B' = \frac{1}{2} + \frac{im}{2},$$

$$f = (1-y)^{1/2+im/2} \frac{\Gamma(c')\Gamma(c'-a'-b')}{\Gamma(c'-a')\Gamma(c'-b')} + \frac{\Gamma(c')\Gamma(-c'+a'+b')}{\Gamma(a')\Gamma(b')} (1-y)^{-im/2};$$

$$t \rightarrow -\infty, \quad 1-y \rightarrow 0, \quad B' = -\frac{im}{2},$$

$$f = (1-y)^{-im/2} \frac{\Gamma(c')\Gamma(c'-a'-b')}{\Gamma(c'-a')\Gamma(c'-b')} + \frac{\Gamma(c')\Gamma(-c'+a'+b')}{\Gamma(a')\Gamma(b')} (1-y)^{1/2+im/2}.$$

При оценке вкладов членов в этих асимптотических разложениях следует учитывать соотношения

$$(1-y)^{1/2+im/2} = e^{(1+im)t} = e^{(1/2)\ln(1-y)} [\cos(-m/2)\ln(1-y) + i\sin(m/2)\ln(1-y)] \rightarrow 0,$$

$$(1-y)^{-im/2} = e^{imt} = \left( e^{\ln(1-y)} \right)^{-m/2} = \cos(-m/2)\ln(1-y) + i\sin(m/2)\ln(1-y).$$

Теперь воспользуемся первым уравнением системы (7) и, выбрав явный вид функции  $g(t)$ , вычислим явный вид соответствующей функции  $f(t)$ :

$$f(t) = -\frac{(-i)}{2\lambda} \frac{L}{\sqrt{y(1-y)}} y^A (1-y)^B \left[ 2A(1-y)F - 2ByF + 2y(1-y) \frac{d}{dy} F + imF \right]. \quad (14)$$

Убедимся, что среди построенных выше решений существуют пары  $f(y)$ ,  $g(y)$ , удовлетворяющие дифференциальному соотношению (14).

*Первая пара:*

$$\begin{aligned} g(y) &= Ly^A (1-y)^B F(a, b, c, y), \\ A &= \frac{1+im}{2}, \quad B = \frac{im}{2}, \quad c = 2A + \frac{1}{2} = im + \frac{3}{2}, \\ a &= A + B - \Lambda = im + \frac{1}{2} - \Lambda, \quad b = A + B + \Lambda = im + \frac{1}{2} + \Lambda; \\ f(y) &= L'y^{A'} (1-y)^{B'} F(a', b', c', y), \\ A' &= \frac{im}{2} = A - \frac{1}{2}, \quad B' = \frac{1+im}{2} = B + \frac{1}{2}, \quad c' = 2A' + \frac{1}{2} = im + \frac{1}{2} = c - 1, \\ a' &= A' + B' - \Lambda = im + \frac{1}{2} - \Lambda = a, \quad b' = A' + B' + \Lambda = im + \frac{1}{2} + \Lambda = b. \end{aligned}$$

Уравнение (14) преобразуется для этой пары функций в следующее:

$$f(t) = \frac{i}{\lambda} L y^{A'} (1-y)^{B'} \left[ (c-1)F + y \frac{d}{dy} F \right].$$

Левую часть заменим согласно

$$f(y) = L'y^{A'} (1-y)^{B'} F(a', b', c', y) = L'y^{A'} (1-y)^{B'} F(a, b, c-1, y),$$

в результате приходим к соотношению

$$L'F(a, b, c-1, y) = \frac{i}{\lambda} L \left[ (c-1)F(a, b, c, y) + y \frac{d}{dy} F(a, b, c, y) \right].$$

Отсюда, воспользовавшись известным соотношением для гипергеометрических функций, приходим к линейному соотношению между коэффициентами  $L$ ,  $L'$ :

$$L' = \frac{i}{\lambda} L(c-1).$$

*Вторая пара:*

$$\begin{aligned} g(y) &= L y^A (1-y)^B F(a, b, c, y), \\ A &= -\frac{im}{2} = A' - \frac{1}{2}, \quad B = \frac{1-im}{2} = B' + \frac{1}{2}, \quad c = 2A + \frac{1}{2} = -im + \frac{1}{2} = c' - 1, \\ a &= A + B - \Lambda = -im + \frac{1}{2} - \Lambda = a', \quad b = A + B + \Lambda = -im + \frac{1}{2} + \Lambda = b'; \\ f(y) &= L'y^{A'} (1-y)^{B'} F(a', b', c', y), \\ A' &= \frac{1-im}{2}, \quad B' = -\frac{im}{2}, \quad c' = 2A' + \frac{1}{2} = -im + \frac{3}{2}, \\ a' &= A' + B' - \Lambda = -im + \frac{1}{2} - \Lambda = a, \quad b' = A' + B' + \Lambda = -im + \frac{1}{2} + \Lambda = b. \end{aligned}$$

Выполнив над вторым уравнением системы (7) аналогичные преобразования, приходим к нужному линейному соотношению между коэффициентами  $L$ ,  $L'$ :

$$L = -\frac{i}{2\mu}L'(c' - 1).$$

Таким образом, на основе применения метода разделения переменных построена полная система точных решений уравнения Дирака в нестатических координатах пространства де Ситтера. При разделении переменных использован формализм  $D$ -функций Вигнера. На решениях диагонализуются квадрат и третья проекция полного момента, а также оператор пространственного отражения. Уравнения по радиальной переменной приводят к дискретному спектру постоянной разделения. Исследованы асимптотические свойства решений по радиальной и временной переменным.

Авторы благодарны В. М. Редькову за полезные советы при работе над задачей.

### Литература

1. Dirac P. A. M. // Ann. Math. 1935. Vol. 36. P. 657–669.
2. Goto K. // Progr. Theor. Phys. 1951. Vol. 6. P. 1013–1014.
3. Nachtmann O. // Commun. Math. Phys. 1967. Vol. 6. P. 1–16.
4. Chernikov N. A., Tagirov E. A. // Ann. Inst. Henri Poincaré. 1968. Vol. IX. P. 109–141.
5. Börner G., Dürr H. P. Classical and quantum theory in de Sitter space // Nuovo Cim. A. 1969. Vol. 64. P. 669–713.
6. Riordan F. // Nuovo Cim. B. 1974. Vol. 20. P. 309–325.
7. Lohiya D., Panchapakesan N. J. // J. Phys. A. 1979. Vol. 12. P. 533–539.
8. Otchik V. S. // Class. Quantum Crav. 1985. Vol. 2. P. 539–543.
9. Mishima T., Nakayama A. // Progr. Theor. Phys. 1987. Vol. 77. P. 218–222.
10. Бозуи А. А., Отчик В. С., Редьков В. М. // Вестні АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук. 1986. № 1. С. 58–62.
11. Suzuki H., Takasugi E. // Mod. Phys. Lett. A. 1996. Vol. 11. P. 431.
12. Red'kov V. M., Ovsyuk E. M. // Ricerche di matematica. 2011. Vol. 60, N 1. P. 57–88.
13. Редьков В. М., Овсюк Е. М., Крылов Г. Г. // Вестн. РУДН. Сер.: Математика, информатика, физика. 2012. № 4. С. 153–169.
14. Редьков В. М. Тетрадный формализм, сферическая симметрия и базис Шредингера. Минск, 2011.
15. Варшавович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л., 1975.

O. V. VEKO, K. V. KAZMERCHUK, E. M. OVSIYUK

vekoolga@mail.ru; kristinash2@mail.ru; e.ovsiyuk@mail.ru

### EXACT SOLUTIONS OF THE DIRAC EQUATION IN THE EXPANDING DE SITTER UNIVERSE

#### Summary

On the basis of the method of separation of variables, the complete set of exact solutions of the Dirac equation in the non-static coordinates of the de Sitter space is constructed. In the separation of variables, the formalism of the Wigner  $D$ -functions is used. The square and the third projection of the total angular momentum, as well as the space reflection operators are diagonalized on the solutions. Equations for the radial variable lead to a discrete spectrum of the separation constant. The asymptotic properties of the solutions for radial and time variables are investigated.

УДК 530.122.2

С. Л. ЧЕРКАС<sup>1</sup>, В. Л. КАЛАШНИКОВ<sup>2</sup>

**РЕШЕНИЕ ДИСКРЕТНОГО УРАВНЕНИЯ УИЛЛЕРА–ДЕВИТА  
В ОКРЕСТНОСТИ МАЛЫХ МАСШТАБНЫХ ФАКТОРОВ И КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА  
В ПРОСТРАНСТВЕ ПОСТОЯННОЙ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КРИВИЗНЫ**

(Представлено членом-корреспондентом Л. М. Томильчиком)

<sup>1</sup>НИИ ядерных проблем при БГУ, Минск

<sup>2</sup>Институт фотоники Венского технического университета, Австрия

Поступило 18.11.2013

Уравнение Уиллера–ДеВита [1; 2] является функциональным уравнением, описывающим квантовое пространство-время. Поскольку решение данного уравнения представляет большие трудности, важно исследовать хотя бы асимптотику решений, например, в окрестности малых масштабных факторов. Под масштабным фактором понимается  $a(\mathbf{r}) \equiv \gamma^{1/6}(\mathbf{r})$ , где  $\gamma = \det \gamma_{ij}$ . Метрический тензор  $\gamma_{ij}(\mathbf{r})$  зависит от координат  $\mathbf{r}$ , заданных на трехмерном многообразии. Уравнение Уиллера–ДеВита для гравитации и нескольких скалярных полей в окрестности малых масштабных факторов  $a \sim 0$  имеет вид

$$\left( \frac{12\gamma^{1/6}}{M_p^2} G_{ijkl} \frac{\delta}{\delta\gamma_{ij}(\mathbf{r})} \frac{\delta}{\delta\gamma_{kl}(\mathbf{r})} + \frac{\gamma^{-1/3}}{2} \frac{\delta}{\delta\phi(\mathbf{r})} \frac{\delta}{\delta\phi(\mathbf{r})} \right) \Psi[\gamma, \phi] = 0, \quad (1)$$

где  $\phi(\mathbf{r}) = \{\phi_1(\mathbf{r}), \phi_2(\mathbf{r}), \dots, \phi_N(\mathbf{r})\}$  – набор скалярных полей;  $M_p$  – масса Планка и

$$G_{ijkl} = \frac{1}{2} \gamma^{-1/2} (\gamma_{ik}\gamma_{jl} + \gamma_{il}\gamma_{jk} - \gamma_{ij}\gamma_{kl}).$$

Уравнение (1), решение которого является функционалом  $\Psi[\gamma, \phi]$ , записано в калибровке, соответствующей конформному времени [3]. Поскольку уравнение Уиллера–ДеВита содержит функциональные производные, действующие в одной пространственной точке, в общем случае, чтобы избежать появления бесконечных величин, требуется регуляризация. Кроме того, необходимо выбрать способ упорядочения операторов. Наиболее естественным является выбор упорядочения в виде многомерного Лапласиана. Запишем все имеющиеся переменные в виде одного вектора  $\xi = \{\gamma_{11}, \gamma_{22}, \gamma_{33}, \gamma_{12}, \gamma_{13}, \gamma_{23}, \phi_1, \dots, \phi_N\}$ , тогда уравнение (1) примет вид

$$G^{AB} \frac{\delta}{\delta\xi^A(\mathbf{r})} \frac{\delta}{\delta\xi^B(\mathbf{r})} \Psi[\xi] = 0, \quad (2)$$

где матрица  $G^{AB}$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \tilde{G}_{1111} & \tilde{G}_{1122} & \tilde{G}_{1133} & \tilde{G}_{1112} & \tilde{G}_{1113} & \tilde{G}_{1123} & 0 & 0 \\ \tilde{G}_{2211} & \tilde{G}_{2222} & \tilde{G}_{2233} & \tilde{G}_{2212} & \tilde{G}_{2213} & \tilde{G}_{2223} & 0 & 0 \\ \tilde{G}_{3311} & \tilde{G}_{3322} & \tilde{G}_{3333} & \tilde{G}_{3312} & \tilde{G}_{3313} & \tilde{G}_{3323} & 0 & 0 \\ \tilde{G}_{1211} & \tilde{G}_{1222} & \tilde{G}_{1233} & \tilde{G}_{1212} & \tilde{G}_{1213} & \tilde{G}_{1223} & 0 & 0 \\ \tilde{G}_{1311} & \tilde{G}_{1322} & \tilde{G}_{1333} & \tilde{G}_{1312} & \tilde{G}_{1313} & \tilde{G}_{1323} & 0 & 0 \\ \tilde{G}_{2311} & \tilde{G}_{2322} & \tilde{G}_{2333} & \tilde{G}_{2312} & \tilde{G}_{2313} & \tilde{G}_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma^{-1/3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma^{-1/3} \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$\tilde{G}_{ijkl} = \frac{12\gamma^{1/6}}{M_p^2} G_{ijkl}$ , и уравнение (3) записано для частного случая двух скалярных полей.

Уравнение (2) также как исходное уравнение (1) содержит функциональные производные, действующие в одной пространственной точке, и требует регуляризации. Одним из способов регуляризации уравнения (2) является дискретизация, которую, например, можно сделать с помощью триангуляции [4]. Для нашего случая достаточно выбрать простейшую дискретизацию, т. е. ввести прямоугольную пространственную сетку с размером ячейки  $\ell$ . Можно отождествлять длину дискретизации с длиной Планка, однако это не является обязательным. Если разбить пространство на ячейки объемом  $\Delta x \Delta y \Delta z = \ell^3$  с центрами в точках  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k$ , то функциональную производную нужно заменить на обычную производную по правилу  $\frac{\delta}{\delta \xi^A(r)} \rightarrow \frac{1}{\ell^3} \frac{\partial}{\partial \xi_k^A}$ , где под  $\xi_k$  подразумевается значение вектора  $\xi$  в точке  $\mathbf{r}_k$ :  $\xi_k = \xi(\mathbf{r}_k)$ . В результате уравнение (2) будет иметь одинаковый вид во всех пространственных точках  $\mathbf{r}_k$ , так что его решение представляется в виде произведения решений для каждой пространственной точки

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) = \psi(\xi_1)\psi(\xi_2)\dots\psi(\xi_k).$$

Выбор упорядочения операторов в виде Лапласиана приводит к следующему уравнению:

$$\frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial}{\partial \xi^A} \left( \sqrt{G} G^{AB} \frac{\partial}{\partial \xi^B} \right) \psi(\xi) = 0, \quad (4)$$

где  $G = \det G_{AB} = 1 / \det G^{AB}$ . В уравнении (4), и везде далее, зависимость от пространственного индекса  $k$  опущена. Следует заметить, что для случая чистой гравитации (в отсутствие скалярных полей) уравнение, совпадающее с (4), может быть записано в виде

$$\gamma \hat{\pi}^{ij} \left( \frac{1}{\gamma} \tilde{G}_{ijkl} \hat{\pi}^{kl} \right) \psi(\gamma_{mp}) = 0, \quad (5)$$

где

$$\hat{\pi}^{ij} = \begin{cases} \frac{\partial}{\partial \gamma_{ij}}, & i = j, \\ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \gamma_{ij}}, & i \neq j. \end{cases}$$

Будем искать решение уравнения (4) в виде «плоских волн» [5–7]. Введем следующие переменные  $\tilde{u} = k^{ij} \gamma_{ji}$ ,  $\tilde{v} = k^{ij} \gamma_{jm} k^{mn} \gamma_{nj}$ ,  $\Phi = p^i \phi_i$ , где  $k^{ij}$  – некоторая матрица размерности  $3 \times 3$ ;  $p^i$  – вектор размерности  $N$  (число скалярных полей). Запишем

$$\psi(\gamma_{lm}, \phi_i) = f(\tilde{u}, \tilde{v}, \gamma) \exp(i\Phi). \quad (6)$$

Подставляя выражение (6) в (4) или, для чистой гравитации – в (5), после довольно громоздких вычислений, которые могут быть выполнены с использованием систем компьютерной алгебры (Mathematica, Maple), приходим к следующему уравнению для функции  $f(\tilde{u}, \tilde{v}, \gamma)$ :

$$\begin{aligned} & \frac{6\gamma^{-1/3}}{M_p^2} \left( -3\gamma^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \gamma^2} - \left( 5 + \frac{N}{2} \right) \gamma \frac{\partial f}{\partial \gamma} + 2 \left( \tilde{u}^2 + \left( \frac{7}{3} - \frac{N}{6} \right) \tilde{v} \right) \frac{\partial f}{\partial \tilde{v}} + 4(2\tilde{u}^2 \tilde{v} - \tilde{u}^4 + 8k\tilde{u}\tilde{v}) \frac{\partial^2 f}{\partial \tilde{v}^2} + \right. \\ & \left. \left( \frac{7}{3} - \frac{N}{6} \right) \tilde{u} \frac{\partial f}{\partial \tilde{u}} + (2\tilde{v} - \tilde{u}^2) \frac{\partial^2 f}{\partial \tilde{u}^2} + 4(2\tilde{u}\tilde{v} - \tilde{u}^3 + 6k\gamma) \frac{\partial^2 f}{\partial \tilde{u}\partial \tilde{v}} - 2\tilde{u}\gamma \frac{\partial^2 f}{\partial \tilde{u}\partial \gamma} - 4\tilde{v}\gamma \frac{\partial^2 f}{\partial \tilde{v}\partial \gamma} \right) - \frac{1}{2} p^2 \gamma^{-1/3} f = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $p^2 = (p^1)^2 + (p^2)^2 + \dots + (p^N)^2$ ,  $k = \det k^{ij}$ .

Удобно представить метрический тензор в виде  $\gamma_{ij} = a^2 \tilde{\gamma}_{ij}$ , так что  $\det \tilde{\gamma}_{ij} = 1$ . Матрица  $\tilde{\gamma}_{ij}$  описывает так называемую конформную геометрию [8]. Тогда уравнение (7) может быть переписано в новых переменных  $a = \gamma^{1/6}$ ,  $u = k^{ij} \tilde{\gamma}_{ij} = \tilde{u} \gamma^{-1/3}$ ,  $v = k^{ij} \tilde{\gamma}_{jl} k^{lm} \tilde{\gamma}_{mi} = \tilde{v} \gamma^{-2/3}$ :

$$\frac{1}{2M_p^2} \left( -\frac{\partial^2 f}{\partial a^2} - \frac{(5+N)}{a} \frac{\partial f}{\partial a} + \frac{8}{a^2} \left( 5u \frac{\partial f}{\partial u} + (3v-u^2) \frac{\partial^2 f}{\partial u^2} + (3u^2+11v) \frac{\partial f}{\partial v} + 2(24ku+v^2+6u^2v-3u^4) \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} + 2(18k+7vu-3u^3) \frac{\partial^2 f}{\partial u \partial v} \right) \right) - \frac{1}{2a^2} p^2 f = 0.$$

Решение данного уравнения можно искать методом разделения переменных  $f(a, u, v) = R(a)g(u, v)$ . В частности, если из уравнения

$$5u \frac{\partial g}{\partial u} + (3v-u^2) \frac{\partial^2 g}{\partial u^2} + (3u^2+11v) \frac{\partial g}{\partial v} + 2(24ku+v^2+6u^2v-3u^4) \frac{\partial^2 g}{\partial v^2} + 2(18k+7vu-3u^3) \frac{\partial^2 g}{\partial u \partial v} = -\lambda g \quad (8)$$

найлены некоторые функции  $g(u, v)$  и соответствующие им постоянные  $\lambda$ , то уравнение для функции  $R(a)$  принимает вид

$$-\frac{\partial^2 R}{\partial a^2} - \frac{(5+N)}{a} \frac{\partial R}{\partial a} - \frac{8\lambda + M_p^2 p^2}{a^2} R = 0. \quad (9)$$

Решение уравнения (9) выражается через функции Бесселя.

Таким образом, главной задачей является решение уравнения (8), описывающее квантование конформной геометрии [8], задаваемой матрицей  $\tilde{\gamma}_{ij}$  с детерминантом, равным единице.

Уравнение (8) может быть получено и другим способом.

Рассмотрим гамильтониан

$$H = \frac{1}{2} (\tilde{\gamma}^{ij})' \tilde{\gamma}'_{ij} = \frac{1}{2} \tilde{\gamma}'_{ik} \tilde{\gamma}^{kl} \tilde{\gamma}'_{lj} \tilde{\gamma}^{ji}, \quad (10)$$

где  $\det \tilde{\gamma}_{ij} = 1$  и штрих означает производную по времени. Гамильтониан (10) соответствует свободному движению «частицы» по пятимерной поверхности  $\det \tilde{\gamma}_{ij} = 1$  постоянной отрицательной кривизны.

Рассмотрим сначала простой случай, когда матрица  $\tilde{\gamma}_{ij}$  имеет размерность  $2 \times 2$  и поверхность  $\det \tilde{\gamma}_{ij} = 1$  является двумерной. Приняв некоторую параметризацию  $\tilde{\gamma}_{ij}(\xi^1(t), \xi^2(t))$ , приходим к

$$H = \frac{1}{2} G_{AB}(\tau) \xi^{A'}(\tau) \xi^{B'}(\tau),$$

где  $G_{AB} = Tr \left[ \tilde{\gamma}^{-1} \frac{\partial \tilde{\gamma}}{\partial \xi^A} \tilde{\gamma}^{-1} \frac{\partial \tilde{\gamma}}{\partial \xi^B} \right]$  и штрих означает дифференцирование по времени  $\tau$ .

Обобщенные импульсы имеют вид

$$p_A = \frac{\partial H}{\partial \xi^{A'}} = G_{AB} \xi^{B'}.$$

Перепишывая Гамильтониан в терминах импульсов, находим

$$H = \frac{1}{2} G^{AB}(\tau) p_A(\tau) p_B(\tau).$$

Квантование приводит к уравнению Шредингера

$$\frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial}{\partial \xi^B} \left( \sqrt{G} G^{AB} \frac{\partial}{\partial \xi^A} \Theta \right) = \lambda \Theta.$$

В качестве координат  $\{\xi^1(\tau), \xi^2(\tau)\}$  удобно принять координаты  $\{r(\tau), \varphi(\tau)\}$ , представляя матрицу  $2 \times 2$  с детерминантом, равным единице, в виде произведения трех матриц:

$$\tilde{\gamma}_{ij} = \begin{pmatrix} \cos \varphi / 2 & -\sin \varphi / 2 \\ \sin \varphi / 2 & \cos \varphi / 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \exp r & 0 \\ 0 & \exp(-r) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi / 2 & \sin \varphi / 2 \\ -\sin \varphi / 2 & \cos \varphi / 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi - \varsigma & \sigma \\ \sigma & \xi + \varsigma \end{pmatrix},$$

где  $\varsigma = r \cos \varphi$ ,  $\sigma = r \sin \varphi$ ,  $\xi = r$ .

Таким образом, для матриц  $2 \times 2$  поверхность  $\det \tilde{\gamma}_{ij} = 1$  в координатах  $r, \varphi$  является гиперболоидом  $\xi^2 - \varsigma^2 - \sigma^2 = 1$ . Точнее: координаты  $r, \varphi$  параметризуют одну его полость. Будем искать решение уравнения Шредингера в виде  $\Theta(r, \varphi) = g(k^{ij} \tilde{\gamma}_{ij})$ , в результате чего приходим к уравнению

$$-\frac{1}{2} u^2 g''(u) - u g'(u) = \lambda g(u),$$

где  $u = k^{ij} \tilde{\gamma}_{ij}$ . Решение уравнения записывается как

$$g(u) = u^{-1/2 + i\sqrt{2\lambda - 1/4}}. \quad (11)$$

Если представить матрицу  $k^{ij}$  в виде

$$k = \begin{pmatrix} \cos \theta / 2 & -\sin \theta / 2 \\ \sin \theta / 2 & \cos \theta / 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta / 2 & \sin \theta / 2 \\ -\sin \theta / 2 & \cos \theta / 2 \end{pmatrix},$$

то

$$u = k^{ij} \tilde{\gamma}_{ij} = \xi - n_1 \varsigma - n_2 \sigma,$$

где  $n_1 = \cos \theta$ ,  $n_2 = \sin \theta$  и, таким образом, (11) в точности соответствует плоской волне [5–7] на гиперболоиде в  $2 + 1$  пространстве Минковского.

Для случая  $3 \times 3$  будем искать решение в виде  $\Theta(\xi^1, \xi^2, \xi^3, \xi^4, \xi^5) = g(u, v)$ , где  $u = k^{ij} \tilde{\gamma}_{ij}$ ,  $v = k^{ij} \tilde{\gamma}_{jl} k^{lm} \tilde{\gamma}_{mi}$ ,  $k^{ij}$  – некоторый тензор. После громоздких вычислений мы снова приходим к уравнению (8). Поскольку имеется пять независимых координат, волновая функция  $\Theta$  должна зависеть от собственного значения  $\lambda$  и еще четырех параметров, так что на тензор  $k^{ij}$  по крайней мере можно наложить два дополнительных условия. Заметим, что, когда  $k = \det k^{ij} = 0$ , уравнение (8) становится однородным относительно  $v$  и  $u^2$ . Решение уравнения (8) при  $k = 0$  можно искать в виде

$$g(u, v) = (u^2 - v)^{i\alpha/2 - 3/4} s(u^2 / v). \quad (12)$$

Подставляя (12) в (8), получаем уравнение для функции  $s(z)$

$$3(z-1)(2(z-2)(z-1)zs''(z) + (z(4z-7)+2)s'(z)) - \left( \lambda - \frac{\alpha^2}{2} - \frac{9}{8} \right) s(z) = 0,$$

общее решение которого выражается через гипергеометрическую функцию

$$s(z) = \frac{c_1}{\sqrt{2 - \frac{z}{z}}} {}_2F_1 \left( \frac{1}{12} \left( 9 - 2\sqrt{3} i \sqrt{2\lambda - 3 - \alpha^2} \right), \frac{1}{12} \left( 2\sqrt{3} i \sqrt{2\lambda - 3 - \alpha^2} + 9 \right); \frac{3}{2}; \frac{z}{2(z-1)} \right) + \quad (13)$$

$$c_2 {}_2F_1 \left( \frac{1}{12} \left( 3 - 2\sqrt{3} i \sqrt{2\lambda - 3 - \alpha^2} \right), \frac{1}{12} \left( 2\sqrt{3} i \sqrt{2\lambda - 3 - \alpha^2} + 3 \right); \frac{1}{2}; \frac{z}{2(z-1)} \right).$$

Таким образом, волновая функция  $\Theta$  зависит от параметров  $\alpha, \lambda$  и еще трех параметров, содержащихся в тензоре  $k^{ij}$ , на который кроме условия  $k = 0$  должны быть наложены еще два условия.

Мы не обсуждаем вопрос о нормировке волновой функции. Для квантования на гиперболоиде подробное рассмотрение содержится в [9]. Здесь же заметим, что для того чтобы волновая функция была нормируемой, необходимо, чтобы подкоренное выражение  $2\lambda - 3 - \alpha^2$  в уравнении (13) было положительным. Минимально возможное собственное значение  $\lambda = 3/2$  достигается при  $\alpha = 0$ .

В данной работе мы решили методом разделения переменных дискретное уравнение Уиллера–ДеВита в окрестности малых масштабных факторов. Показано, что константа разделения переменных  $\lambda$  не может быть сколь угодно малой. Минимально возможное значение  $\lambda$  возникает из-за квантования на поверхности постоянной отрицательной кривизны.

Это означает, что в ранней Вселенной из-за флуктуаций конформной геометрии существовала плотность энергии  $\rho = \frac{8}{M_p^2 \ell^6 a^6} \lambda \approx \frac{12M_p^4}{a^6}$ , если считать длину дискретизации  $\ell$  порядка обратной массы Планка.

Подчеркнем, что речь идет о времени, когда поля еще не начали осциллировать и общеизвестная вакуумная энергия, соответствующая нулевым колебаниям полевых осцилляторов, еще не возникла.

Авторы выражают благодарность В. М. Редькову за обсуждение.

## Литература

1. *Wheeler J. A.* // Battelle Rencontres / eds. C. DeWitt, J. A. Wheeler. New York, 1968.
2. *DeWitt B. S.* // Phys. Rev. 1967. Vol. 160. P. 1113.
3. *Cherkas S. L., Kalashnikov V. L.* // Gen. Rel. Grav. 2012. Vol. 44. P. 3081.
4. *Humber H. W.* // Gen. Rel. Grav. 2009. Vol. 41. P. 817.
5. *Гельфанд И. М., Граев М. И., Виленкин Н. Я.* Интегральная геометрия и связанные с ней вопросы теории представлений. М., 1962.
6. *Шаниро И. С.* // ДАН СССР. 1956. Т. 106. С. 647.
7. *Ovsiyuk E. M., Tokarevskaya N. G., Red'kov V. M.* // Nonlin. Phenomena Complex Syst. 2009. Vol. 12. P. 1.
8. *York J. W. Jr.* // Phys. Rev. Lett. 1971. Vol. 26. P. 1656.
9. *Отчик В. С., Редьков В. М.* Квантовомеханическая задача Кеплера в пространствах постоянной кривизны. Препринт № 298 Института физики АН БССР. Минск, 1983.

*S. L. CHERKAS, V. L. KALASHNIKOV*

cherkas@inp.bsui.by

## SOLUTION OF THE DISCRETE WHEELER–DEWITT EQUATION IN THE VICINITY OF SMALL SCALE FACTORS AND QUANTUM MECHANICS IN THE SPACE OF NEGATIVE CONSTANT CURVATURE

### Summary

The asymptotic of the solution of the discrete Wheeler-DeWitt equation is found in the vicinity of small scale factors. It is shown that this problem is equivalent to the solution of the stationary Schrödinger equation in the (super-) space of negative constant curvature. The minimum positive eigenvalue, with which a continuous spectrum begins, is found.

УДК 535.016

Н. Д. СТРЕКАЛЬ

**РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ФОРМИРОВАНИИ СПЕКТРОВ ВТОРИЧНОГО СВЕЧЕНИЯ ХРОМОФОРОВ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ С ПЛАЗМОННЫМИ СВОЙСТВАМИ***(Представлено членом-корреспондентом С. В. Гапоненко)**Гродненский государственный университет им. Янки Купалы**Поступило 10.02.2014*

**Введение.** Со времен изобретения конфокального микроскопа Марвином Минским в 1961 г. [1] прогресс в технике анализа биологических тканей вышел на новый уровень. Современные конфокальные микроскопы отличаются от оптических микроскопов не только более высокой контрастностью, но и возможностью сопряжения со спектрометром такого спектрального разрешения, которое позволяет картировать сигнал флуоресценции и комбинационного рассеяния (КР) света, т. е. получать спектрохимические изображения материала с высокой скоростью сканирования и при вариации длины волны лазерного возбуждения.

Прогресс, достигнутый в области нанофотоники, позволяет использовать в качестве флуоресцентных меток флуоресцирующие полупроводниковые наночастицы [2], а в качестве контрастирующих красителей – металлические наночастицы [3]. Оба типа наночастиц благодаря своим уникальным оптическим свойствам [4] обеспечивают ряд новых преимуществ в биоанализе, таких как, например, мультиплексный и многофотонный анализ при использовании единственного источника возбуждения.

Устройства, разрабатываемые в наноплазмонике, широко используются в химическом и биологическом анализе [5]. Это связано с тем, что явление усиления электромагнитного поля на интерфейсе благородный металл–диэлектрик является ответственным за некоторые эффекты. К таким явлениям относятся гигантское комбинационное рассеяние света, генерация второй гармоники, флуоресценция и т. д. [6]. Выделяют три основных типа наноплазмонных структур: плазмонные кристаллы [7], резонансные плазмонные частицы [8] и плазмонные пленки [9]. Плазмонные пленки представляют собой тонкие (по сравнению с длиной волны света) нанотекстурированные, квазипериодические пленки металлов, в которых под действием света могут быть возбуждены как поверхностные, так и локализованные плазмоны (ЛП). Этим свойством они отличаются от плазмонных кристаллов, представляющих собой периодические решетки на поверхности металла, на которых при специальных условиях могут быть возбуждены поверхностные плазмоны, и от плазмонных резонансных частиц, представляющих собой коллоидные наночастицы металлов, в которых могут резонансно возбуждаться локализованные плазмоны.

Корреляции между размерами и активностью, например, в усилении поля падающего света малыми металлическими частицами основываются на эмпирически полученных зависимостях [10]. Когда речь идет о влиянии размеров на свойства металлических частиц, то в первую очередь это касается не внутренних квантовых характеристик, обусловленных индивидуальными носителями заряда, а в большей мере тех характеристик, которые обусловлены коллективными возбуждениями и откликом проводящей частицы как целого. Такими характеристиками являются микроскопические сечения рассеяния и поглощения света [4].

Действительно, сечение экстинкции  $C_{\text{ext}}$  металлических наночастиц является суммой сечений поглощения  $C_{\text{abs}}$  и рассеяния:

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{scat}} \quad (1)$$

Сечения поглощения и рассеяния выражаются через поляризуемость  $\alpha$  металлической частицы [3]:

$$C_{\text{abs}} = k_1 \text{Im}(\alpha), \quad (2)$$

$$C_{\text{scat}} = \frac{k_1^4}{6\pi} |\alpha|^2. \quad (3)$$

Поскольку поляризуемость сферы прямо пропорциональна ее объему, очевидно, что сечение поглощения света увеличивается с увеличением радиуса  $r$  частиц по закону  $C_{\text{abs}} \approx r^3$ , а сечение рассеяния –  $C_{\text{scat}} \approx r^6$ . Для больших по размерам частиц преобладающим откликом на воздействие света является рассеяние, для малых же частиц характерно более эффективное поглощение излучения [4].

Цель работы – показать, как распределение «ролей» между большими и малыми металлическими наночастицами с плазмонными свойствами проявляется в селективных свойствах к усилению того или иного вида вторичного свечения хромофоров. Ранее этот эффект был продемонстрирован нами на примере плазмонных пленок золота [11; 12], а в этой работе – на примере плазмонных пленок серебра и плазмонных кристаллов золота.

**Материалы и методика эксперимента.** Плазмонные пленки серебра были получены методом напыления металла в вакууме на диэлектрические подложки в вакуумном посту ВУП-5. При напылении в рабочей камере ВУП-5 поддерживалось давление  $10^{-5}$  Торр и менее. Использовались тонкие подложки из слюды (мусковит) размером  $12 \times 24$  мм<sup>2</sup>.

Аналогичным образом производилось напыление золота на фасетированную поверхность коллоидного кристалла для формирования плазмонного кристалла. Двумерные коллоидные кристаллы, состоящие из упорядоченных наносфер (250–530 нм в диаметре), были получены в ОАО ЦНИИТИ «Техномаш» (Москва) кристаллизацией монодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$  из суспензии на стеклянную подложку.

Для возбуждения флуоресценции и гигантского резонансного комбинационного рассеяния (ГРКР) света использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны 632,8 нм мощностью 10 мВт и аргоновый лазер с длиной волны 488 нм мощностью 10 мВт. При этом регистрация спектров осуществлялась на спектрометре ДФС-52 (ЛОМО, Россия). Изображения поверхности плазмонного кристалла были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа S-806 (Hitachi, Япония, ускоряющее напряжение 20 кВ, увеличение до 100000, разрешение до 4 нм).

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 и рис. 2 приведены изображения поверхности плазмонной пленки серебра (рис. 1) и плазмонного кристалла золота (рис. 2), а также спектры вторичного свечения хромофоров, осажденных на поверхности этих плазмонных образцов. Выбор хромофоров и длины волны возбуждения осуществлялся исходя из условий резонанса. Так эозин и плазмонные пленки серебра поглощают свет в сине-зеленой, а митоксантрон и плазмонные кристаллы золота – в красно-оранжевой области спектра. Поэтому в первом случае нами была выбрана линия аргонового лазера на 488 нм, а во втором – гелий-неонового лазера на 633 нм в качестве возбуждения. В отсутствие подложек с плазмонными свойствами такой подход в выборе резонансного возбуждения обеспечивает регистрацию резонансного комбинационного рассеяния (РКР), одним из недостатков которого является наличие в спектре РКР значительного флуоресцентного фона, затрудняющего идентификацию и отнесение колебательных полос хромофора.

С применением подложек серебра и золота, обладающих выраженными плазмонными свойствами, обеспечивается возможность селективно регистрировать качественно разные сигналы анализируемых адсорбированных хромо-

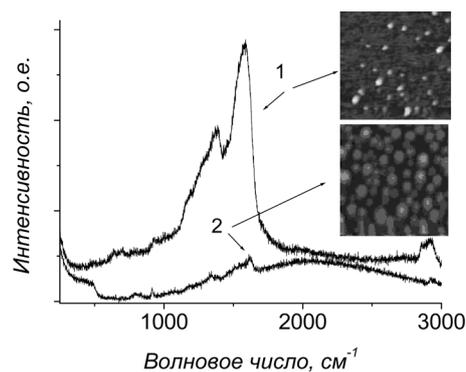


Рис. 1. Полученные с помощью АСМ изображения поверхности ( $1000 \times 1000$  нм<sup>2</sup>) плазмонных пленок серебра со среднестатистическими диаметрами частиц серебра 40 нм (1) и 105 нм (2) и спектры вторичного свечения эозина, осажденного на поверхности плазмонных пленок с меньшими (1) и большими (2) размерами зерен серебра;  $\lambda_{\text{ex}} = 488$  нм

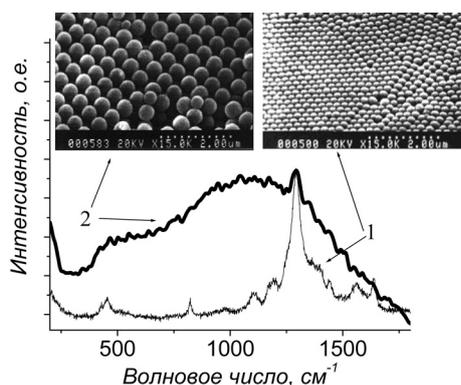


Рис. 2. Полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа изображения поверхности плазмонного кристалла с диаметрами коллоидов 270 нм (1) и 530 нм (2) и спектры вторичного свечения митохондриона, осажденного на поверхность плазмонного кристалла с меньшими (1) и большими (2) размерами глобул;  $\lambda_{ex} = 633$  нм

частиц серебра и золота между собой очевидно связано с различием в величинах поляризуемости серебра и золота, а также поляризуемости сферических наночастиц и сферических наночастиц [13].

Важно отметить, спектры, приведенные на рис. 1 и 2, соответствуют вторичному свечению молекул, адсорбированных непосредственно на поверхность плазмонного образца. В связи с этим отсутствие флуоресцентного фона (рис. 1, спектр 1 и рис. 2, спектр 1) не может быть связано с эффектом тушения флуоресценции, поскольку наоборот проявление исключительно флуоресцентного сигнала (рис. 1, спектр 2 и рис. 2, спектр 2) имеет место при одинаковых условиях сорбции (I), одинаковых резонансных условиях возбуждения (II). И, наконец (III), разделение вкладов усиленной флуоресценции и ГРКР не может быть обусловлено конкуренцией процессов усиления и тушения, поскольку и флуоресценция, и ГРКР наблюдаются на рис. 1 и 2 для одних и тех же пар потенциального акцептора (плазмонная подложка) и донора (адсорбированный хромофор). Различаются только размеры зерен металла, как в случае плазмонных пленок серебра (рис. 1), так и в случае плазмонных кристаллов золота (рис. 2). Проявление выявленных корреляций распространяется также на флуоресцирующие наночастицы CdSe/ZnS, коллоидные пленки золота и другие системы [14; 15]. Механизмам селективного увеличения сечений КР или флуоресценции в резонансных условиях, представленных в этой работе, будет посвящена отдельная работа, основанная на вариации параметра спектральной отстройки между частотой 0–0 перехода в хромофоре и частотой максимума полосы резонансного возбуждения ЛПП.

Таким образом, зависимость свойств плазмонных систем к усилению поля падающей волны проявляется в селективном усилении разных видов вторичного свечения адсорбированных на их поверхности хромофоров – ГРКР или флуоресценции, что обусловлено различным вкладом сечений рассеяния и поглощения света в сечение экстинкции образцов. Данный размерный эффект можно отнести к разряду классического размерного эффекта, поскольку он обусловлен зависимостью от размеров макроскопических параметров, таких как сечение экстинкции и коэффициент поглощения света плазмонных образцов. Практическое применение полученной корреляции между размерами частиц благородных металлов и формой спектра адсорбированного аналита видится в возможности тюнинга морфологии и, следовательно, оптических свойств плазмонной подложки исключительно для использования вместо предметного и/или покровного стекла в конфокальной флуоресцентной или КР микроскопии для увеличения контрастности регистрируемых изображений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках государственных программ «Конвергенция», «Электроника», «Химфармсинтез»

и «Нанотех». Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории нанооптики Института физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (зав. лабораторией С. В. Гапоненко) и сотрудникам кафедры общей физики ГрГУ (руководитель научной школы С. А. Маскевич) за многолетнее плодотворное сотрудничество. Образцы плазмонных кристаллов были любезно предоставлены М. И. Самойловичем. Атомно-силовой микроскоп (АСМ) Nanotechnology P4-SPM AFM/STM был использован для анализа размеров частиц на поверхности плазмонных пленок И. Ф. Свекло.

### Литература

1. Патент US 3013467.
2. *Chan W. C. W., Nie S.* // *Science*. 1998. Vol. 281. P. 2016–2018.
3. *Sokolov K. et al.* // *Technology in Cancer Research & Treatment*. 2003. Vol. 2, N 6. P. 491–504.
4. *Gaponenko S. V.* *Introduction to Nanophonics*. New York, 2010.
5. *Boisde G., Harmer A.* *Chemical and Biochemical Sensing with Optical Fibers and Waveguides*. Boston, 1996. – 65 p.
6. *Ponath H.-E.* *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*. Amsterdam, 1991. – 654 p.
7. *Stewart M. E. et al.* // *PNAS*. 2006. Vol. 103. P. 17143–17148.
8. *Shultz D. A.* // *Curr. Opin. Biotechnol.* 2003. Vol. 14. P. 13–22.
9. *Strekal N. D., Kulakovich O. S., Askirka V. F. et al.* // *Plasmonics*. 2008. Vol. 4. P. 1–7.
10. *Emory S. R., Haskins W. E., Nie S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120. P. 8009–8010.
11. *Strekal N. D., Oskirko V. F., Maskevich A. A. et al.* // *Optics and spectroscopy*. 2000. Vol. 89, N 6. P. 872–875.
12. *Strekal N., Maskevich A., Maskevich S. et al.* // *Biospectroscopy/Biopolymers*. 2000. Vol. 57. P. 325–328.
13. *Ponyavina A. N., Kachan S. M., Silvanovich N. I.* // *J. of Optical Society of America B*. 2004. Vol. 21. P. 1866–1875.
14. *Kulakovich O., Strekal N., Yaroshevich A. et al.* // *Nano Letters*. 2002. Vol. 2, N 12. P. 1449–1452.
15. *Ianoul A., Strekal N., Maskevich S.* // *J. of nanoscience and nanotechnology*. 2006. Vol. 6. P. 1–5.

*N. D. STREKAL*

nat@grsu.by

#### **DIMENSIONAL EFFECT IN THE FORMATION OF SECONDARY CHROMOPHORE FLUORESCENCE SPECTRA NEAR THE SURFACE WITH PLASMONIC PROPERTIES**

#### **Summary**

The selectivity of plasmonic substrates – plasmonic silver films and plasmonic gold crystals – is developed as selective enhancement of different secondary emission types (Raman or fluorescence) with the use of the same chromophores, excitation conditions, but different sizes of metallic grains at the plasmonic substrate surface. It is conditioned by a different contribution of absorption and scattering cross sections to the extinction cross section for small and large nanoparticles.

## ХИМИЯ

УДК 541.18:546.57:547.796.1

М. Н. НИЧИК, А. С. МОЖЕЙКО, Вит. Э. МАТУЛИС,  
академик А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, академик О. А. ИВАШКЕВИЧ

**5-МЕРКАПТОТЕТРАЗОЛ-1-ИЛ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – СТАБИЛИЗАТОР  
НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск

Поступило 17.03.2014

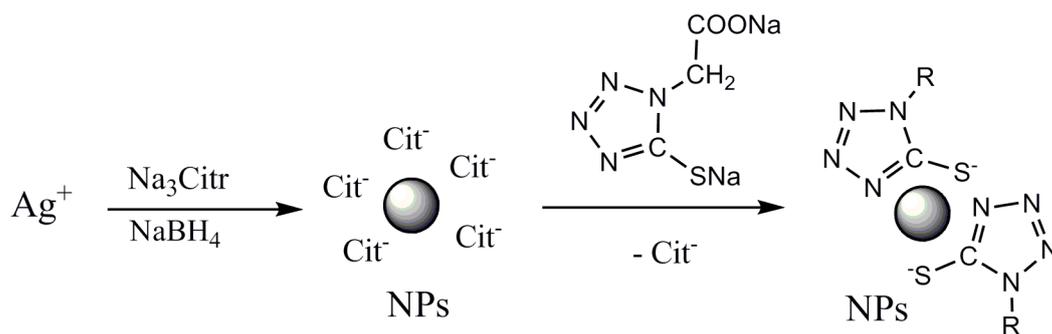
**Введение.** В настоящее время синтетическая химия и физико-химия наносистем – одно из наиболее динамично развивающихся направлений современной науки. Значимое место среди объектов нанохимии занимают ультрадисперсные металлы, прежде всего, химически наиболее стабильные благородные металлы и наноструктуры на их основе, что обусловлено их необычными оптическими, фотофизическими, каталитическими и другими свойствами [1]. Свойства наноразмерных систем во многом определяются природой применяемых при их получении стабилизирующих агентов [2]. В последнее время в качестве эффективных стабилизаторов наночастиц используются азолсодержащие соединения [3; 4], в том числе производные тетразола [5; 6].

В продолжение работы [7], в которой нами исследовано стабилизирующее действие 1-замещенных-5-тиотетразолов при получении наночастиц благородных металлов, в настоящей работе мы предлагаем новый стабилизатор – 5-меркапсотетразол-1-ил уксусную кислоту (МТУК) и простой способ получения стабильных в водных растворах частиц серебра, палладия и золота с высокой концентрацией металла.

**Материалы и методы исследования.** Использовалась динатриевая соль МТУК компании Sigma-Aldrich. Размер и состав дисперсной фазы полученных золь определяли методами оптической и ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и термогравиметрического анализа. Оптические спектры золь металлов в области видимого и УФ-излучения записывали на двулучевом спектрофотометре Specord M40 UV-VIS в диапазоне длин волн 300–900 нм, используя кварцевую кювету 10 мм. Размеры и форму частиц золь определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе LEO-906E при рабочем напряжении 100 кВ. Для приготовления образцов золь наносили на медные сетки, покрытые формваровой пленкой, с последующим высушиванием на воздухе. ИК фурье-спектры записывали на спектрофотометре ИК Thermo AVATAR-300 фирмы Nicolet в интервале частот 4000–400 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили высушиванием при 20 °С на воздухе. Термогравиметрические исследования проводили на термическом анализаторе STA 449 фирмы Netzsch в атмосфере азота. Навески образцов нагревали в тиглях из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале температур 30–600 °С при скорости нагрева 5 град/мин. Для выделения дисперсной фазы золь оставляли на воздухе в затемненном месте до испарения растворителя.

**Результаты и их обсуждение.** Предлагаемый синтез наночастиц серебра и золота, стабилизированных МТУК в водном растворе, представляет собой модификацию синтеза наночастиц благородных металлов, разработанного Туркевичем [8]. Соль металла растворяли в деионизированной или дважды дистиллированной воде, затем при нагревании приливали 1 %-ный раствор цитрата натрия, а через 30 с добавляли охлажденный раствор, состоящий из цитрата натрия и борогидрида натрия, после чего нагрев убирала. По достижении раствором комнатной температуры в него вносили соль 5-меркапсотетразол-1-ил уксусной кислоты и продолжали переме-

шивание. Для выделения частиц из раствора и удаления побочных продуктов реакции применяли фильтры VIVASPIN 20 с размером пор 10000 MWCO. Отфильтрованные частицы промывали деионизированной водой и вновь диспергировали в воде ( $\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).



Для получения наночастиц палладия свежеприготовленный раствор борогидрида натрия (1 мл, 0,16 М) приливали при постоянном перемешивании к раствору, состоящему из соли 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты (0,01 ммоль) и  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,0024 г, 0,01 ммоль) в 1М соляной кислоте ( $\sim 1$  мл). По истечении двух часов реакционную смесь концентрировали, частицы промывали этанолом и диспергировали в воде ( $\sim 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ).

Частицы, стабилизированные 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислотой, хорошо диспергируются в воде и стабильны в растворах. Высококонцентрированные золи палладия сохраняют стабильность в водной фазе более 5 месяцев, а золи серебра теряют стабильность после недельного хранения при комнатной температуре. Установлено, что в результате восстановления  $\text{PdCl}_4^{2-}$  борогидридом натрия формируются частицы, размеры которых составляют 2–8 нм, размеры частиц серебра – 7–15 нм, для золота – 5–15 нм (рис. 1). Полученный золь серебра желтого цвета характеризуется спектром поглощения с максимум при 405 нм, для золя золота максимум в спектре поглощения находится в области 520–525 нм. У золя палладия бесструктурный спектр поглощения (рис. 2). Сравнительный анализ ИК фурье-спектров дисперсной фазы золь и свободного лиганда в совокупности с литературными данными по ИК спектроскопии 5-меркаптотетразолов [9] подтверждает присутствие 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты на поверхности наночастиц.

Для оценки способов адсорбции МТУК по отношению к поверхности наночастиц серебра было применено квантовохимическое моделирование с использованием теории функционала электронной плотности в градиентно-скорректированном приближении РВЕ [10]. Расчеты проведены с использованием программы Quantum-Espresso [11]. Волновая функция валентных электронов представлена в виде суперпозиции плоских волн с ограничением по энергии в 30 Ридбергов, атомные остовы описаны ультрамягкими псевдопотенциалами [12]. Ван-дер-ваальсовое взаимодействие учитывалось на полуэмпирическом уровне [13]. В данных условиях длина грани элементарной ячейки серебра  $a$  составляет 4,155 Å, что очень близко к экспериментальному значению 4,101 Å.

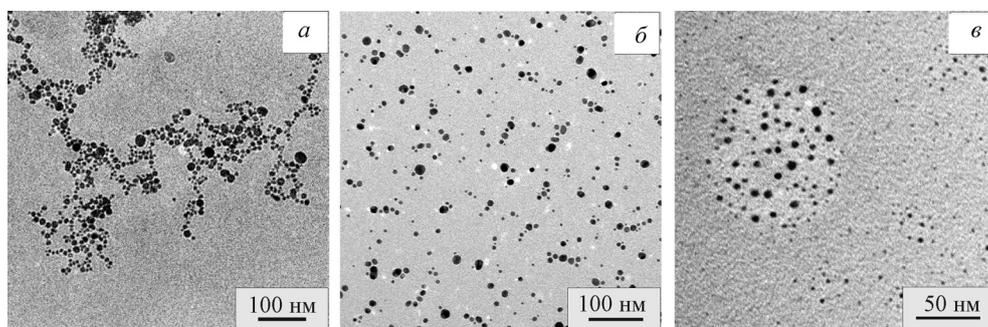


Рис. 1. Микрофотографии частиц серебра (а), золота (б) и палладия (в), стабилизированных 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислотой

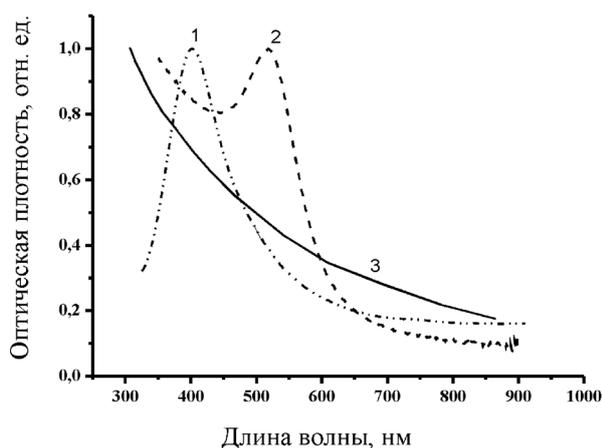
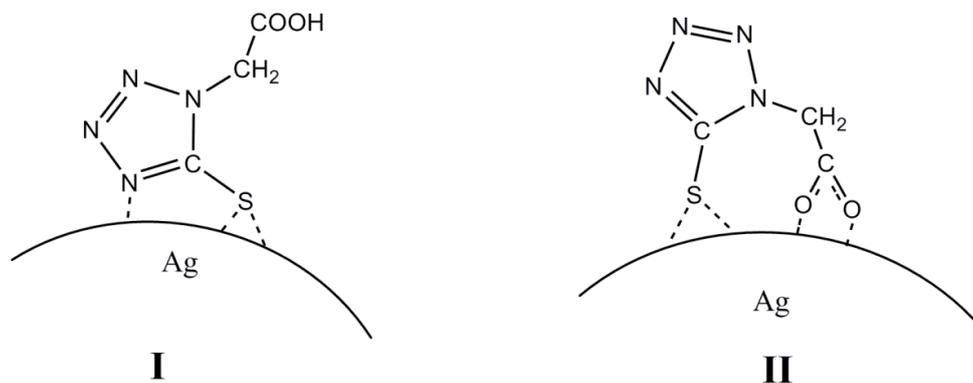


Рис. 2. Спектры поглощения золь серебра (1), золота (2) и палладия (3)

нижнего слоя зафиксирована с параметрами объемного серебра. Два верхних слоя подвергались оптимизации. Расстояние между пластинами составляло 20 Å. Набор  $k$ -точек каждой поверхности брался, исходя из набора  $(12 \times 12 \times 12)$  по Монкхорсту–Паку для объемного серебра. При моделировании адсорбции с целью минимизации латерального взаимодействия между соседними молекулами адсорбата бралась суперячейка поверхности  $(2 \times 2)$ .

Расчеты проведены с учетом полной и частичной диссоциации 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты в нейтральных растворах. Положительный заряд на поверхности частицы серебра полностью скомпенсирован зарядом аниона 5-меркаптотетразолия. Как показали расчеты для грани (111), в случае частичной диссоциации МТУК наиболее устойчивой является структура I, когда адсорбция лиганда осуществляется через атом серы и атом азота N(4) (см. схему координации). Расчет возможной адсорбции МТУК на поверхности Ag (111) показал, что в этом случае атом азота координируется с одним атомом серебра поверхности, а атом серы находится в мостиковом положении над двумя атомами Ag.

При полной диссоциации МТУК наиболее устойчивой является структура II (см. схему координации), при этом адсорбция МТУК идет с участием как атома серы, так и обоих атомов карбоксильной группы.



Значения полных энергий для некоторых структур, соответствующих адсорбции 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты на поверхности серебра

Структура	Полная энергия, Ry
I	-3738,8575694741
III	-3738,8046763908
IV	-3738,6710520276

Расчет возможной координации МТУК на поверхности серебра (111) только по карбоксильной группе показал, что в данном случае либо реализуется относительно устойчивая структура III, полная энергия которой выше энергии структуры I (таблица), либо оптимизация геометрии приводит к образованию структуры I. Проведенное моделирование для грани серебра (100) показало, что при адсорбции молекулы МТУК происходит трансформация данной поверхности. При этом трансформированная геометрия поверхности близка

к структуре грани (111) и, соответственно, структура адсорбата близка к структуре I. Значение полной энергии для наиболее выгодной структуры IV, соответствующей адсорбции МТУК на Ag (100), тем не менее, значительно выше, чем в случае поверхности на Ag (111) (таблица). На основании проведенных расчетов можно заключить, что адсорбция 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты на поверхности наночастиц серебра приводит к их реструктуризации и изменению формы таким образом, что в результате поверхность наночастиц состоит исключительно из граней (111), что, по-видимому, и является одной из причин повышенной антибактериальной активности наночастиц серебра, синтезированных приведенным методом.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами эксперимента, поскольку именно свободная карбоксильная группа обеспечивает хорошее диспергирование наночастиц металлов в воде. Результаты термогравиметрического анализа, представленные на рис. 3, свидетельствуют об одностадийном разложении стабилизирующей оболочки. При этом термическое разложение свободного лиганда протекает при 260 °С, в то время как в связанном состоянии он разлагается при ~230–290 °С. На основании представленных данных можно судить о разных процессах, имеющих место при термической обработке как стабилизированных частиц, так и самого стабилизатора. Термообработка наночастиц благородных металлов при относительно невысоких температурах приводит к удалению стабилизатора с поверхности частицы, при этом происходит ее сульфидирование [15]. Так, соотношение Ag : S в наночастицах до термической обработки составляло ~1 : 0,16. После проведения термообработки при 600 °С соотношение Ag : S составило ~1 : 0,09. Для наночастиц золота и палладия соотношение металл : сера до и после термической обработки оставалось неизменным. При этом поверхность осадка становится более пористой, что свидетельствует об удалении стабилизирующей оболочки с поверхности частиц (рис. 4).

**Заключение.** Таким образом, предложен новый стабилизатор и простой способ получения стабильных в водной фазе высококонцентрированных зольей серебра, палладия и золота. В качестве стабилизатора наночастиц применена динатриевая соль 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты. В ходе синтеза происходит формирование кристаллических, близких к сферическим наночастиц серебра, золота и палладия, размеры которых не превышают 8 нм в случае палладия, и 17 нм для серебра и золота. На основании квантовохимических расчетов установлено, что наиболее устойчивой является структура, при которой координация лиганда на поверхность частицы металла осуществляется при одновременном участии атомов серы и атома N4 тетразольного цикла.

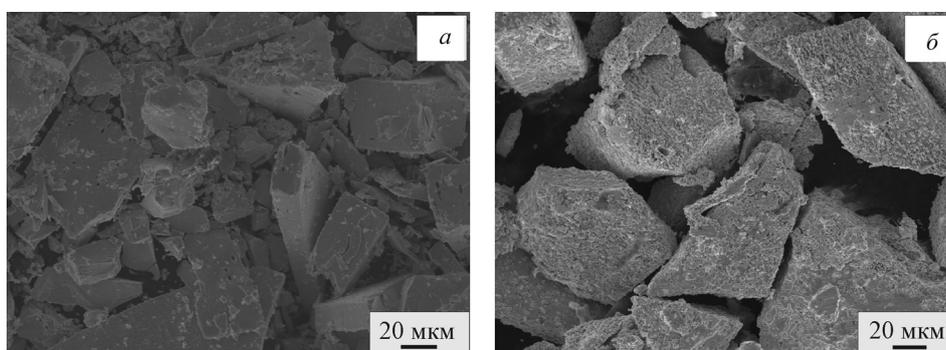


Рис. 4. Вид частиц осадка золота, стабилизированных 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислотой до (а) и после (б) термической обработки, по данным сканирующей электронной микроскопии

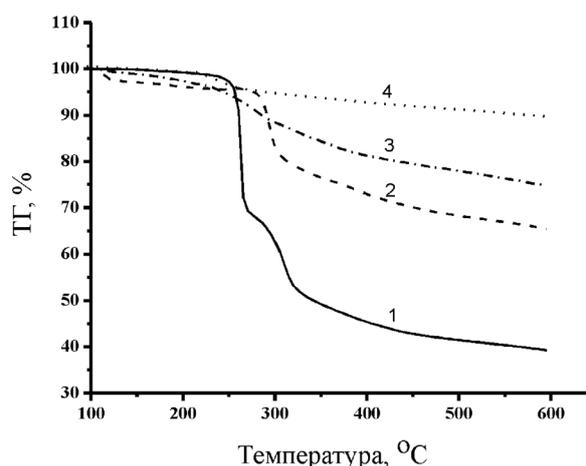


Рис. 3. Термогравиметрические кривые 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты (1) и частиц серебра (2), золота (3) и палладия (4), стабилизированных 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислотой

## Литература

1. Бучаченко А. Л. Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. М., 2002. Т. 1. С. 14.
2. Okamoto M., Fujigaya T., Nakashima N. // *Small*. 2009. Vol. 5, N 6. P. 735–740.
3. Yao Y., Tian D., Li H. // *Applied Materials and Interfaces*. 2010. Vol. 2, N 3. P. 684–690.
4. Lesnyak V., Voitekhovich S.V., Gaponik P. N. et al. // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. P. 4090–4096.
5. Wolf A., Lesnyak V., Gaponik N., Eychmüller A. // *J. Phys. Chem. Lett*. 2012. Vol. 3. P. 2188–2193.
6. Lesnyak V., Wolf A., Dubavik A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 13413–13420.
7. Nichick M. N., Voitekhovich S. V., Lesnyak V. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, N 43. P. 16928–16933.
8. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. // *Discuss. Faraday Soc.* 1951. Vol. 11. P. 55–75.
9. Gomez-Zavaglia A., Reva I. D., Frija L. et al. // *J. Mol. Struct.* 2006. Vol. 86. P. 182–192.
10. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, N 18. P. 3865–3868.
11. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. Vol. 21. P. 395502(1–19).
12. Vanderbilt D. // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 41. P. 7892–7895.
13. Bell R. J., Kingston A. E. // *Proc. Phys. Soc. (London)*. 1966. Vol. 88, N 562. P. 901–907.
14. Pal S., Tak Y. K., Song J. M. // *Appl. Environ. Microbiol.* 2007. Vol. 73, N 6. P. 1712–1720.
15. Voitekhovich S. V., Talapin D. V., Klinke C. et al. // *Chem. Mater.* 2008 Vol. 20. P. 4545–4547.

M. N. NICHICK, A. S. MAZHEIKA, Vit. E. MATULIS, A. I. LESNIKOVICH, O. A. IVASHKEVICH

nichick@mail.ru

### 5-MERCAPTOTETRAZOLE-1-ACETIC ACID – STABILIZING AGENT FOR NOBLE METAL NANOPARTICLES IN WATER

#### Summary

The novel stabilizing ligand, 5-mercaptotetrazole-1-acetic acid, has been applied for a simple synthesis of noble metal nanoparticles in the aqueous medium. This method is based on the reduction of metal salts in water in the presence of available 5-mercaptotetrazole-1-acetic acid. The interaction of the nanoparticle surface with the ligand has been investigated. According to quantum chemical calculations, the most stable structure has been realized when the capping ligand binds with the surface of nanoparticles through both sulphur and nitrogen N4 atoms. Free carboxyl groups provide good redissolution in water.

Obtained particles are attractive as precursors for catalysts, as well as biologically active systems with antibacterial and fungicidal properties.

УДК 547.022+542.06

В. А. ТАРАСЕВИЧ

**ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ БИОЦИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА***(Представлено академиком В. Е. Агабековым)**Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск**Поступило 30.12.2013*

**Введение.** Полиэлектrolитные комплексы, образующиеся при взаимодействии макромолекул полимерных электролитов, содержащих противоположно заряженные ионогенные группы [1], нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства в качестве высокоэффективных флокулянтов, стабилизаторов коллоидных дисперсий [2], физиологически активных соединений и мембран [3]. Известны биоцидные интерполимерные органические комплексы на основе полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) и полиакриловой кислоты, используемые для придания антимикробных свойств волокнистым материалам на основе целлюлозы [4].

Принципы «организации» таких интерполимеров могут быть применены для химического конструирования биоцидных систем широкого спектра действия, содержащих в своем составе активные агенты минеральной и органической природы. Использование в качестве матрицы для закрепления биоцидной компоненты (ПГМГ) триполифосфорной кислоты дает возможность получать биоцидные системы, пригодные для длительной защиты материалов от биокоррозии. Такие биоциды должны обладать удовлетворительным сродством к матрицам как минерального, так и органического происхождения и могут быть использованы в качестве ингибирующих добавок для защиты различных материалов от биоповреждений.

Цель работы – синтез биоцидных продуктов на основе полифосфорных кислот и полигексаметиленгуанидина.

**Экспериментальная часть.**

*Триполифосфорную кислоту (ТПФ)* получали методом ионного обмена из триполифосфата натрия ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) на катионите марки КУ-2. Стеклообразную колонку диаметром 10 мм наполняли ионообменником на высоту 100 мм и активировали его, пропуская 100 мл 6,4 масс. %-ного раствора соляной кислоты со скоростью 0,5 мл/мин. Затем катионит промывали дистиллированной водой до  $\text{pH} = 6$ , и на колонку подавали 20 мл 0,1 молярного раствора триполифосфата натрия со скоростью 0,5 мл/мин. После пропускания всего количества триполифосфата натрия ионообменник промывали водой до нейтральной реакции. Степень превращения триполифосфата натрия в ТПФ определяли потенциометрическим титрованием полученного раствора.

На кривой титрования фиксируются две точки эквивалентности: при концентрациях титранта  $1,6 \cdot 10^{-3}$  и  $3,1 \cdot 10^{-3}$  моль (рис. 1), что согласуется с литературными данными [5].

*Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ ГХ)* получали по методике, описанной в [4]. К 47,75 г (0,5 моль) гуанидингидрохлорида при 160 °С и интенсивном перемешивании добавляли небольшими порциями 58 г (0,5 моль) расплава гексаметилендиамина. При этой температуре реакционную смесь перемешивали 5 ч. Затем поднимали температуру до 180 °С и выдерживали еще 4 ч. В результате получали 87,6 г ПГМГ ГХ светло-коричневого цвета. Растворимость ПГМГ ГХ при комнатной температуре в воде 56,0 масс. %, в спирте – 2,0 масс. %.

ИК-спектры продукта регистрировали на спектрофотометре TENSOR 27. Использовали образцы соединений в виде таблеток в КВг.

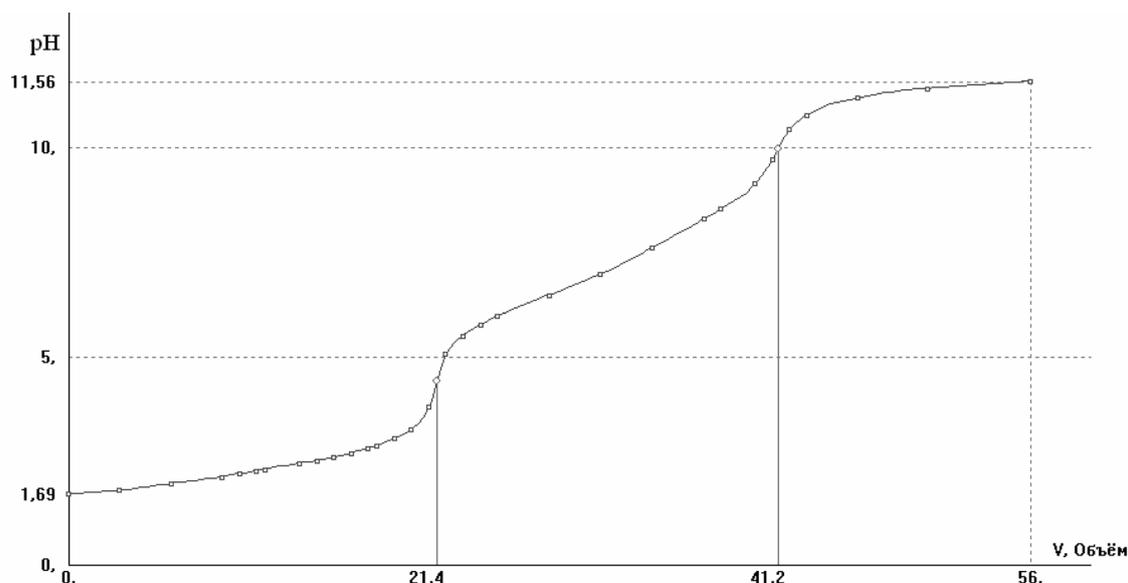


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования раствора  $H_5P_3O_{10}$  0,075 Н раствором NaOH

Характеристическую вязкость растворов ПГМГ ГХ определяли на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,34 мм при температуре 25,0 °С. Измерения проводили в растворе хлорида натрия (0,5 моль/л). Исходный раствор полимера с концентрацией 1,0 г/дл последовательно разбавляли до концентраций 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3 г/дл и по времени истечения растворов рассчитывали величины приведенной вязкости ( $\eta_{уд}/c$ ), а экстраполяцией этих значений на нулевую концентрацию определяли характеристическую вязкость. Молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка [6]:

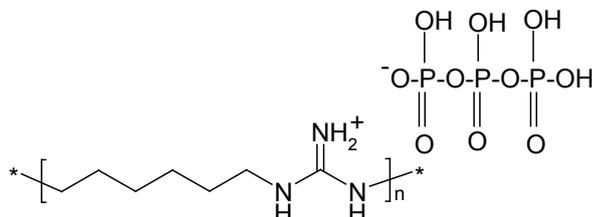
$$[\eta] = K M^\alpha,$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость, дл/г;  $M$  – средневязкостная молекулярная масса;  $K$  и  $\alpha$  – константы уравнения, значение которых для системы ПГМГ ГХ–вода составляет:  $K = 1,83 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha = 0,38$  при температуре 25 °С [7]. Молекулярная масса ПГМГ ГХ  $M_v = 6000$ .

*Основание ПГМГ* получали нейтрализацией 40,0 %-ного водного раствора ПГМГ ГХ 30,0 %-ным водным раствором гидроксида натрия из расчета 1,0 моль полимера на 1,0 моль щелочи. При этом происходит разделение реакционной смеси на два слоя: нижний, прозрачный – водный раствор хлористого натрия и верхний, вязкий продукт – основание ПГМГ. Основание ПГМГ промывали 3 порциями теплой воды и готовили 2,0 %-ные водные растворы.

**Результаты и их обсуждение.** Для синтеза моно- и дизамещенных триполифосфатов ПГМГ водный раствор триполифосфорной кислоты (0,077 моль/л) титровали 2,0 %-ным раствором основания ПГМГ.

Кривая титрования (рис. 2) свидетельствует о том, что при взаимодействии полигуанидина с триполифосфорной кислотой могут образовываться как моно-, так и дизамещенные триполифосфаты ПГМГ:



*Синтез монозамещенного триполифосфата ПГМГ (ПГМГ ·  $H_4P_3O_{10}$ ).* К 40,0 мл раствора триполифосфорной кислоты (0,077 моль/л) при перемешивании добавляли 68,4 мл 2,0 %-ного раствора основания ПГМГ, pH = 4,9. Продукт сушили при 70 °С. ИК-спектр ПГМГ ·  $H_4P_3O_{10}$ :

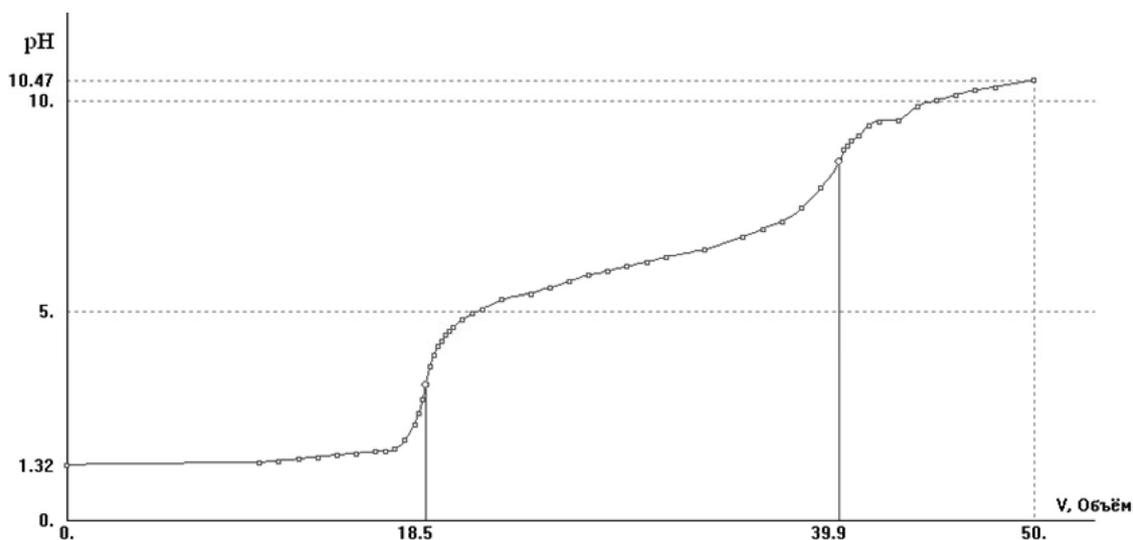


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования раствора  $H_5P_3O_{10}$  раствором основания ПГМГ

$\nu(P-O-P)$   $940\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(P=O)$   $1070\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(C=N)$   $1650\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(CH)$   $2870, 2950\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(NH)$   $3200\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(OH)$   $3420\text{ см}^{-1}$ .

*Синтез дизамещенного триполифосфата ПГМГ ( $ПГМГ \cdot H_3P_3O_{10}$ ).* К 14,0 мл раствора триполифосфорной кислоты (0,077 моль/л) при перемешивании добавляли 67,4 мл 2,0 %-ного раствора основания ПГМГ,  $pH = 10,9$ . ИК-спектр  $ПГМГ \cdot H_3P_3O_{10}$ :  $\nu(P-O-P)$   $950\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(P=O)$   $1080\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(C=N)$   $1650\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(CH)$   $2870, 2950\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(NH)$   $3220\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(OH)$   $3400\text{ см}^{-1}$ .

Антибактериальную активность полученных продуктов определяли методом, основанном на измерении дыхательной активности бактерий *P. fluorescens* B22 [8].

Максимальная скорость потребления молекулярного кислорода ( $W$ , мг/л · мин) сохранившими жизнеспособность бактериями после совместного инкубирования с образцами биоцидов 0,33 мг/л · мин характерна для контрольной суспензии, содержащей не обработанные биоцидами бактерии, а наименьшая (0,07–0,08 мг/л · мин) наблюдается у бактерий, обработанных гибридными биоцидами, что свидетельствует об их высокой антибактериальной активности (таблица).

**Потребление молекулярного кислорода бактериями *Pseudomonas fluorescens* B22 после обработки биоцидами в концентрации 0,05 %**

Образец	Содержание $O_2$ (мг/л) в суспензии через время измерения (мин)						$W$ , мг/л · мин
	0 (исх.)	3	8	13	18	23	
Без образца	9,96	7,51	5,63	3,85	2,51	1,42	0,33
$ПГМГ \cdot H_4P_3O_{10}$	9,94	8,75	8,28	7,97	7,58	7,24	0,07
$ПГМГ \cdot H_3P_3O_{10}$	8,98	8,80	8,36	7,87	7,48	7,23	0,08

**Выводы.** Разработан метод синтеза гибридных органо-минеральных систем взаимодействием полифосфорной кислоты и полигексаметиленгуанидина, обладающих высокой биоцидной активностью. Полученные биоциды пригодны для биозащиты композиционных материалов, содержащих в своем составе как органические, так и неорганические компоненты.

Автор выражает благодарность В. А. Добышу и Н. А. Белясовой за участие в экспериментальной работе и выполнение биологических испытаний.

**Литература**

1. Кабанов В. А. // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 5–23.
2. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Касаикин В. А. и др. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 595.

3. Zhang F.-Y., Zhang Y.-F., Shen Z.-Q. // Chem. J. Chin. Univ. 1994. Vol. 15, N 7. P. 2081.
4. Воинцева И. И., Гембицкий П. А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М., 2009.
5. Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск, 1969. – 536 с.
6. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. – 544 с.
7. Гембицкий П. А. // Химическая промышленность. 1984. № 2. С. 1982.
8. Шевеленко С. В., Кучко А. А., Белясова Н. А. // Тр. БГТУ. 2010. XVIII (IV). С. 290.

*V. A. TARASEVICH*

tar@ichnm.basnet.by

#### **ORGANO-MINERAL BIOCIDAL COMPLEXES BASED ON POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE**

#### **Summary**

The methods for synthesis of biocidal systems on the basis of the products formed by the reaction of polyphosphoric acids and polyhexamethyleneguanidine have been developed. The high antibacterial activity of these hybrid products is shown.

УДК 51-76:577.322:539.19

И. А. КАШИН<sup>1</sup>, А. В. ТУЗИКОВ<sup>2</sup>, А. М. АНДРИАНОВ<sup>1</sup>

**ВИРТУАЛЬНЫЙ СКРИНИНГ НОВЫХ АНТИ-ВИЧ АГЕНТОВ –  
ПЕПТИДОМИМЕТИКОВ МОНОКЛОНАЛЬНОГО АНТИТЕЛА VRC01,  
ПРОЯВЛЯЮЩЕГО ШИРОКУЮ ВИРУСНУЮ НЕЙТРАЛИЗАЦИЮ**

(Представлено членом-корреспондентом И. А. Михайлопуло)

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск

<sup>2</sup>Объединенный институт проблем информатики НАН Беларуси, Минск

Поступило 30.12.2013

**Введение.** Внедрению ВИЧ-1 в макрофаги и Т-лимфоциты предшествует связывание белка gp120 оболочки вируса с первичным рецептором CD4 клеточной мембраны, а также с корецепторами CCR5 и/или CXCR4, взаимодействие с которыми активирует процесс слияния мембран, ведущий к проникновению вирусного генома в клетки-мишени (см., напр., [1–3]). Важная роль белка gp120 в процессе клеточного тропизма объясняет тот факт, что в последние годы он находится в центре внимания исследователей, занимающихся разработкой лекарственных препаратов для терапии ВИЧ-инфекции. Однако высокая вариабельность аминокислотной последовательности этого функционально значимого белка ВИЧ-1 является серьезным препятствием на пути решения данной проблемы [1–3]. Тем не менее известно [1–3], что, несмотря на интенсивные мутации, отдельные сегменты gp120, содержащие аминокислоты, критические для клеточного тропизма, сохраняют 3-мерную структуру в различающихся вирионах ВИЧ-1, образуя слабые звенья в системе защиты вируса. В связи с этим особую важность для успешного выполнения работ по созданию новых противовирусных препаратов приобретает задача, связанная с идентификацией химических соединений, способных эффективно блокировать инвариантные элементы структуры белка gp120 ВИЧ-1.

До присоединения тримера белка gp120 к молекуле CD4 его функционально важные консервативные эпитопы располагаются в углублениях и дополнительно прикрыты гликановыми «щитами», а также петлями с вариабельными участками [1; 2]. Поэтому индуцированные к белку gp120 антитела не могут воспрепятствовать взаимодействию ВИЧ-1 с молекулой CD4. Однако связывание вируса с рецептором CD4 вызывает конформационные изменения gp120, сопровождающиеся его пространственной переориентацией, в результате которой обнажаются консервативные участки специфического и высокоаффинного связывания с хемокиновыми корецепторами. В свою очередь, взаимодействие с корецептором инициирует структурные изменения трансмембранного белка gp41, необходимые для слияния наружной оболочки вируса с мембраной клетки-мишени [1–3]. Антитела к белку gp120 ВИЧ-1 способны заблокировать участки, активированные в результате связывания гликопротеина с молекулой CD4. Однако у большинства пациентов образуются типоспецифические антитела, распознающие штамм, циркулирующий в их организме, но слабо нейтрализующие модификации ВИЧ-1, выделенные от других пациентов [4–6]. Тем не менее в последние годы зарегистрированы случаи выработки широкого спектра перекрестно реагирующих нейтрализующих антител, включающего антитела к консервативным участкам связывания gp120 с рецептором CD4 и корецепторами, а также к важному для слияния вируса с мембраной клетки-мишени домену белка gp41 [4–6]. В частности, моноклональные антитела (МКА) VRC01 и VRC02 проявляют широкую (более 90 %) нейтрализующую активность к набору вирусов, полученных из различных подтипов, специфически взаимодействуя с консервативным эпитопом белка gp120, ответственным за связывание ВИЧ-1 с первичным рецептором CD4 [4–6].

Безусловно, идентификация антител с широким спектром нейтрализующей активности является важным шагом к разработке вакцины против ВИЧ-1. Однако уникальные свойства вируса, такие как экстраординарная изменчивость, способность избегать реакций системы приобретенного иммунитета, неспособность вызывать выработку разных антител, раннее наступление латентной фазы в его жизненном цикле и отсутствие здоровой иммунной системы создают беспрецедентные препятствия на этом пути [4–6].

В связи с обнаружением антител к ВИЧ-1 с широкой нейтрализацией представляется актуальным поиск низкомолекулярных соединений, способных имитировать фармакофорные свойства антиген-связывающих центров этих иммуноглобулинов.

Цель исследования – на основе анализа структурного комплекса МКА VRC01 с белком gp120 ВИЧ-1 [7] осуществить виртуальный скрининг химических соединений – потенциальных пептидомиметиков этого антитела. Методами молекулярного моделирования провести оценку их нейтрализующей активности с последующим отбором соединений, формирующих перспективные базовые структуры для разработки эффективных противовирусных препаратов нового поколения.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи:

1. Выполнен анализ структурного комплекса Fab-фрагмента МКА VRC01 с белком gp120 ВИЧ-1 [7] и определены аминокислотные остатки антитела, вносящие определяющий вклад в его специфическое связывание с консервативным эпитопом оболочки вируса, ответственным за взаимодействия с первичным рецептором CD4.

2. На основе этих данных с помощью web-сервера pepMMsMIMIC (<http://mms.dsfarm.unipd.it/pepMMsMIMIC/>) [8] сформирован набор химических соединений, представляющих потенциальные пептидомиметики МКА VRC01.

3. Методами молекулярного докинга построены структурные комплексы полученных соединений с белком gp120 ВИЧ-1 и осуществлен отбор молекул, наиболее перспективных для дальнейших исследований.

4. Методами молекулярной динамики исследованы динамические характеристики комплексов и рассчитана свободная энергия их образования для лучших по данным докинга соединений.

5. Исходя из полученных результатов, идентифицированы химические соединения, подлежащие тестированию на анти-ВИЧ активность против широкого набора вариантов вируса.

**Материалы и методы исследования.** Структурный комплекс Fab-фрагмента МКА VRC01 с белком gp120 ВИЧ-1, установленный методом рентгеновской кристаллографии [7], заимствовали из Международного банка белков (код структуры 3NGB; <http://www.rcsb.org/pdb/>). Для количественной оценки вкладов индивидуальных аминокислотных остатков антитела в свободную энергию образования комплекса использовали молекулярно-динамические (МД) расчеты, которые проводили с помощью программного пакета Amber 11 (<http://ambermd.org/>) в силовом поле Amber (набор параметров ff10) с явным заданием растворителя (трехточечная модель воды TIP3P). Структурный комплекс помещали в ячейку в форме усеченного октаэдра таким образом, чтобы наименьшее расстояние между ее гранями и атомами исследуемой системы превосходило 10 Å, после чего свободное пространство заполняли молекулами воды. Перед проведением МД расчетов энергию структурного комплекса минимизировали методами наискорейшего спуска (500 шагов) и сопряженных градиентов (1000 шагов). Затем осуществляли нагрев системы от 0 до 310 К в течение 1 нс при постоянном объеме ячейки. На следующем шаге в течение 1 нс уравнивали давление в системе, установленное на значении 1 атм, посредством динамического изменения размеров ячейки согласно схеме Берендсена и соавт. (<http://ambermd.org/>) с характерной частотой  $2,0 \text{ ps}^{-1}$ . На этапах нагрева и уравнивания давления накладывали дополнительные ограничения на положения атомов системы с помощью потенциала параболической формы с силовыми постоянными, равными соответственно 1,0 и 0,5 ккал/моль. Далее эти ограничения снимали и вновь подвергали систему релаксации в течение 2 нс в изобарно-изотермических условиях. На заключительном шаге моделирования проводили расчет МД траектории длительностью 5 нс. Для контроля температуры использовали термостат Ланжевена (<http://ambermd.org/doc10/>) с частотой столкновений  $2,0 \text{ ps}^{-1}$ . Интегрирование уравнений движения Нью-

тона осуществляли с помощью алгоритма «leap-frog» (<http://ambermd.org/doc10/>) с шагом интегрирования 2,0 фс. Для фиксации длин всех связей, в образовании которых участвуют атомы водорода, применяли алгоритм SHAKE (<http://ambermd.org/>). Максимальное расстояние, на котором учитывали невалентные взаимодействия, задавали равным 8,0 Å.

На следующем этапе полученные МД структуры использовали для расчета энергетических вкладов индивидуальных аминокислотных остатков Fab-фрагмента МКА VRC01 в свободную энергию образования комплекса «антитело/белок gp120». Для этой цели с помощью процедуры MM-PB/SA (пакет AMBER 11; <http://ambermd.org/>) вычисляли значения энтальпийной составляющей энергии связывания каждого остатка антитела с белком gp120 и усредняли их по 100 «точкам» МД траектории, разделенным временным интервалом длительностью 50 пс. В результате определяли аминокислотные остатки МКА VRC01, вносящие наибольший вклад в энергетическую стабилизацию структурного комплекса, и использовали их в качестве базовых структур для виртуального скрининга потенциальных пептидомиметиков антитела. Анализ структурного комплекса Fab-фрагмента МКА VRC01 с белком gp120 [7] показал, что критические для связывания остатки антитела взаимодействуют с тремя областями гликопротеина – петлей D, сегментом  $\beta$ 15- $\alpha$ 3 и участком V5/ $\beta$ 24, которые входят в состав его CD4-связывающего эпитопа [9]. Поэтому эти остатки разделяли на три кластера согласно данным об их связывании с указанными сайтами белка gp120 и при формировании набора входных данных, анализируемых web-сервером репММсМІМІС [8], рассматривали различные комбинации остатков, принадлежащих разным кластерам. Полученный таким образом набор входных данных состоял из семи элементов структуры Fab-фрагмента МКА VRC01 (табл. 1).

Поиск пептидомиметиков осуществляли в базе данных ММсІNC (<http://mms.dsfarm.unipd.it/MMsINC.html>) [10], содержащей 17 млн конформеров, рассчитанных для 3,9 млн коммерчески доступных химических соединений, с привлечением пяти методов, используемых программным обеспечением web-сервера репММсМІМІС [8]. Эти методы включают различные комбинации алгоритма «сверхбыстрого распознавания формы», суть которого состоит в обнаружении молекул, геометрически соответствующих заданному пептиду, с алгоритмами поиска по фармакофорам – молекулярным остовам, несущим существенные признаки, ответственные за биологическую активность [8]. В результате получали набор химических соединений – потенциальных пептидомиметиков МКА VRC01, эффективность связывания которых с белком gp120 ВИЧ-1 оценивали методами молекулярного докинга.

Молекулярный докинг найденных в базе данных ММсІNC соединений с белком gp120 выполняли с помощью программы AutoDock Vina [11] с учетом конформационной подвижности лиганда, перебирая все его возможные ориентации относительно молекулы-рецептора. Структуру белка gp120 выделяли из его кристаллографического комплекса с Fab-фрагментом МКА VRC01 [7] (код 3NGB в Международном банке белков; <http://www.rcsb.org/pdb/>). Атомы водорода добавляли с использованием пакета AutoDockTools (<http://autodock.scripps.edu/resources/adt>). Для всех потенциальных пептидомиметиков анализировали комплексы, лучшие по величине энергии связывания, и идентифицировали соединения, взаимодействующие, как и МКА VRC01, с CD4-связывающим участком белка gp120. Для дальнейших исследований отбирали 50 молекул, наиболее перспективных согласно значению оценочной функции программы AutoDock Vina [11], включающей энергию водородных связей, ван-дер-ваальсовых и электростатических взаимодействий.

Геометрические параметры структурных комплексов этих молекул с белком gp120 оптимизировали методами наискорейшего спуска (500 шагов) и сопряженных градиентов (1000 шагов). Для параметризации лигандов использовали обобщенное силовое

Т а б л и ц а 1. Набор входных данных, использованный для поиска потенциальных пептидомиметиков МКА VRC01 в базе данных ММсІNC

№	Входные данные
1	Trp50 <sup>H</sup> Asn58 <sup>H</sup> Arg61 <sup>H</sup> Gln64 <sup>H</sup> Arg71 <sup>H</sup> Glu96 <sup>L</sup>
2	Trp47 <sup>H</sup> Trp50 <sup>H</sup> Lys52 <sup>H</sup>
3	Asn58 <sup>H</sup> Tyr59 <sup>H</sup> Arg61 <sup>H</sup>
4	Arg61 <sup>H</sup> Gln64 <sup>H</sup> Arg71 <sup>H</sup>
5	Gln64 <sup>H</sup> Arg71 <sup>H</sup> Tyr74 <sup>H</sup>
6	Arg61 <sup>H</sup> Gln64 <sup>H</sup> Arg71 <sup>H</sup> Tyr74 <sup>H</sup>
7	Tyr91 <sup>L</sup> Glu96 <sup>L</sup> Phe97 <sup>L</sup>

Пр и м е ч а н и е: приведены номера остатков МКА VRC01 согласно их нумерации в структурном комплексе антитела с белком gp120 ВИЧ-1 [7].

Т а б л и ц а 2. Средние значения энтальпийной составляющей свободной энергии связывания для аминокислотных остатков МКА VRC01, критических для образования структурного комплекса антитела с белком gp120 ВИЧ-1

Остаток антитела VRC01	Энергия связывания, ккал/моль
Trp47 <sup>H</sup>	-4,6
Trp50 <sup>H</sup>	-6,3
Lys52 <sup>H</sup>	-2,8
Asn58 <sup>H</sup>	-8,1
Tyr59 <sup>H</sup>	-5,3
Arg61 <sup>H</sup>	-15,0
Gln64 <sup>H</sup>	-7,1
Arg71 <sup>H</sup>	-11,8
Tyr74 <sup>H</sup>	-3,0
Tyr91 <sup>L</sup>	-4,7
Glu96 <sup>L</sup>	-14,6
Phe97 <sup>L</sup>	-3,5

поле AMBER (<http://ambermd.org/>). Начальные координаты атомов водорода белка gp120 определяли с привлечением модуля xleap пакета AMBERTools 1.5 (<http://ambermd.org/>). Затем с помощью программы AMBER 11 генерировали МД траектории длительностью 5 нс согласно методике, использованной для МД моделирования структурного комплекса Fab-фрагмента МКА VRC01 с белком gp120 (см. выше). МД расчеты проводили в силовом поле AMBER с набором параметров ff10 при явном задании растворителя (модель воды TIP3P) с последующей оценкой методом ММ-РВ/СА свободной энергии образования надмолекулярных структур. На заключительном этапе для 20 лучших комплексов проводили более длительные (30 нс) МД расчеты и ранжировали их по величине свободной энергии связывания. При этом первые 5 нс отводили на релаксацию системы и не учитывали при расчете свободной энергии.

В качестве критерия стабильности комплексов использовали средние значения свободной энергии и соответствующие им стандартные отклонения. Энтальпийную составляющую сво-

Т а б л и ц а 3. Химические соединения, идентифицированные в базе данных MMsINC как наиболее вероятные пептидомиметики МКА VRC01\*

Код соединения	Систематическое название	Химическая формула	Молекулярная масса (Да)	LogP**	Число доноров водородной связи	Число акцепторов водородной связи
MMs02391040	(2R, 11S, 14R)-11-бензил-14-карбамоил-1-(4-гидроксифенил)-16-метил-3,6,9,12-тетраоксо-4,7,10,13-тетраазогептадекан-2-аммоний	C <sub>28</sub> H <sub>39</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	555,656	-1,48	6	6
MMs03919199	(3R, 6R, 9R)-14-амино-3-бензил-6-изопропил-9-((4-метил-2-оксо-2H-хромен-7-ил)карбамоил)-1,4,7-триоксо-1-фенил-2,5,8,13-тетраазотетрадекан-14-иминий	C <sub>37</sub> H <sub>44</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	682,802	1,06	4	5
MMs02489375	(R)-1-(((R)-1-((2-((E)-2-(6-бром-1H-индол-3-ил)-винил)-амино)-2-оксоэтил)амино)-3-(3,4-дигидроксифенил)-1-оксопропан-2-ил)амино)-3-(1H-имидазол-4-ил)-1-оксопропан-2-аммоний	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> N <sub>7</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup>	611,477	0,848	8	7
MMs01727389	(1S, 2S, 3R, 4aS, 13BS, 14aS)-метил 3-((4-((этоксикарбонил)окси)-3,5-диметоксибензоил)окси)-2,11-диметокси-5,7,8,13,13b,14,14a-додекагидроиндол [2', 3': 3,4] пиридо [1,2-b]изохинолин-1-карбоксилат	C <sub>35</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	666,724	4,79	1	8
MMs03927127	(S)-2-(((R)-1-((R)-5-(амино (иминий) метил) амино)-1-((4-метил-2-оксо-2H-хромен-7-ил)амино)-1-оксопентан-2-ил)амино)-1-оксо-3-фенил-пропан-2-ил)карбамоил)пирролидин-1-ий	C <sub>30</sub> H <sub>39</sub> N <sub>7</sub> O <sub>5</sub> <sup>+2</sup>	577,686	-1,67	3	4
MMs02408883	3,5-бис (3-(4-(4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)фенил)уреидо)-N,N-диэтилбензамид	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	581,681	4,15	6	5

П р и м е ч а н и я: \* – приведенные данные заимствованы из базы данных MMsINC [10]; \*\* – LogP – липофильность соединения (коэффициент распределения в системе н-октанол–вода).

бодной энергии вычисляли для 500 «точек» МД траектории с шагом 50 пс, а энтропийную – для 50 «точек» с шагом 500 пс.

Расчеты проводили на компьютерном кластере СКИФ-ОИПИ Объединенного института проблем информатики НАН Беларуси [12].

**Результаты и их обсуждение.** Исследование структурного комплекса МКА VRC01 с белком gp120, проведенное методом молекулярной динамики, показало (табл. 2), что определяющий вклад в его формирование вносит тяжелая цепь антитела, а именно ее аминокислотные остатки Trp-47, Trp-50, Lys-52, Asn-58, Tyr-59, Arg-61, Gln-64, Arg-71, Tyr-74. Кроме того, важную роль в стабилизации этой надмолекулярной структуры играют остатки Tyr-91, Glu-96 и Phe-97 легкой цепи МКА VRC01 (табл. 2). Использование этих остатков в качестве базовой структуры при формировании набора входных данных для web-сервера рерММsMIMIC (табл. 1) позволило идентифицировать 4282 структуры химических соединений – потенциальных пептидомиметиков МКА VRC01. В результате оценки эффективности их связывания с белком gp120 ВИЧ-1 методами молекулярного докинга и молекулярной динамики с последующим ранжированием по величине свободной энергии образования надмолекулярных структур были идентифицированы шесть соединений-лидеров, которые, как следует из экспериментов *in silico*, должны специфически и эф-

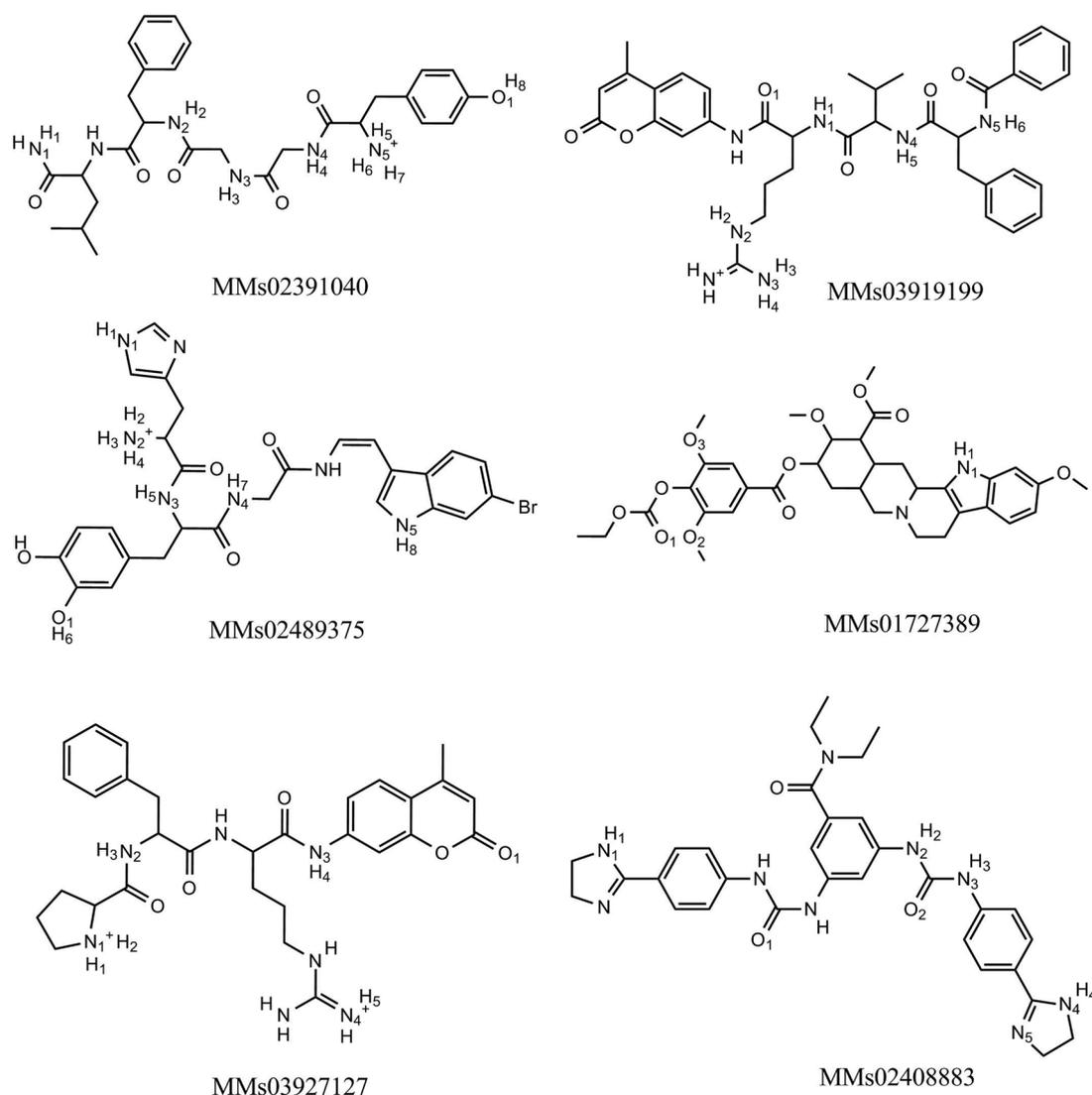


Рис. 1. 2-мерные структуры химических соединений – потенциальных пептидомиметиков МКА VRC01. Указаны коды молекул в базе данных MMsINC [10]. Пронумерованы элементы структуры пептидомиметиков, участвующие в специфических взаимодействиях с белком gp120 ВИЧ-1 (см. текст и табл. 4)

фактивно взаимодействовать с белком gp120. Краткая информация об этих соединениях приведена в табл. 3, а на рис. 1 показаны их 2-мерные структуры.

Анализ межмолекулярных взаимодействий, реализующихся в статических моделях структурных комплексов найденных в базе данных MMsINC соединений с белком gp120, показывает (табл. 4), что важный вклад в их стабилизацию вносят водородные связи с участием аминокис-

Т а б л и ц а 4. Межмолекулярные взаимодействия, реализующиеся в структурных комплексах химических соединений MMs02391040, MMs03919199, MMs02489375, MMs01727389, MMs03927127 и MMs02408883 с белком gp120 ВИЧ-1

Пептидомиметик	Водородная связь <sup>а, б</sup>		Солевой мостик <sup>а, б</sup>
	Статическая модель	Динамическая модель	Статическая модель
MMs02391040	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ] N <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ] N <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ...O <sub>D1</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ] O <sub>1</sub> ...HN[G <sub>431</sub> ] N <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ...O[G <sub>429</sub> ]	N <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](85,9 %) N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](85,0 %) O <sub>1</sub> H <sub>8</sub> ...O[M <sub>426</sub> ](64,5 %) N <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ...O <sub>D1</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](24,8 %) O <sub>1</sub> H <sub>8</sub> ...O[G <sub>429</sub> ](20,3 %)	N <sub>5</sub> H <sub>5</sub> H <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ... D <sub>368</sub> <sup>*</sup>
MMs03919199	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...O <sup>*</sup> [N <sub>425</sub> ] N <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ...O <sub>D1</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ] N <sub>4</sub> H <sub>5</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ] N <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ]	N <sub>4</sub> H <sub>5</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](97,8 %) N <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](64,4 %) N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...O <sub>D1</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](24,0 %) N <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ...O <sub>D1</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](22,8 %)	N <sub>3</sub> H <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ... D <sub>368</sub> <sup>*</sup>
MMs02489375	O <sub>1</sub> H <sub>6</sub> ...O[W <sub>427</sub> ] N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ] N <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ...O[G <sub>473</sub> ] N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ...O <sup>*</sup> [E <sub>370</sub> ] N <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ] N <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ...O[M <sub>426</sub> ]	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...O <sup>*</sup> [E <sub>370</sub> ](89,8 %) N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](62,2 %) N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ...O <sub>D1</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](52,3 %) N <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](27,8 %)	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> H <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ... D <sub>368</sub> <sup>*</sup>  N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> H <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ... E <sub>370</sub> <sup>*</sup>
MMs01727389	N <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ...O[G <sub>473</sub> ] O <sub>1</sub> ...HN[S <sub>365</sub> ] O <sub>3</sub> ...HO <sup>*</sup> [T <sub>455</sub> ]	N <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ...O[G <sub>473</sub> ](45,1 %)	
MMs03927127	N <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ...O[G <sub>473</sub> ] O <sub>1</sub> ...HO <sup>*</sup> [T <sub>455</sub> ] N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ] N <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ...O <sub>D1</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ] N <sub>1</sub> H <sub>2</sub> ...O <sup>*</sup> [N <sub>425</sub> ] N <sub>4</sub> H <sub>5</sub> ...O[G <sub>429</sub> ] N <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ...N[T <sub>430</sub> ]	N <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](57,5 %) N <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ...O <sub>D1</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](52,4 %) N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ...O <sub>D1</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](49,8 %) N <sub>1</sub> H <sub>2</sub> ...O <sup>*</sup> [E <sub>370</sub> ](45,8 %) N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>368</sub> ](38,0 %)	N <sub>1</sub> H <sub>1</sub> H <sub>2</sub> ... D <sub>368</sub> <sup>*</sup>
MMs02408883	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...O <sup>*</sup> [E <sub>466</sub> ] N <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ...O <sup>*</sup> [T <sub>467</sub> ] O <sub>1</sub> ... HN*[N <sub>280</sub> ] O <sub>1</sub> ...HN*[R <sub>456</sub> ]	O <sub>1</sub> ...HN*[R <sub>456</sub> ](60,9 %) N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...O <sup>*</sup> [E <sub>466</sub> ](52,7 %) N <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ...O <sup>*</sup> [E <sub>466</sub> ](50,2 %) N <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ...O <sub>D2</sub> <sup>*</sup> [D <sub>457</sub> ](30,6 %) N <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ...O <sup>*</sup> [E <sub>466</sub> ](27,6 %) N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...O <sup>*</sup> [E <sub>466</sub> ](27,5 %) N <sub>5</sub> ...HO <sup>*</sup> [T <sub>467</sub> ](21,9 %) O <sub>1</sub> ...NH*[R <sub>465</sub> ](21,0 %)	

Примечания: <sup>а</sup> – водородные связи и солевые мостики в статических моделях структурных комплексов пептидомиметиков МКА VRC01 с белком gp120 ВИЧ-1 анализировали с помощью программного пакета BINANA [13]. Для идентификации водородных связей в динамических моделях использовали программный пакет AMBER 11 (<http://ambermd.org/doc10/>); <sup>б</sup> – первыми указаны доноры или акцепторы водородной связи, принадлежащие молекуле пептидомиметика, а вторыми – соответствующие функциональные группы аминокислотных остатков белка gp120, приведенных в квадратных скобках в однобуквенном коде. Звездочками отмечены атомы или группы, принадлежащие боковым цепям этих остатков. Нижние индексы атомов пептидомиметиков согласуются с их нумерацией, приведенной на рис. 1. В круглых скобках представлены частоты встречаемости водородных связей на МД траекториях структурных комплексов. Приведены водородные связи с частотой, превышающей 20 %; <sup>в</sup> – первыми указаны функциональные группы пептидомиметиков (рис. 1), а вторыми – аминокислотные остатки белка gp120.

лотных остатков белка gp120, критических для его специфического связывания с первичным рецептором CD4. Так, согласно расчетным данным, четыре соединения – MMs02391040, MMs03919199, MMs02489375 и MMs03927127 образуют водородные связи с Asp-368 белка gp120; кроме того, для них всех характерно наличие солевого мостика с указанным остатком гликопротеина (табл. 4). Следует отметить, что солевой мостик между Asp-368 и Arg-71<sup>H</sup> МКА VRC01 постулирован методом рентгеновской кристаллографии в структурном комплексе антитела с белком gp120 ВИЧ-1 [7]. Полученные данные представляют значительный интерес, так как известно, что Asp-368 играет важную роль для клеточного тропизма ВИЧ-1, взаимодействуя с остатком Arg-59 первичного рецептора CD4 [9]. В расчетном комплексе MMs01727389/gp120 наблюдается водородная связь между иминогруппой N<sub>1</sub>H<sub>1</sub> пептидомиметика и остатком Gly-473 белка gp120 (табл. 4), который представляет одну из аминокислот, с помощью которых ВИЧ-1 взаимодействует с Phe-43 молекулы CD4 [9] – остатком, являющимся, наряду с Arg-59, ключевым для связывания вируса с клеткой-мишенью. Соединение MMs02408883 формирует 4 водородные связи с белком gp120 (табл. 4), характерные и для МКА VRC01 [7], а также участвует в специфическом катион-π взаимодействии с остатком Arg-456 гликопротеина.

Анализ структурных комплексов потенциальных пептидомиметиков МКА VRC01 с белком gp120 ВИЧ-1 (рис. 2) свидетельствует о том, что пять из шести соединений – MMs02391040, MMs03919199, MMs02489375, MMs01727389 и MMs03927127 – используют для связывания с вирусом один и тот же участок белка gp120, формирующий на его поверхности гидрофобный молекулярный «карман», называемый Phe-43-связывающей полостью [9]. По данным рентгеновской кристаллографии [9], этот участок гликопротеина включает аминокислотные остатки Glu-370, Leu-371, Asn-425, Met-426, Trp-427 и Gly473, принимающие непосредственное участие во взаимодействии с остатком Phe-43 молекулы CD4, который, как было отмечено выше, является критическим для специфического связывания ВИЧ-1 с клетками иммунной системы. При этом одно из колец, входящих в состав рассматриваемых соединений (рис. 1), погружается в молекулярный «карман» белка gp120, блокируя остатки, функционально важные для его взаимодействия с Phe-43 первичного рецептора CD4 (рис. 2, *a–d*). В частности, соединение MMs02391040 содержит остаток фенилаланина (рис. 1), и именно его бензольное кольцо располагается внутри Phe-43-связывающей полости белка gp120 (рис. 2, *a*), что должно приводить к блокировке взаимодействия гликопротеина с остатком Phe-43 молекулы CD4.

В отличие от рассмотренных выше молекул, взаимодействующих с Phe-43-связывающей полостью белка gp120 (рис. 2, *a–d*), соединение MMs02408883 частично перекрывает петлю D и сегмент V5/β24 гликопротеина (рис. 2, *e*). При этом, как и МКА VRC01 [7], молекула MMs02408883 образует водородную связь с Asn-280 (табл. 4) и таким образом маскирует остатки Asn-279, Asn-280, Ala-281 петли D (рис. 2, *e*), участвующие в донорно-акцепторных взаимодействиях с первичным рецептором CD4 [9]. Кроме того, контактируя с областью V5/β24, эта молекула вступает в водородное связывание с остатком Arg-456 петли V5, а также формирует водородные связи с остатками Glu-466 и Thr-467 сегмента β24 (табл. 4), наблюдаемые в структурном комплексе Fab-фрагмента МКА VRC01 с белком gp120 [7].

Данные молекулярно-динамических расчетов структурных комплексов пептидомиметиков МКА VRC01 с белком gp120 подтверждают выводы, сделанные на основе анализа результатов молекулярного докинга. Согласно этим данным (табл. 4), на МД траекториях преобладают структуры, в которых присутствуют межмолекулярные водородные связи с участием функционально важных остатков белка gp120, таких как Asp-368 (соединения MMs02391040, MMs03919199, MMs02489375, MMs03927127), Glu-370 (MMs02489375), Arg-456 и Glu-466 (MMs02408883). При этом сохраняются и солевые мостики, наблюдаемые в статических моделях комплексов соединений MMs02391040, MMs03919199, MMs02489375, MMs03927127 с белком gp120 (табл. 4), что подтверждает анализ соответствующих надмолекулярных структур, реализующихся в последней «точке» их МД траекторий. Структурные комплексы, построенные методами молекулярного докинга, энергетически стабильны, о чем свидетельствуют средние значения свободной энергии их образования и соответствующие величины стандартных отклонений (табл. 5). Анализ данных табл. 5 показывает, что межмолекулярные взаимодействия соединения

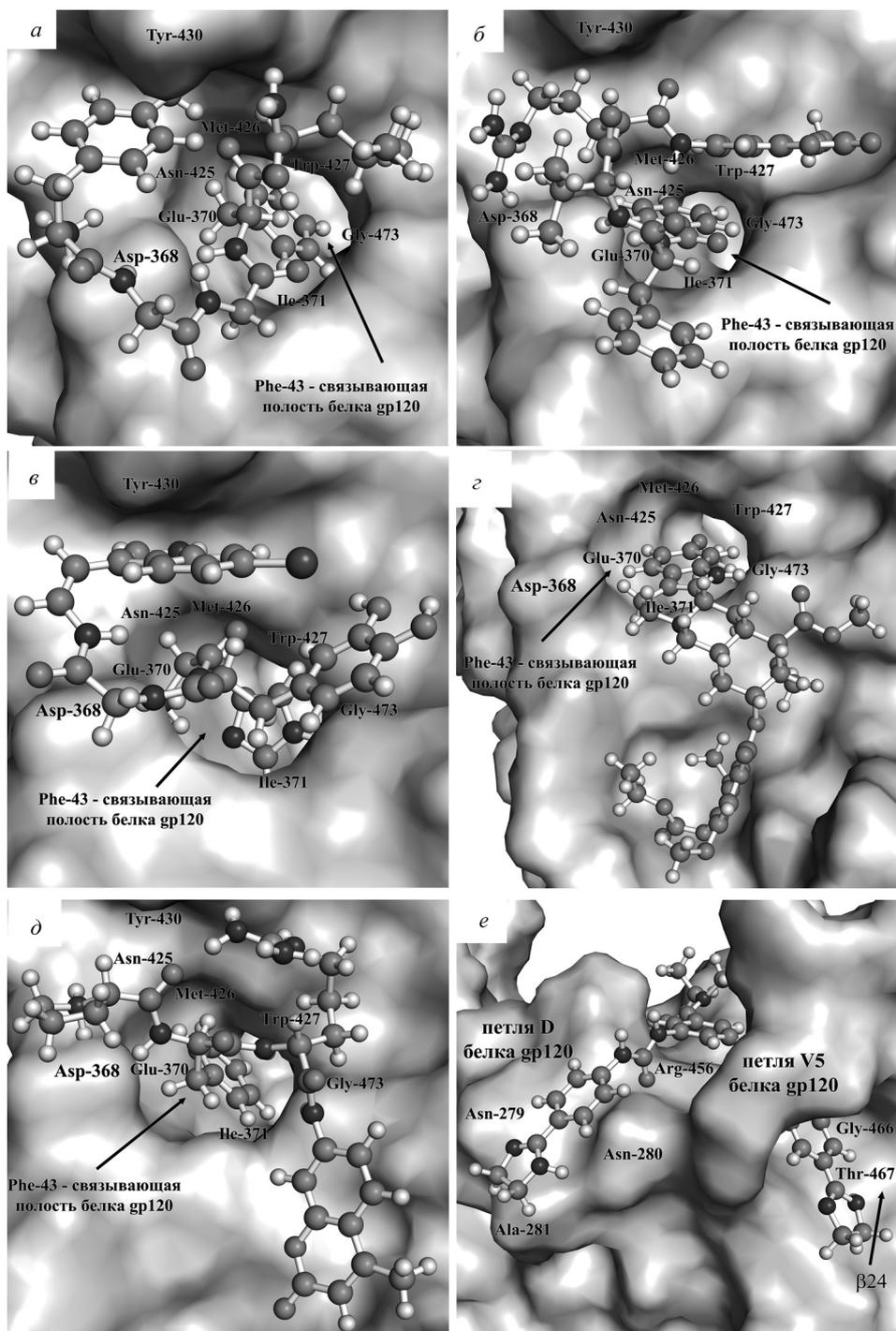


Рис. 2. Структурные комплексы соединений MMs02391040 (а), MMs03919199 (б), MMs02489375 (в), MMs01727389 (г), MMs03927127 (д) и MMs02408883 (е) с белком gp120 ВИЧ-1. Показаны фрагменты поверхности белка gp120, формирующие сайты связывания для пептидомиметиков МКА VRC01: Phe-43-связывающая полость (а–д) и участок V5/β24 (е). Отмечены аминокислотные остатки гликопротеина, вносящие определяющий вклад в специфическое связывание с этими химическими соединениями

MMs02391040 с белком gp120 характеризуются гораздо более низким значением энергии связывания по сравнению с величиной  $-9,5 \pm 0,1$  ккал/моль, измеренной экспериментальными методами для комплекса gp120/CD4 [14]. Близкие к этой величине значения свободной энергии наблюдаются для соединений MMs03919199, MMs02489375, MMs03927127 и MMs02408883 (табл. 5).

Очевидно, что временной интервал, использованный нами для проведения МД расчетов, недостаточен для того, чтобы проанализировать все возможные структурные варианты ком-

Т а б л и ц а 5. Средние значения свободной энергии  $\langle \Delta G \rangle$  образования комплексов пептидомиметиков МКА VRC01 с белком gp120 ВИЧ-1 и соответствующие им стандартные отклонения  $\Delta G_{\text{STD}}$

Пептидомиметик	$\langle \Delta H \rangle$ , ккал/моль	$(\Delta H)_{\text{STD}}$ , ккал/моль	$\langle T\Delta S \rangle$ , ккал/моль	$(T\Delta S)_{\text{STD}}$ , ккал/моль	$\langle \Delta G \rangle$ , ккал/моль	$\Delta G_{\text{STD}}$ , ккал/моль
MMs02391040	-42,7	6,0	-22,8	7,0	-19,9	6,5
MMs03919199	-34,3	7,7	-23,0	8,3	-11,3	8,0
MMs02489375	-31,7	7,0	-23,6	9,0	-8,1	7,9
MMs01727389	-30,4	4,6	-29,2	8,1	-1,2	6,1
MMs03927127	-40,4	9,7	-30,3	6,7	-10,1	8,1
MMs02408883	-33,1	6,1	-24,7	7,3	-8,4	6,7

П р и м е ч а н и е.  $\langle \Delta H \rangle$  и  $\langle T\Delta S \rangle$  – соответственно средние значения энтальпийной и энтропийной составляющих свободной энергии;  $(\Delta H)_{\text{STD}}$  и  $(T\Delta S)_{\text{STD}}$  – соответствующие этим значениям стандартные отклонения.

плексов химических соединений MMs02391040, MMs03919199, MMs02489375, MMs01727389, MMs03927127 и MMs02408883 с белком gp120 ВИЧ-1. Однако результаты расчетов, выполненных для шести стартовых моделей, представляющих статические структуры комплексов шести разных соединений с белком gp120 ВИЧ-1, показывают, что во всех рассматриваемых случаях они обладают сходными динамическими характеристиками. Это позволяет предполагать, что полученные с помощью молекулярной динамики результаты адекватно отражают основные динамические особенности исследованных надмолекулярных структур.

**Заключение.** Совместный анализ статических и динамических моделей структурных комплексов соединений MMs02391040, MMs03919199, MMs02489375, MMs01727389, MMs03927127 и MMs02408883 с белком gp120 ВИЧ-1 свидетельствует о наличии специфических и эффективных взаимодействий между ними, приводящих к маскировке аминокислотных остатков гликопротеина, критических для связывания вируса с первичным рецептором CD4 клетки-мишени (рис. 2). По данным молекулярной динамики, комплексы этих соединений с белком gp120 не испытывают существенных структурных преобразований в течение МД расчетов и характеризуются низкими значениями свободной энергии образования надмолекулярных структур (табл. 5).

Таким образом, данные молекулярного моделирования указывают на то, что химические соединения, обнаруженные в результате компьютерного поиска в базе данных MMsINC, способны к эффективной блокаде консервативных и функционально важных участков CD4-связывающего эпитопа белка gp120, и поэтому они должны пройти тестирование на анти-ВИЧ активность против широкого набора вирусных частиц.

В заключение отметим, что после опубликования данных рентгеноструктурного анализа комплекса МКА VRC01 с белком gp120 ВИЧ-1 [7] Международный банк белков (<http://www.rcsb.org/pdb/>) пополнился рядом файлов, описывающих структуры Fab-фрагментов анти-ВИЧ антител с широкой нейтрализацией, блокирующих консервативные участки оболочки вируса, отличные от CD4-связывающего эпитопа белка gp120 [4–6]. Очевидно, что в результате компьютерного поиска пептидомиметиков этих антител с помощью подхода, использованного в настоящей работе, могут быть найдены потенциальные терапевтические агенты с новыми механизмами действия, что позволит сформировать наборы соединений различных классов – перспективных кандидатов на роль базовых структур для создания эффективных противовирусных препаратов нового поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X12-022).

## Литература

1. Andrianov A. M. // Expert Opin. Drug Discov. 2011. Vol. 6. P. 419–435.
2. Sirois S., Sing T., Chou K. C. // Cur. Prot. Pept. Sci. 2005. Vol. 6. P. 413–422.
3. Engelman A., Cherepanov P. // Nature Rev. 2012. Vol. 10. P. 279–290.
4. Walker L. M., Burton D. R. // Cur. Opin. Immunol. 2010. Vol. 22. P. 358–366.
5. Kwong P. D., Mascola J. R., Nabel G. J. // Cold Spring Harbor Perspect. Med. 2011. Vol. 1. a007278.

6. McCoy L. E., Weiss R. A. // J. Exp. Med. 2013. Vol. 210. P. 209–223.
7. Zhou T., Georgiev I., Wu X. et al. // Science. 2010. Vol. 329. P. 811–817.
8. Floris M., Masciocchi J., Fanton M., Moro S. // Nucl. Acids Res. 2011. Vol. 39, suppl. 2. P. W261–W269.
9. Kwong P. D., Wyatt R., Robinson J. et al. // Nature. 1998. Vol. 393. P. 648–659.
10. Masciocchi J., Frau G., Fanton M. et al. // Nucl. Acids Res. 2009. Vol. 37, Database issue. P. D284–D290.
11. Trott O., Olson A. J. // J. Comput. Chem. 2010. Vol. 31. P. 455–461.
12. Абламейко С. В., Абрамов С. М., Анищенко В. В. и др. Суперкомпьютерные конфигурации СКИФ. Минск, 2005. – 170 с.
13. Durrant J. D., McCammon J. A. // J. Mol. Graph. Model. 2011. Vol. 29. P. 888–893.
14. Myszka D. G., Sweet R. W., Hensley P. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2000. Vol. 97. P. 9026–9031.

I. A. KASHYN, A. V. TUZIKOV, A. M. ANDRIANOV

andrianov@iboch.bas-net.by

**VIRTUAL SCREENING OF NOVEL ANTI-HIV AGENTS, PEPTIDOMIMETICS  
OF MONOCLONAL ANTIBODY VRC01 EXHIBITING BROAD VIRAL NEUTRALIZATION**

**Summary**

Based on the analysis of the structural complex between neutralizing antibody VRC01 and the HIV-1 gp120 protein, the virtual screening of chemical compounds able to mimic pharmacophore properties of the immunoglobulin antigen-binding site was carried out. Using the molecular modeling, the complexes of these compounds with gp120 were built and the evaluation of their potential inhibitory activity was performed followed by the calculation of free energy of formation of supramolecular structures. As a result, top-six compounds, which specifically and effectively interact with amino acid residues of gp120 critical for its binding to the primary receptor CD4 of target cell, were selected. In the light of the findings obtained, the identified compounds are considered as promising basic structures for the design of novel anti-HIV drugs with broad viral neutralization.

УДК 543.257.2

Е. М. РАХМАНЬКО, Л. И. БАХИР, академик А. Р. ЦЫГАНОВ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ВЫСШЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛИ И ПЛАСТИФИКАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ТЕТРАФТОРОБОРАТНОГО ЭЛЕКТРОДА

Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 23.09.2013

Тетрафторобораты различных металлов являются важными промышленными реагентами. Они применяются в цветной и черной металлургии, сельском хозяйстве, деревообработке, органическом синтезе [1]. Разработка методов их количественного определения является актуальной задачей аналитической химии. Один из таковых – потенциометрический метод определения с помощью тетрафтороборатного ионоселективного электрода (ИСЭ). Тетрафтороборатный ИСЭ также используется для количественного определения бора (предварительно переведенного в форму тетрафторобората) в различных природных и промышленных объектах с небольшим содержанием бора: минералах, рудах, горных породах, металлах, сплавах, полупроводниковых материалах, почвах, удобрениях, природных водах, растительных и животных продуктах [2].

В настоящей работе проведено исследование влияния длины углеводородных заместителей у атома азота четвертичной аммониевой соли (ЧАС) и вида пластификатора на аналитические характеристики электродов на основе тетрафтороборатов ЧАС.

**Экспериментальная часть.** В качестве реагентов применяли хлорид калия х. ч., тетрафтороборную кислоту ч. д. а., гидроксид натрия х. ч.

Мембрану готовили по методике [3]. Для этого использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки Fluka, тетрагидрофуран ч. д. а., дополнительно очищенный перегонкой по методике [4], дибутилфталат (ДБФ) и орто-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ) марки Sigma-Aldrich Chemie GmbH, содержащие основного вещества не менее 99 %. В качестве электродоактивных веществ были использованы 3,4,5-тридодецилоксибензилтриметиламмоний бромид ( $\text{TMA}^+\text{Br}^-$ ), 3,4,5-тридодецилоксибензилтриэтиламмоний бромид ( $\text{TЭА}^+\text{Br}^-$ ), 3,4,5-тридодецилоксибензилтрибутил-аммоний бромид ( $\text{TБA}^+\text{Br}^-$ ), 3,4,5-тридодецилоксибензилтрицетиламмоний бромид ( $\text{TЦA}^+\text{Br}^-$ ), 3,4,5-тридодецилоксибензилтриоктадециламмоний бромид ( $\text{ТОДА}^+\text{Br}^-$ ), тринионоктадециламмоний иодид ( $\text{ТНОДА}^+\text{I}^-$ ) с содержанием основного вещества не менее 97 %. ЧАС в представленной форме в мембране переводили в форму тетрафторобората путем вымачивания в  $10^{-1}$  моль/л растворе тетрафторобората натрия. Измерения проводили на иономере И-160.1МП. В качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, заполненный насыщенным при 20 °С раствором хлорида калия.

Для измерения мембранных потенциалов ИСЭ использовали электрохимическую цепь с переносом:



Градуировочные графики строили на основании данных по измерению потенциала пары электродов в растворах тетрафторобората натрия концентраций  $10^{-1}$ – $10^{-6}$  моль/л. Раствор тетрафторобората натрия  $10^{-1}$  моль/л готовили путем добавления к 100 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия раствора тетрафтороборной кислоты примерной концентрации 8 моль/л до ней-

тральной реакции среды ( $pH = 7 \pm 0,1$ ), контролируемой по показаниям стеклянного электрода ЭСЛ-43-07, подключенного к иономеру в качестве индикаторного, и последующем перенесении полученного раствора соли тетрафторбората натрия в колбу емкостью 1 л и доведении раствора водой до метки. Остальные растворы готовил путем последовательного разбавления.

Нижний предел обнаружения (НПО) находили следующим образом: в исходный  $10^{-4}$  моль/л раствор тетрафторбората натрия погружали пару электродов и отмечали исходный потенциал. Последовательно разбавляли раствор дистиллированной водой в 2 раза, измеряя значение потенциала после каждого разбавления. Электродную функцию снимали до тех пор, пока она не выходила на плато (значения потенциала двух соседних измерений отличались менее, чем на 2 мВ). НПО определяли как активность аниона тетрафторбората, соответствующую точке пересечения экстраполированных линейных участков графика зависимости  $E / \lg a_{BF_4^-}$ .

Для определения коэффициентов потенциометрической селективности использовали метод постоянной активности мешающего иона, в качестве которого был выбран хлорид-анион. Измеряли потенциал пары электродов в растворах тетрафторбората натрия концентраций  $10^{-1}$ – $10^{-8}$  моль/л на фоне  $10^{-3}$  моль/л раствора хлорида натрия. Точка пересечения экстраполированных линейных участков графика зависимости  $E / \lg a_{BF_4^-}$  определяла активность аниона тетрафторбората, используемую для нахождения коэффициента селективности по формуле [5]

$$K_{Cl}^{BF_4} = \frac{a_{BF_4^-}}{a_{Cl^-}^{z_{BF_4^-}/z_{Cl^-}}},$$

где  $a_{BF_4^-}$  – активность тетрафторборат-аниона;  $a_{Cl^-}$  – активность хлорид-аниона;  $z_{BF_4^-}$ ,  $z_{Cl^-}$  – заряды тетрафторборат- и хлорид-анионов соответственно.

**Результаты и их обсуждение.** Электроды на основе  $ЧАС^+BF_4^-$ , содержащие в качестве пластификатора как ДБФ, так и о-НФОЭ, характеризуются функциями с наклонами градуировочных графиков, близкими к теоретическому (таблица) в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Время отклика электродов составляло 45–60 с.

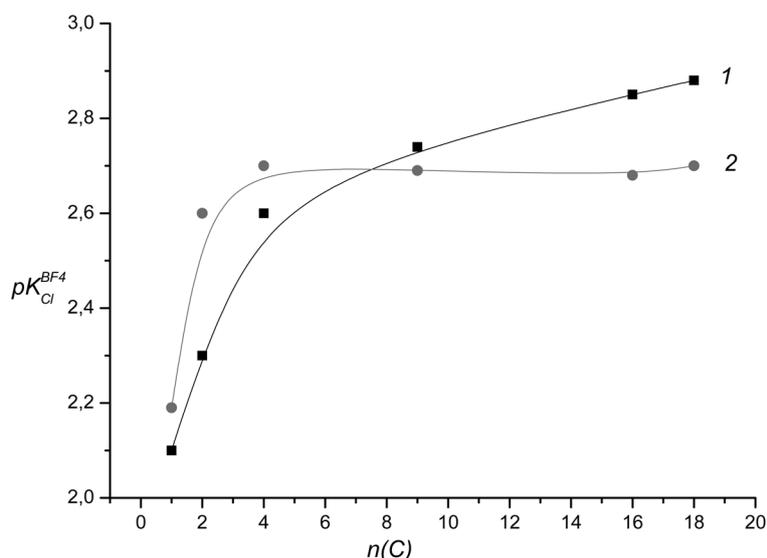
#### Наклоны электродной функции, НПО и коэффициенты селективности тетрафторборат – ИСЭ

ЭАВ <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Θ, мВ		НПО, м		K <sub>Cl</sub> <sup>BF<sub>4</sub></sup>		pK <sub>Cl</sub> <sup>BF<sub>4</sub></sup>	
	ДБФ	о-НФОЭ	ДБФ	о-НФОЭ	ДБФ	о-НФОЭ	ДБФ	о-НФОЭ
ГМ <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	56	53	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,10	2,19
ГЭ <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	55	55	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,30	2,60
ГБ <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	57	55	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,60	2,70
ТНОДА <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	56	55	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,74	2,69
ТЦ <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	57	54	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,85	2,68
ТОД <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	54	55	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,88	2,70

Значения НПО уменьшаются в 3,8 раз для электродов, имеющих в основе ДБФ пластификатор, и в 1,7 раз для электродов, имеющих в основе о-НФОЭ пластификатор, со снижением стерической доступности обменного центра ЧАС.

Значения коэффициентов потенциометрической селективности для электродов на основе ДБФ пластификатора уменьшаются в 6,1 раз, а для электродов на основе о-НФОЭ пластификатора в 3,3 раза с увеличением длины углеводородных радикалов при атоме азота ЧАС. Значения отрицательных логарифмов коэффициентов селективности резко повышаются с увеличением длины алкильных радикалов до бутильной ЧАС, а при дальнейшем увеличении длины радикалов их изменение выражено незначительно для электродов, имеющих в составе ДБФ, и практически отсутствует для электродов, содержащих о-НФОЭ. Представлена зависимость отрицательных логарифмов коэффициентов селективности тетрафторборат ИСЭ от числа атомов углерода в заместителе при атоме азота ЧАС (рисунок).

Полученные данные согласуются с представлениями о влиянии стерической доступности обменного центра ЧАС на потенциометрическую селективность [6]. Согласно [7], для одноза-



Зависимость отрицательных логарифмов коэффициентов селективности тетрафтороборат ИСЭ от количества атомов углерода в радикалах у атома азота ЧАС для электродов на основе ДБФ (1) и о-НФОЭ (2)

рядных ионов коэффициенты селективности определяются соотношением констант ионной ассоциации анионов с ионообменными центрами ЧАС, т. е.  $K_{\text{BF}_4, \text{Cl}}^{\text{pot}} \approx \sqrt{\frac{(k_{ac})_{\text{Cl}}}{(k_{ac})_{\text{BF}_4}}}$ . В свою очередь константы ассоциации описываются уравнением Айгена–Денисона–Рамзи–Фуосса [8] и для фаз с малой диэлектрической проницаемостью (пластифицированная полимерная мембрана) при 20 °С определяются, главным образом, величиной последнего слагаемого

$$\lg k_{ac} = -2,6 + 3 \lg a + 243 \lg \frac{|z_i z_R|}{aD}, \quad (2)$$

где  $D$  – диэлектрическая проницаемость растворителя;  $a$  – параметр ближайшего подхода;  $z_i, z_R$  – заряды катиона и аниона. Поскольку заряды катионов ЧАС и используемых анионов равны по модулю 1,  $K_{\text{BF}_4, \text{Cl}}^{\text{pot}}$  является функцией от величины, обратной параметру ближайшего подхода  $a$ . Параметр  $a$  является аддитивной функцией эффективных радиусов ассоциирующих ионов. Эффективный радиус тетрафтороборат-аниона составляет 0,228 нм, хлорид-аниона – 0,181 нм [9]. Энтальпии гидратации – 274 и 381 кДж/моль соответственно [10]. Анион  $\text{BF}_4^-$  является более крупным по сравнению с хлорид-анионом и константа ионной ассоциации для него в меньшей степени зависит от стерической доступности обменного центра ЧАС. Увеличение стерической доступности обменного центра ЧАС приводит к более сильному увеличению констант ионной ассоциации с анионами малого радиуса, что влечет за собой повышение  $K_{\text{BF}_4, \text{Cl}}^{\text{pot}}$ . Это отрицательно сказывается на селективности. Наоборот, чем длиннее алкильные радикалы и, следовательно, чем более стерически затруднен обменный центр, тем ниже должны быть значения  $K_{\text{BF}_4, \text{Cl}}^{\text{pot}}$ . Однако на практике для ЧАС с длиной алкильных радикалов больше 4 атомов углерода коэффициенты селективности увеличиваются незначительно. Это объясняется тем, что эффективный «электростатический» радиус катионов ЧАС с алкильными заместителями длиннее бутила много меньше геометрического и практически не зависит от числа атомов углерода в этих заместителях, поскольку анион может проникать между алкильными цепями [6]. Тем не менее для создания электродов, обладающих повышенной селективностью к тетрафтороборат-аниону, более целесообразно использовать ЧАС с заместителями, имеющими большое число атомов углерода.

### Литература

1. Зефирова Н. С. Химическая энциклопедия. М., 1998. Т. 5.
2. Корята И. Ионоселективные электроды. М., 1989.

3. *Никольский Б. П.* Ионоселективные электроды. СПб., 1980.
4. *Кейл Б.* Лабораторная техника органической химии. М., 1966.
5. *Камман К.* Работа с ионоселективными электродами. М., 1980.
6. *Егоров В. В.* // ЖАХ. 2010. Т. 65, № 11. С. 1207–1216.
7. *Schaller U., Bakker E., Spichiger U. E., Pretsch E.* // Analytical Chemistry. 1994. Vol. 66. P. 391–398.
8. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М., 1979.
9. *Никольский Б. П.* Справочник химика. М., 1966.
10. *Derek W. Smith* // J. of Chem. Educ. 1977. Vol. 54, N 9. P. 541–548.

*E. M. RAKHMAN'KO, L. I. BAKHIR, A. R. TSYGANOV*

lyudagra4ewa@yandex.ru

**INFLUENCE OF THE QUATERNARY AMMONIUM SALT STRUCTURE  
AND THE PLASTICIZER ON THE TETRAFLUOROBORATE ELECTRODE SELECTIVITY**

**Summary**

The research of hydrocarbonic substitutes at quaternary ammonium salt nitrogen atom length influence and the kind of plasticizer on tetrafluoroborate electrodes analytical characteristics has been carried out. The functions of electrodes have theoretical gradients. The detection limits change from  $5.0 \cdot 10^{-6}$  to  $1.3 \cdot 10^{-6}$  mol/l. It is shown that the reason of potentiometric selectivity coefficient decrease is the increase of the steric difficulty of the QAS exchange center.

УДК 547.95:579.66

А. И. ВАСИЛЬКЕВИЧ<sup>1</sup>, М. А. КИСЕЛЬ<sup>1</sup>, Л. А. ЕРОШЕВСКАЯ<sup>2</sup>, А. Н. РЫМКО,<sup>2</sup>  
член-корреспондент А. И. ЗИНЧЕНКО<sup>2</sup>

## СИНТЕЗ ФОСФАТИДИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО КИНЕТИНРИБОЗИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОЛИПАЗЫ D *STREPTOMYCES NETROPSIS*

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск

<sup>2</sup>Институт микробиологии НАН Беларуси, Минск

Поступило 11.12.2013

**Введение.** Известно, что противовирусные и противоопухолевые препараты на основе модифицированных нуклеозидов имеют ряд недостатков. Прежде всего, в некоторых клетках-мишенях отсутствуют нуклеозидкиназы, способные эффективно осуществлять начальный этап метаболической активации таких нуклеозидов [1]. Более того, многие нуклеозиды плохо проникают в клетки и поэтому большая часть их выводится из организма в неизменном виде. Отсюда, поиск препаратов, способных с большей эффективностью проходить сквозь клеточную мембрану, является актуальной задачей [2].

Из теоретических соображений, 5'-монофосфатные производные модифицированных нуклеозидов являются более перспективными фармакологическими субстанциями, чем исходные нуклеозиды. Этот вывод основан на том, что у нуклеозидмонофосфатов короче цепь метаболической активации и они активны даже в клетках, в которых отсутствуют нуклеозидкиназы. Однако нуклеозидмонофосфаты, являясь заряженными молекулами, плохо проникают через гидрофобную клеточную мембрану.

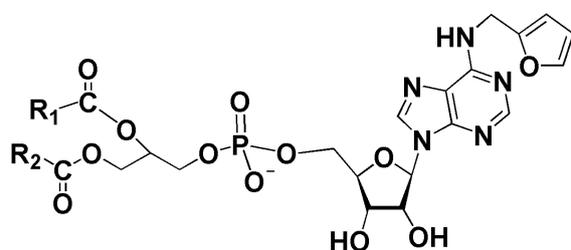
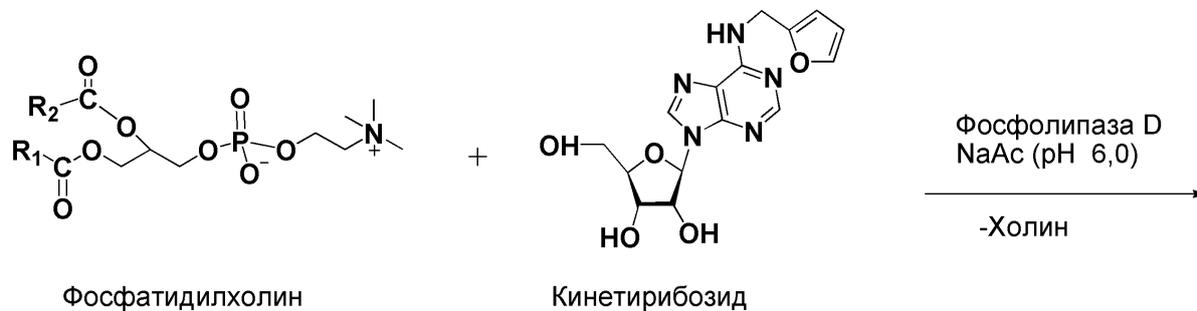
Одним из простых и эффективных подходов к решению проблемы транспорта лекарственных нуклеозидов через гидрофобные липидные биологические мембраны в клетку является химическая модификация нуклеозидов остатками жирных кислот или фосфолипидами [1; 3–8]. Такие конъюгаты содержат фосфатидильный остаток в качестве нетоксичной транспортной группы, которая защищает нуклеозид от инактивации ферментами и, обладая высокой аффинностью к клеточным мембранам, облегчает проникновение лекарства в пораженные клетки. В клетках происходит постепенное освобождение нуклеозида, причем в ряде случаев уже в 5'-монофосфорилированной форме, что укорачивает цепь трансформации нуклеозида в действующее соединение – нуклеозид-5'-трифосфат. Как упоминалось выше, последнее обстоятельство имеет решающее значение для тех систем, где отсутствуют соответствующие нуклеозидкиназы.

Одним из модифицированных нуклеозидов, который сравнительно недавно предложено использовать в качестве высокоэффективного противоопухолевого средства, является рибозид фитогормона кинетина.

Кинетинрибозид проявляет цитотоксическую активность в культуре клеток мышей, человека и опухолей растений [9]. Его антипролиферативные и апоптозные эффекты на опухолевых клетках человека также надежно документированы [10]. Цитотоксические эффекты кинетинрибозид обусловлены его способностью вызывать быстрое истощение АТФ, приводя к генотоксическому стрессу, который активирует ген *CDKN1A* и другие ответственные за стресс гены [11]. Недавно было показано, что кинетинрибозид проявляет терапевтическую эффективность в отношении острого миелобластного лейкоза [12] и антипролиферативную активность на клетках рака прямой кишки [13]. Таким образом, кинетинрибозид играет важную роль при индукции клеточной гибели у клеток различных типов опухолей и может рассматриваться в качестве перспективного кандидата на статус противоопухолевого средства. Ранее [5; 6] нами для получения

фосфолипидных аналогов нуклеозидов был применен вместо трудоемкого химического синтеза [7; 8] ферментативный способ, который заключается в переносе фосфатидильного остатка с фосфатидилхолина на первичную гидроксильную группу рибозы под действием микробной фосфолипазы D (КФ 3.1.4.4).

Цель исследования – синтез фосфатидил-N<sup>6</sup>-фурфуриладенозина (ФФА) из кинетинрибозида и фосфатидилхолина с помощью микробной фосфолипазы D.



Фосфатидил-N<sup>6</sup>-фурфуриладенозин

**Материалы и методы исследования.** В качестве фосфолипидного субстрата использовали фосфатидилхолин, выделенный из препарата соевого лецитина Epicuron-200 фирмы Lucas Meyer (Германия) с помощью флэш-хроматографии на силикагеле. Процедура получения препарата фосфолипазы D *Streptomyces netropsis* описана нами в [5]. Используемый в работе кинетинрибозид синтезировали методом ферментативного трансгликозилирования, как было описано ранее [14].

Тонкослойную хроматографию (ТСХ) проводили на пластинках Silufol-UV<sub>254</sub> (Serva, Германия) в системах растворителей хлороформ–метанол–14 н. NH<sub>4</sub>OH (14 : 4 : 0,15, система 1) и хлороформ–метанол–7 н. NH<sub>4</sub>OH (13 : 5 : 1, система 2). Обнаружение веществ на хроматограммах определяли по флуоресценции пятен при УФ-освещении и с помощью специфического реагента на фосфолипиды [15], а также проявлением 10 %-ным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в метаноле с последующим нагреванием пластинки до 200 °С. Содержание фосфора в образцах определяли по методу, предложенному в [15].

Спектры поглощения записывали на регистрирующем спектрофотометре UV-1202 фирмы Shimadzu (Япония). Спектры ПМР регистрировали на приборе Avance 500 (Bruker, Германия). Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта.

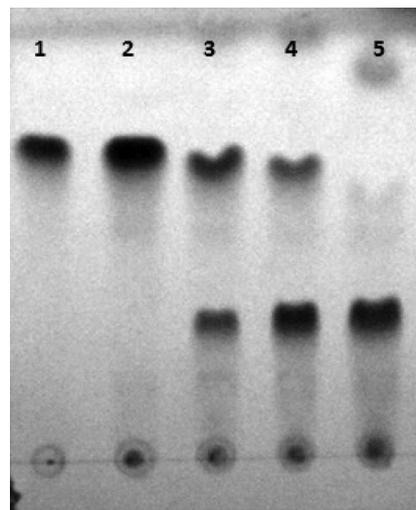
**Результаты и их обсуждение.** На первом этапе работы был проведен анализ состава и структуры продуктов, образующихся в ходе изучаемого ферментативного процесса. На рисунке представлена хроматограмма реакционной смеси, из которой видно, что ферментативный процесс сопровождается накоплением нового продукта. Его фосфолипидная природа подтверждается окрашиванием пятна при обработке хроматограммы специфическим реагентом на фосфолипи-

ды [15]. В спектре поглощения продукта после его выделения с помощью флэш-хроматографии наблюдается полоса поглощения при 268 нм (этанол), характерная для гетероциклического основания (кинетинрибозида). Соотношение содержания фосфора и хромофора в образующемся фосфолипиде составляет 1 : 1.

Проведенные эксперименты по определению условий реакции трансфосфатидилирования позволили предложить следующую методику синтеза ФФА. Реакционную смесь (14,4 мл), содержащую 50 мг (3,6 ммоль) кинетинрибозида, 9,65 мл хлороформа, 1,152 мл 2,5 М Na-ацетатного буфера (рН 6,0), 350 мг фосфатидилхолина, 0,72 мл 2 М CaCl<sub>2</sub> и 2,8 мл фильтрата культуральной жидкости, содержащего фосфолипазу D, перемешивали при 37 °С в течение 18 ч. Выход реакции синтеза ФФА составил >95 мол. %. Целевой продукт из конечной реакционной смеси выделяли, используя методику, описанную в [5], с последующей очисткой с помощью флэш-хроматографии.

Структура целевого продукта доказана на основании анализа данных ТСХ (рисунок), УФ-спектроскопии ( $\lambda = 268$  нм) и спектров <sup>1</sup>H ЯМР в дейтерохлороформе в присутствии тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. На хроматограмме наблюдается только один фосфолипидный продукт, что указывает на фосфатидилирование кинетинрибозида по первичной гидроксильной группе. Дополнительным доказательством этого факта является спектр <sup>1</sup>H ЯМР, в котором наблюдается сдвиг сигнала протонов H5' в слабое поле на 0,3 м. д. по сравнению со спектром кинетинрибозида. В спектре ЯМР также присутствуют сигналы, характерные для фосфатидильной группы (протоны метильных групп жирных кислот, протоны глицеринового остатка) и групп, соответствующих протонам кинетинрибозида, в соотношении, эквивалентном их наличию в разных группах молекулы. Ниже приводятся данные спектра. <sup>1</sup>H ЯМР ( $\delta$ , м. д., J, Гц): 0,85 с (6H, 2(CH<sub>3</sub>)), 1,23с (42H, 21(CH<sub>2</sub>)), 1,47с (4H, 2( $\beta$ -CH<sub>2</sub>)), 1,99с (4H, CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>), 2,20с (4H, 2( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>)), 2,51с (2H, CH<sub>2</sub>-sn1), 3,81с (2H, H5'), 3,9с (2H, CH<sub>2</sub>-sn3), 4,06с (2H, H4'), 4,22д (1H, 1H, H3', J = 4,2 Гц), 4,3 (1H, H2'), 4,61д (1H, OH3', J = 5,1 Гц), 4,7с (1H, OH2'), 5,08с (1H, CH-sn2), 5,29м (4H, (-CH=CH-) и -CH<sub>2</sub>-NH), 5,95д (1H, H1', J = 5,8 Гц), 6,22д (1H, -CH=, J = 3,2 Гц), 6,32м (1H, -CH=), 7,49м (1H, =CH-O), 8,16с (1H, NH), 8,23с (1H, H-8), 8,41с (1H, H-2).

**Заключение.** Таким образом, в настоящей работе экспериментально обоснована возможность использования препарата фосфолипазы D *S. netropsis* для препаративного синтеза ранее неизвестного конъюгата фосфолипида с фармакологически перспективным нуклеозидом – кинетинрибозидом. Имеются основания полагать, что такая депонированная форма кинетинрибозида будет способствовать его стабильности в русле крови и повышению адресности доставки в клетки-мишени.



Тонкослойная хроматограмма кинетинрибозида (1) и реакционной смеси до (2) и после синтеза ФФА в течение 0,5 (3), 8 (4) и 17 (5) ч. Пятна кинетинрибозида и ФФА визуализированы при освещении УФ-светом

## Литература

- Alexander R. L., Kucera G. L. // Curr. Pharm. Des. 2005. Vol. 11, N 9. P. 1079–1089.
- Galmardini C. M., Popowycz F., Joseph B. // Curr. Med. Chem. 2008. Vol. 15, N 11. P. 1072–1082.
- Малекин С. И., Кругляк Ю. Л., Хромова Н. Ю. и др. // Биоорган. химия. 1997. Т. 23, № 8. С. 648–654.
- Шастина Н. С., Мальцева Т. Ю., Дьякова Л. Н. и др. // Биоорган. химия. 2013. Т. 39, № 2. С. 184–193.
- Birichevskaya L. L., Eroshevskaya L. A., Kisel M. A., Zinchenko A. I. // Chem. Nat. Compd. 2006. Vol. 42, N 1. P. 32–35.
- Birichevskaya L. L., Kvach S. V., Sivets G. G. et al. // Biotechnol. Lett. 2007. Vol. 29, N 4. P. 585–591.
- Shuto S., Itoh H., Sakai A. et al. // Bioorg. Med. Chem. 1995. Vol. 3, N 3. P. 235–243.
- Damjanovic J., Iwasaki Y. // J. Biosci. Bioeng. 2013. Vol. 116, N 3. P. 271–280.
- Griffaut B., Bos R., Maurizis J. C. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2004. Vol. 34. P. 271–275.
- Cheong J., Goh D., Yong J. W. H. et al. // Mol. Biosyst. 2009. Vol. 5. P. 91–98.
- Cabello C. M., Bair W. B., Ley S. et al. // Biochem. Pharmacol. 2009. Vol. 77. P. 1125–1138.

12. McDermott S. P., Eppert K., Notta F. et al. // *Blood*. 2012. Vol. 119, N 5. P. 1200–1207.
13. Rajabi M., Gorincioi E., Santaniello E. // *Nucleosides, Nucleotides, Nucleic Acids*. 2012. Vol. 31, N 6. P. 474–481.
14. Береснев А. И., Ерошевская Л. А., Квач С. В., Зинченко А. И. // *Весті НАН Беларусі. Сер. біял. навук.* 2013. № 3. С. 73–77.
15. Vaskovsky V. E. Kostetsky E. Y., Vasendin I. M. // *J. Chromatogr.* 1975. Vol. 114, N 1. P. 129–141.

A. I. VASILKEVICH, M. A. KISEL, L. A. EROSHEVSKAYA, A. N. RYMKO, A. I. ZINCHENKO

vasilkevich@iboch.bas-net.by; kisel@iboch.bas-net.by; ljarosha@yandex.ru; ingecate@mail.ru; zinch@iboch.bas-net.by

**SYNTHESIS OF KINETIN RIBOSIDE PHOSPHATIDYL DERIVATIVE  
USING *STREPTOMYCES NETROPSIS* PHOSPHOLIPASE D**

**Summary**

Herein, the environmentally friendly synthesis of the earlier unknown phospholipid analog of kinetin riboside was carried out using phospholipase D of *Streptomyces netropsis*. Kinetin riboside and soybean lecithin served as substrates. A maximum degree of nucleoside conversion to 5'-phosphatidyl derivative of kinetin riboside at 37°C to 6 h exceeds 95%. The structure of target product was confirmed by UV and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

УДК 541.1:541.6:678.06:62-278

Член-корреспондент А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ, В. В. УСОСКИЙ, Е. С. ВАРСЛОВАН

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

Поступило 03.02.2014

Важной проблемой физической химии и технологии высокомолекулярных дисперсных структур является их устойчивость к силам капиллярной контракции, развивающимся при удалении жидкой дисперсионной среды испарением [1–3]. При получении пористых полимерных мембран методом инверсии фаз необходимой стадией технологического процесса является их сушка. Поскольку фазоинверсионные мембраны представляют собой импрегнированные жидкостью ультрапористые структуры, при испарении из открытого капилляра жидкости, полностью смачивающей стенки, в порах образуются вогнутые микромениски поверхности раздела «жидкость–воздух». Возникающее капиллярное давление приводит к сжиманию капилляра под действием сил контракции и при достаточной эластичности стенок капилляра система полностью и необратимо утрачивает пористость – становится монолитной [2–4]. Поскольку давление, приводящее к капиллярной контракции в соответствии с уравнением Лапласа:

$$P = 2\gamma \cos\Theta / r,$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение жидкости;  $\Theta$  – краевой угол смачивания;  $r$  – радиус поры, имеющей форму капилляра, обратно пропорционально радиусам капилляров, микрофильтрационные мембраны и некоторые марки ультрафильтров могут быть высушены практически без потери пористости. Однако для мелкопористых мембран капиллярная контракция значительно осложняет их получение в сухом виде. Уменьшение размеров пор приводит к возрастанию капиллярного давления, что в свою очередь усиливает контракцию, и процесс становится лавинообразным. Следует отметить, что процессы капиллярной контракции в большей степени выражены для неармированных мембран, например, полых волокон. В случае плоских мембран на армирующей подложке армирующий материал препятствует протеканию усадочных явлений.

Наиболее широко используемый метод предотвращения коллапса пор при получении полупроницаемых мембран состоит в замене воды на жидкость с очень низкой упругостью паров, например, глицерин. Если эта жидкость индифферентна к полимеру, то мембрана в течение определенного промежутка времени сохраняет исходную пористую структуру, однако вследствие испарения импрегнирующей жидкости гидравлическая проницаемость мембраны постепенно уменьшается.

В данной работе исследована возможность восстановления пористой структуры полволоконных мембран на основе полисульфона, подвергшихся капиллярной контракции.

Объектом исследований являлись полисульфоновые полволоконные ультрафильтрационные мембраны, полученные методом инверсии фаз из растворов полисульфона (ULTRASON-S, BASF, Германия) в диметилацетамиде (BASF, Германия), содержащем полиэтиленгликоль (polyglycol 400, Clariant GmbH, Германия) и поливинилпирролидон (ПВП) марки К-90 ( $\langle M \rangle = 1300000$  г/моль, BASF, Германия). ПВП использовался в качестве гидрофилизующей добавки для полисульфона, а также для регулирования вязкости прядильного раствора.

Оборудование для получения полых волокон описано ранее [5]. Условия формования капиллярных полисульфоновых мембран приведены в таблице.

### Условия формирования капиллярных полисульфоновых мембран

Тип фильеры	коническая
Диаметр внешнего кольцевого отверстия, мм	1,8
Диаметр внутреннего кольцевого отверстия, мм	0,3
Расстояние от фильеры до зеркала приемной ванны (air gap), см	100
Вязкость прядильного раствора, сПа s	3000–4000
Скорость подачи прядильного раствора, мл/мин	5,34
Внутренний осадитель	вода
$T$ , °C внутреннего осадителя	60 °C

Сформованные волокна отмывали от остаточного растворителя, импрегнировали водным раствором глицерина, сушили до постоянной массы при 40 °C и хранили на воздухе. Импрегнирование волокна водными растворами глицерина в течение 10–15 мин с последующей сушкой позволяет нивелировать влияние капиллярной контракции и в значительной степени сохранить исходную проницаемость волокна. Такая обработка эффективна при концентрации глицерина более 40 %. В этом случае достигается заполнение пор мембраны труднолетучей жидкостью, которая препятствует протеканию усадочных явлений при последующем высушивании образца.

Постобработку сухих волокон проводили водными растворами декстранов, поливинилпирролидона (К-15, К-30), поливинилового спирта и полиэтиленгликолей (ПЭГ) с молекулярной массой 400–40000. Измерение производительности полых волокон по воде проводили на стенде (рис. 1), включающем шестеренчатый насос (тип DGS.68PPT, Tuthill corp.) и ячейку проточного типа, состоящую из входного и выходного капилляров и нанизанного на них образца волокна длиной 0,6 м. Давление на входном капилляре составляло 1,3 атм., на выходном – 1,0 атм. Разность давлений контролировалась манометрами. Объемная подача раствора на волокно составляла 3 л/ч. Значение удельной производительности мембран вычислялось по формуле

$$J = V / \pi d l,$$

где  $V$  – объем жидкости, прошедший через мембрану за время  $t$ ;  $d$  – внутренний диаметр волокна;  $l$  – длина волокна.

Электронно-микроскопическое изучение поперечных сколов волокон проводили на растровом электронном микроскопе LEO 1420. Сколы образцов мембран готовили методом криогенного разлома с последующим нанесением слоя золота методом катодного распыления в вакуумной установке ЕМІТЕСН К 550Х (Германия). Геометрические характеристики мембран, такие как внутренний диаметр волокна и толщина стенки, были определены с помощью оптического микроскопа.

Полученные полые волокна характеризуются выраженной асимметричной структурой в поперечном сечении (рис. 2). В канале полого волокна расположен тонкий скин-слой, строение которого определяет основные транспортные свойства мембран: производительность и селективность. Исходные образцы имели следующие характеристики:

- производительность по дистиллированной воде 350–450 л/м<sup>2</sup> · ч;
- точка пузырька >6 атм;
- внутренний диаметр волокна – 1,04 мм;
- толщина стенки – 0,29 мм.

Импрегнирование мембран водными растворами глицерина позволяет обеспечить хранение полых волокон в течение года практически без потери из проницаемости. Однако при увеличении времени хранения проницаемость волокон монотонно уменьшается. Так, при хранении полого волокна на воздухе в течение двух лет его производительность уменьшается в 4–5 раз и не восстанавливается при длительном за-

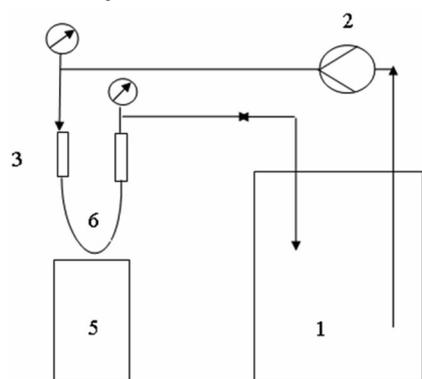


Рис. 1. Испытательная ячейка для определения транспортных характеристик полволоконных мембран: 1 – емкость для исходного раствора; 2 – насос; 3 – капилляры-держатели мембран; 4 – манометры; 5 – емкость для фильтрата; 6 – образец мембраны

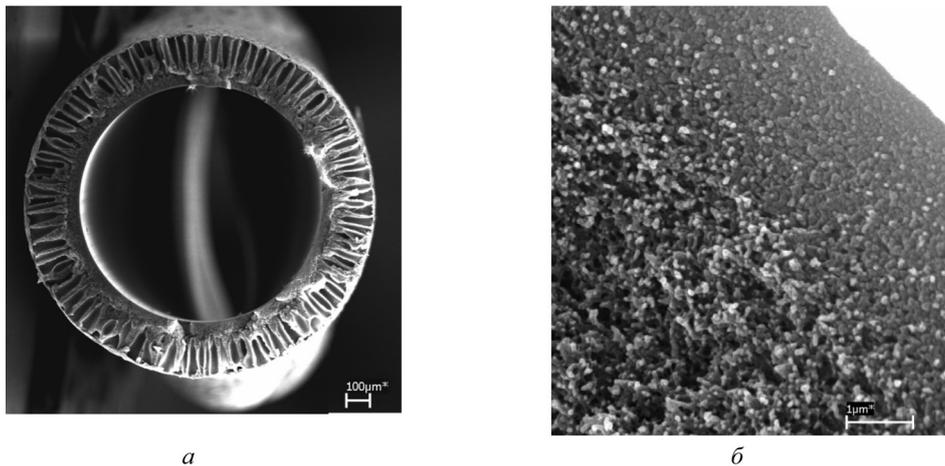


Рис. 2. Поперечный скол (а) и его фрагмент (б) полого волокна

мачивании в воде. Это может быть связано с постепенным удалением глицерина из порового пространства и протеканием усадки в результате капиллярной контракции.

При оценке структурных изменений и, соответственно, проницаемости полых волокон после длительного хранения методом калибровки нами обнаружен неожиданный эффект восстановления проницаемости капиллярных мембран при их обработке разбавленными водными растворами полиэтиленгликолей (рис. 3, 4). Сущность эффекта заключается в следующем. Полое волокно после длительного хранения замачивали в дистиллированной воде в течение суток и определяли его водопроницаемость, которая составила  $60\text{--}80 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$ . Затем волокно обрабатывали 0,3 %-ным раствором ПЭГ-20000. В течение 1–3 мин обработки производительность мембраны по раствору ПЭГ резко возросла до  $190 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$ , а после замещения раствора ПЭГ на дистиллированную воду составила  $320 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$  (рис. 4). Установлено, что на процесс восстановления пористой структуры мембран существенное влияние оказывает молекулярная масса ПЭГ (рис. 3). Продукты с молекулярной массой в интервале 400–1450 не оказывают существенного влияния на производительность мембран, наибольший эффект достигается в случае полиэтиленгликолей с молекулярной массой 6000–20000. Использование других водорастворимых полимеров, например, декстранов, поливинилпирролидона или поливинилового спирта не приводило к существенным изменениям проницаемости полых волокон.

Дополнительно нами проанализирована эффективность обработки растворами ПЭГ-20000 образцов сухих полых волокон, полученных с использованием импрегнирующих растворов глицерина различной концентрации (рис. 4). Как видно, при использовании описанной обработки производительность по воде возрастает практически для всех образцов, импрегнированных водными растворами глицерина. Исключение составил образец, высушенный без импрегнирования. Сопоставление экспериментальных данных свидетельствует, что независимо от предистории исходных мембран их кратковременная обработка разбавленными растворами ПЭГ приводит к получению практически идентичных по проницаемости (а следовательно, и по структуре) материалов с производительностью по дистиллированной воде в  $290\text{--}350 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$ .

Известно, что пористость мембран, представляющих собой после сушки криптогетерогенные системы, может быть частично или полностью восстановлена путем обработки пластификатором, вызывающим частичное набухание полимера. Этот эффект детально исследован нами ранее [6] для микрофильтрационных мембран из регене-

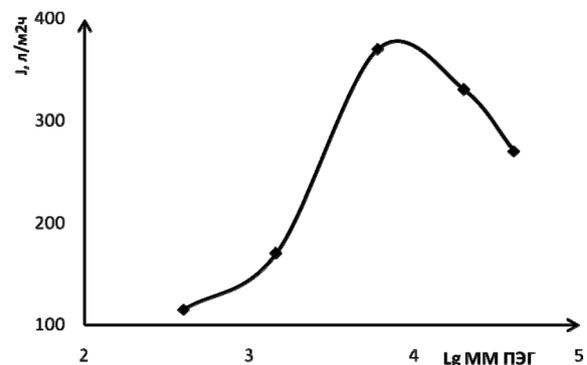


Рис. 3. Зависимость производительности полых волокон со сроком хранения два года после обработки 0,3 %-ными растворами ПЭГ различной молекулярной массы. Продолжительность обработки 5 мин

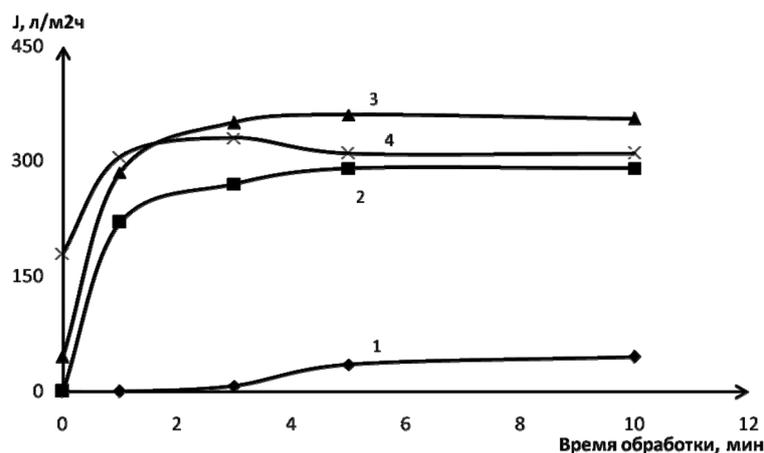
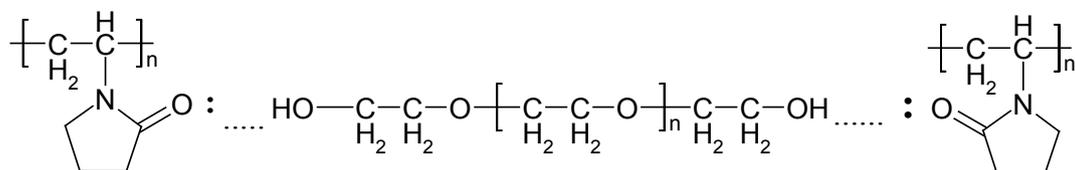


Рис. 4. Зависимость производительности полых волокон от продолжительности обработки раствором ПЭГ-20000. Импрегнирующие растворы: 1 – без импрегнации; 2 – 10 %-ный глицерин; 3 – 20 %-ный глицерин; 4 – 30 %-ный глицерин

рированной целлюлозы. В данном случае водные растворы ПЭГ не могут считаться пластификаторами для полисульфона. Возможными причинами наблюдаемых явлений могут быть следующие. Как отмечалось выше, исследуемые полые волокна получены из полисульфона, гидрофилизованного добавками ПВП. В [7] методом ИК фурье-спектроскопии было показано, что при смешивании низкомолекулярных ПЭГ ( $M = 400$  г/моль) с поливинилпирролидоном в стехиометрическом соотношении 15 молекул ПЭГ на 100 мономерных звеньев ПВП ( $M = 1000000$  г/моль) (36 масс. %) образуется интерполимерный комплекс. Повышение концентрации ПЭГ приводит к набуханию, а затем постепенному растворению комплекса [7]. Неограниченная растворимость ПВП в ПЭГ-400 обусловлена образованием водородных связей между карбонильными группами мономерных звеньев ПВП и концевыми гидроксильными группами цепей ОЭГ. Образовав две водородные связи своими концевыми гидроксильными группами, ОЭГ играет роль обратимого сшивающего агента для макромолекул ПВП [8]:



В рассматриваемом случае роль ПЭГ заключается, по-видимому, в том, что за счет взаимодействия с ПВП, содержащемся в матрице мембраны, макромолекулы ПЭГ выполняют функцию своеобразного «клина», раздвигающего поровое пространство и тем самым восстанавливающего исходную пористую структуру селективного слоя. Именно этим объясняется установленная зависимость эффекта от молекулярной массы ПЭГ. Для низкомолекулярных образцов ( $M = 400$ – $1450$ ) размеры «клина» являются недостаточными. При увеличении молекулярной массы ПЭГ более 20000 на процесс восстановления пористой структуры оказывает влияние дополнительный эффект модифицирования мембраны растворенным веществом, приводящий к уменьшению производительности.

Таким образом, полые волокна из полисульфона, импрегнированные водными растворами глицерина, представляют собой криптоконденсационные системы, сохраняющие «память» о структуре полимера в набухшем состоянии. Установлен аномальный эффект восстановления пористой структуры и проницаемости полисульфоновых полых волокон, подвергшихся капиллярной контракции, после обработки разбавленными растворами полиэтиленгликолей с  $M = 6000$ – $20000$ . Высказано предположение, что обнаруженный эффект обусловлен расклинивающим действием ПЭГ в результате взаимодействия с гидрофилизирующей добавкой – поливинилпирролидоном.

## Литература

1. Чураев Н. В. Физико-химия процессов массопереноса в пористых телах. М., 1990. – 272 с.
2. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны. М., 1981. – 252 с.
3. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М., 1999. – 513 с.
4. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембраны. М., 1991. – 336 с.
5. Варслован Е. С., Бильдюкевич А. В., Мовчанский М. А. // Материалы, технологии, инструменты. 2003. № 3. С. 35–40.
6. Бильдюкевич А. В. // Мембраны. Серия Критические технологии. 2006. № 2 (30). С. 3–10.
7. Feldstein M. M., Roos A., Chevallier C. et al. // Polymer. 2003. Vol. 44, N 6. P. 1819–1834.
8. Feldstein M. M., Lebedeva T. L., Shandryuk G. A. et al. // Polym. Sci. 1999. Vol. 41 (8). P. 854–865.

*A. V. BILDYUKEVICH, V. V. USOSKY, E. S. VARSLOVAN*

uf@ifoch.bas-net.by; usosky@gmail.com

### **RESTORATION OF THE POROUS STRUCTURE OF POLYSULPHONE-BASED ULTRAFILTRATION MEMBRANES**

#### **Summary**

Polysulfone hollow fiber ultrafiltration membranes cast from the polysulfone solution in dimethylacetamide containing PEG 400 as porophore and hydrophilized with additives of polyvinylpyrrolidone K-90 have been tested after long term storage. The specific influence of the dilute solutions of PEG with  $M = 6000\text{--}20000$  on the membrane permeability has been found. The short term treatment by PEG dilute solutions has restored the pore structure and the membrane permeability following the capillary contraction. It is assumed that the detected effect is caused by the wedge action of PEG due to its interaction with polyvinylpyrrolidone in the membrane matrix.

UDC 54.057:577.113.4

G. G. SIVETS

**SYNTHESIS OF PURINE MODIFIED 2',3'-DIDEOXY-2',3'-DIFLUORO-  
D-ARABINOFURANOSYL NUCLEOSIDES  
FROM THE UNIVERSAL CARBOHYDRATE PRECURSOR***(Communicated by Corresponding Member I. A. Mikhailopulo)**Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences, Minsk**Received on 26.02.2014*

Based on advances in the medicinal chemistry of nucleosides over the past years, synthetic nucleoside analogues have provided key medicines for treatment of different viral infections. Introduction of a fluorine atom into nucleosides may lead to a change in biological activity, lipophilicity or bioavailability [1; 2]. Unique properties of the fluorine substituent, such as small size and strong electronegativity, which can mimic either a hydrogen or a hydroxyl, may critically influence both the pharmacokinetic properties or toxicity of a drug. It has been established that fluorination of a nucleoside in the sugar moiety or heterocyclic base may alter binding of the nucleoside with enzymes involved in its metabolism and may exert influence on the stereochemistry of the pentofuranose ring of the nucleoside molecule in solution [3; 4].

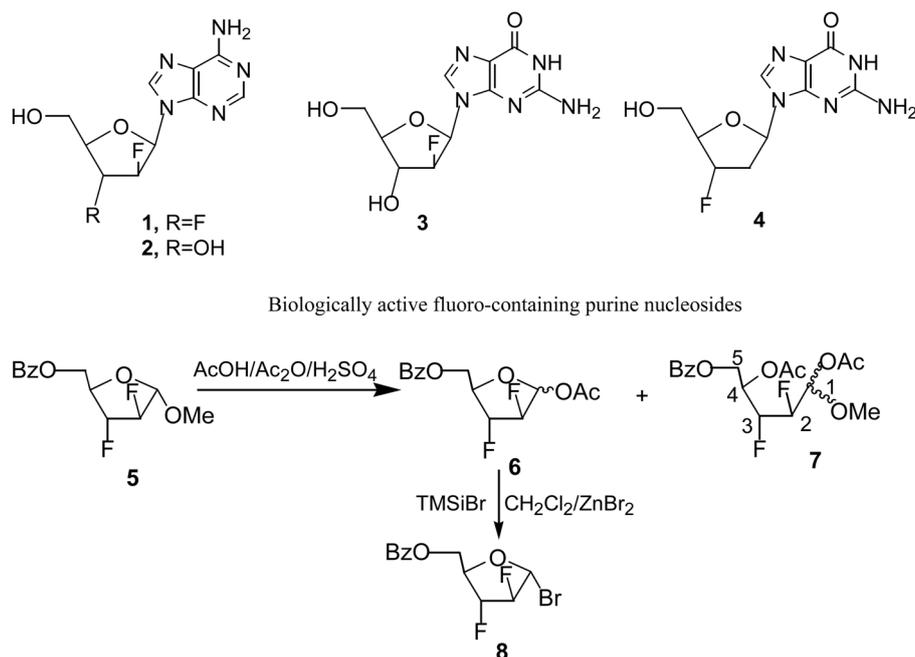
Nucleosides fluorinated at the 2'-position exhibit interesting biological properties [1; 5]. Among the series, purine nucleosides with 2'-ara-fluorine substitution are of special interest because the location of the fluorine atom in the  $\beta$ -orientation of the carbohydrate moiety affects phosphorylation of these analogues, provides metabolic and acidic stabilities of the glycosidic bond and therefore has an impact on the antiviral and anticancer activities of fluorinated nucleoside analogues.

In our previous investigations, we have found that 9-(2,3-dideoxy-2,3-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl) adenine (**1**) possesses potent antiviral activity against HIV-1 *in vitro* [6]. A number of purine nucleosides with 2'-fluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl moiety were synthesized and tested for their biological activity. Thus, 9-(2-deoxy-2-fluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl)adenine (**2**) have been shown to display potent antiparasitic activity against *T. vaginalis in vitro* [7] and its guanine analogue **3** demonstrated anticancer activity against humane leukemic T-cell lines (figure) [8]. Besides, 3'- $\alpha$ -fluoro-2',3'-dideoxyguanosine (**4**) showed high anti-HIV activity in MT-4 cells and at present time its valyloxy-propionyl ester prodrug is being developed for antiviral therapy of patients infected by HIV as well as hepatitis B virus [9].

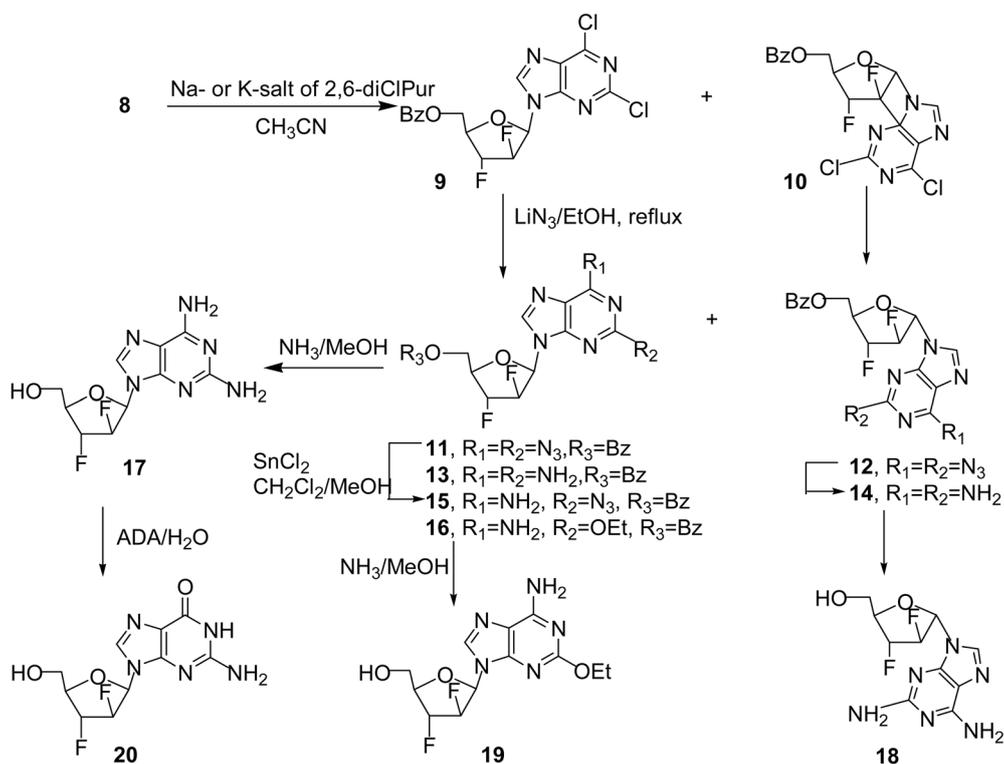
Our preceding studies on the convergent approach to the purine 2',3'-dideoxy-2',3'-difluoro arabinonucleosides and their anti-HIV-1 activities *in vitro* revealed that this class of nucleosides is of interest for the further elaboration and evaluation as potential antiviral agents [6]. The investigated synthetic routes to purine 2',3'-dideoxy-2',3'-difluoro arabinonucleosides proceed *via* the key intermediate difluoride **5**, for which different approaches were taken starting from D-xylose [6; 10]. According to these communications, 2',3'-difluoro- $\beta$ -arabinonucleosides adenine and 2-chloroadenine were obtained in low yields as a result of the glycosylation of N<sup>6</sup>-benzoyladenine by  $\alpha$ -methyl glycoside **5** under Vorbrüggen conditions in the presence of Lewis catalyst or anionic glycosylation of sodium salts of heterocyclic bases with bromosugar.

The aim of present work was to examine new aspects of synthetic methodology for improved construction of these nucleosides [6], synthesize novel purine 2',3'-dideoxy-2',3'-difluoro-arabinonucleosides analogs of known biologically active adenine and guanine fluorodeoxynucleosides **1–4** (figure) for evaluation of their antiviral activity and cytotoxicity. Herein, this report describes the further development of convergent approach for novel purine modified 2',3'-dideoxy-2',3'-difluoronucleosides with  $\beta$ -D-arabino-configuration by: i) optimization of reaction conditions for chemical conversions of methyl arabinoside **5** *via* acetate **6** into  $\alpha$ -bromide **8** as the universal glycosylating agent for coupling reactions

with different purine and pyrimidine bases, and ii) efficient synthesis of  $N^9$ - $\beta$ -arabinosides of 2,6-dichloropurine and 2-amino-6-chloropurine as key intermediates for preparing 2,6-disubstituted and natural purine nucleosides of this library by chemical transformations of the heterocyclic base.

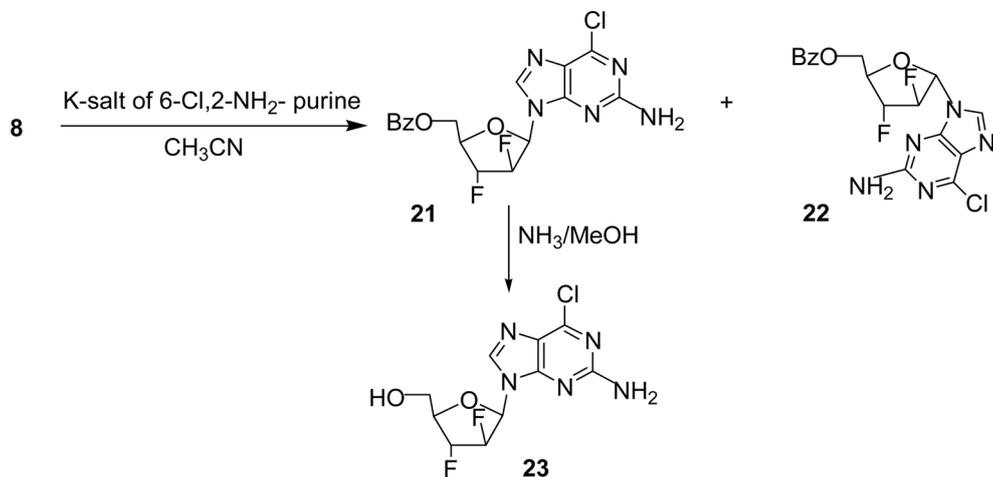


Recently, we reported that conventional acetolysis of **5** in mixture of acetic acid/acetic anhydride/ $H_2SO_4$  gave acetates **6** (77 %) after work-up and chromatography [6]. Further analysis of the mixture of products prepared under these conditions of acetolysis reaction of **5** over several experiments has enabled to identify compound **7** as a side product that was isolated by chromatography on silica gel as a mixture of 1-*R* and 1-*S* isomers according to NMR spectral data in 10–12 % yield. Such formation of acyclic byproducts of similar to compound **7**, along with common 1-*O*-acetyl derivatives, have previously been reported from 5-*O*-benzoyl derivative of  $\beta$ -methyl 2,3-difluororibofuranoside under acetolysis [11]. The optimized acetolysis conditions of **5** were determined by variation of the reaction temperature and time. Acetates **6** ( $\alpha/\beta$  ratio ca. 3:1) were prepared in 87 % yield under conducting acetolysis at temperature range  $0\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow\text{rt}$  and shortening the reaction time, and only traces of **7** were detected by  $^1\text{H}$  NMR analysis of the reaction products after the conventional work-up of the reaction mixture. Bromination of the acetate **6** with conventional conditions ( $\text{TMSiBr}/\text{CDCl}_3$ ) generated crude glycosyl bromide **8** (in an approximate 50 % yield) [6], which was used in a subsequent anionic *N*-glycosylation of purine bases without isolation. Herein, we describe a procedure with improved efficiency for preparation of the 1- $\alpha$ -bromide **8**, using  $\text{TMSiBr}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in the presence of the inexpensive and easily available catalyst  $\text{ZnBr}_2$  [12]. Addition of the catalyst allowed to prepare the bromide **8** from the acetate **6** under mild conditions within high yield (95 %) and employ it on next step without an additional purification. The assignment of the  $\alpha$ -anomeric configuration of halosugar **8** was based on its  $^1\text{H}$  NMR data as in the case of 1- $\alpha$ -bromo anomer of 3,5-di-*O*-benzoyl-2-deoxy-2-fluoro-*D*-arabinofuranose [13]. Next, the sodium salt of 2,6-dichloropurine [14] was used in the stereoselective nucleobase-anion glycosylation reaction with pure 5-*O*-benzoyl-2,3-dideoxy-2,3-difluoro- $\alpha$ -*D*-arabinofuranosyl bromide (**8**) and resulted in protected nucleosides **9** and **10** which were separated by silica gel column chromatography in 55 % and 13 % yields, respectively. In an effort to improve the anomer ratio of protected nucleosides in the glycosylation reaction (a ratio of  $\beta/\alpha \sim 4 : 1$ ), we employed potassium *t*-butoxide as base [15] for preparation of potassium salt of 2,6-dichloropurine and used the latter in acetonitrile in glycosylation with the bromide **8** which resulted in the formation of  $N^9$ - $\beta$ -*D*-nucleoside **9** (73 %) along with  $\alpha$ -*D*-protected nucleoside **10** (8 %). Thus, the stereoselective glycosylation, utilizing the potassium salt, provided a higher yield of the desired  $\beta$ -*D*-nucleoside **9** along with better  $\beta/\alpha$ -selectivity for the coupling reaction of 2,6-dichloropurine with the glycosylating agent **8** versus results obtained with the sodium salt.



Reaction of individual  $\beta$ - and  $\alpha$ -protected nucleosides of 2,6-dichloropurine **9** and **10** with  $\text{LiN}_3$  in EtOH [16] under reflux afforded 2,6-diazo derivatives **11** and **12** in 97 % yield. The reduction of azido groups in nucleosides **11** and **12** with  $\text{SnCl}_2$  in a mixture of dichloromethane-methanol [16] resulted in 5'-O-benzoyl derivatives of  $\text{N}^9$ - $\beta$ - and  $\text{N}^9$ - $\alpha$ -arabinosides **13** (87 %) and **14** (91 %). It should be noted that individual blocked  $\beta$ -nucleosides **15** and **16** were also isolated in 4 % yields as byproducts containing 2-azido- or 2-ethoxy group at the heterocyclic base, respectively, after nucleophilic displacement of the chlorine atoms of **9** by the azide ion in ethanol followed by reduction of 6-azido groups of intermediate  $\text{N}^9$ - $\beta$ -arabinoside(s) with stannous chloride and column chromatography.

Standard debenzoylation of individual nucleosides **13** and **14** with saturated methanolic ammonia then gave pure 2',3'-dideoxy-2',3'-difluoronucleosides of 2,6-diaminopurine **17** and **18** in 72 % and 79 % yield, respectively. Debenzoylation of 2,6-disubstituted purine  $\beta$ -nucleoside **16** under the same reaction conditions gave rise to 2-amino-6-ethoxy purine analogue **19** in 73 % yield. Next, guanine 2',3'-difluoro- $\beta$ -arabinonucleoside **20** was prepared by enzymatic deamination of  $\text{N}^9$ - $\beta$ -nucleoside **18** in water with calf intestine adenosine deaminase in 85 % yield after silica gel column chromatography. The  $\alpha$ -arabinoside of 2,6-diaminopurine **19** was resistant to deamination using a similar procedure.



Finally, synthetic method for the preparation of a series of novel purine modified nucleosides **21–23** was investigated from difluoride **8**. The coupling of potassium salt of 2-amino-6-chloropurine with the bromo sugar **8** in acetonitrile under room temperature gave a mixture of protected  $N^9$ - $\beta$ - and  $N^9$ - $\alpha$ -nucleosides **21** and **22** which were separated into individual compounds by column chromatography in 47 % and 4 % yields, respectively. Debenzoylation of protected  $\beta$ -nucleoside **21** with saturated methanolic ammonia under room temperature gave rise to 2-amino-6-chloropurine purine analogue **23** in 77 % yield. Thus, efficient synthesis of  $N^9$ - $\beta$ -arabinoside of 2-amino-6-chloropurine **21** was developed as the other key intermediate to prepare 2,6-disubstituted purine nucleosides *via* stereoselective anionic glycosylation reaction of salt of purine base by the  $\alpha$ -bromide **8** with high  $\beta/\alpha$ -selectivity.

The structure of nucleosides **9–23** was confirmed by  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, UV and mass spectroscopy. The assignments of the configurations of synthesized nucleosides at the anomeric centers were based upon  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data [6; 16; 17]. The diagnostic for the  $\beta$ -anomeric configuration of purine difluoro-nucleosides **9**, **11**, **13**, **15–16**, **17**, **19** and **20–21** is the long-range coupling of 1.9-3.2 Hz between the H-8 proton of heterobase to 2'- $\beta$  fluorine atom *via* five bonds. The absence of such long-range couplings is characteristic of proton spectra of  $\alpha$ -anomers **10**, **12**, **14** and **18** and the H-8 proton appeared as a singlet.

The resonance signal of the purine H-8 proton for the nucleoside of 2,6-diaminopurine **17** is observed as a doublet in its  $^1\text{H}$  NMR spectrum and the magnitude of the  $^5J_{\text{H,F}}$  coupling was 2.4 Hz. It should be stressed that two  $^4J_{\text{H,F}}$  the long-range coupling constants of 2.0 Hz and 1.0 Hz between sugar H-1' and H-5' protons, and F-3' substituent, respectively, were exhibited also in the spectrum of difluoride **17** due to the W-arrangements between these protons and fluorine atom at C-3'. The magnitudes of  $J_{\text{C-1',F-2'}}$  coupling constants for  $\beta$ - and  $\alpha$ -anomers of difluoronucleosides **9** and **10** in their  $^{13}\text{C}$  NMR spectra is also diagnostic for the stereochemistry of purine analogues at the anomeric centre as in the case of purine 2'-deoxy-2'-fluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl nucleosides [17].

$^{19}\text{F}$  NMR data of nucleosides **9–23** is indicative of the assigned structures of synthesized compounds, the fluorine resonances of sugars and nucleosides with two fluorine atoms are found as complex multiplets in their  $^{19}\text{F}$  NMR spectra.

In summary, an efficient approach to novel purine 2',3'-difluoro arabinonucleosides was developed *via* 1- $\alpha$ -bromosugar, the universal sugar precursor for the glycosylation reaction of different heterocyclic bases, and  $N^9$ - $\beta$ -D-protected arabinosides of 2,6-dichloropurine or 2-amino-6-chloropurine, key intermediates for the synthesis of 2,6-disubstituted purine nucleosides with 2',3'-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl moiety. The elaborated method has enabled us to enhance a small library of this interesting class of nucleoside analogs for biological assays.

The UV spectra were recorded on Specord Cary 100 (Varian).  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR Spectra were recorded in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  and  $(\text{D}_6)$ -DMSO with Bruker Avance-500-DRX spectrometer at 500.13, 126.76 and 470.593 MHz, respectively. NMR ( $\delta$  values) are in ppm downfield from internal  $\text{SiMe}_4$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) or external  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ).  $J$  values are reported in Hz. Mass spectra were recorded on a chromatomass spectrometer with HPLC-Accela and LCQ Fleet mass detector (Thermo electron corporation, USA). Selected spectral data of prepared sugars and nucleosides are presented below.

**A mixture of acyclic compounds 7a and 7b.**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): (ratio of compounds **7a** and **7b** ca. 1.0 : 0.43), 7.45–8.05 (m, ArH), 6.06 (dd, 1H, H-1a,  $J_{1,\text{F-2}} = 5.2$ ,  $J_{1,2} = 7.37$ ), 5.99 (t, 0.43H, H-1b,  $J_{1,\text{F-2}} = 6.4$ ,  $J_{1,2} = 6.4$ ), 5.48 (m, H-4a and H-4b), 5.21 (dm, H-2b), 4.97 (ddd, H-3a), 4.80–4.86 (m, H-5a and H-5b), 4.65 (dm, H-3b), 4.50 (ddd, H-2a), 4.44–4.48 (m, H-5'a and H-5'b), 3.58 (s,  $\text{OCH}_3$  b), 3.54 (s,  $\text{OCH}_3$  a), 2.17 (s, OAc a), 2.15 (s, OAc b), 2.11 (s, OAc b), 2.10 (s, OAc a).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 170.73, 169.89, 169.4, 166.18 (4s, 2C=O, Ac and 2C=O, Bz), 133.4, 129.9, 129.8, 128.8, 129.7, 128.6 (s, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO-), 94.4 (dd,  $J_{\text{C-1,F-2}} = 30.1$ ,  $J_{\text{C-1,F-3}} = 6.3$ , C-1b), 94.3 (dd,  $J_{\text{C-1,F-2}} = 29.2$ ,  $J_{\text{C-1,F-3}} = 6.9$ , C-1a), 88.74 (dd,  $J_{\text{C-2,F-2}} = 185.5$ ,  $J_{\text{C-2,F-3}} = 16.9$ , C-2b), 88.33 (dd,  $J_{\text{C-2,F-2}} = 183.5$ ,  $J_{\text{C-2,F-3}} = 16.0$ , C-2a), 87.5 (dd,  $J_{\text{C-3,F-3}} = 181.5$ ,  $J_{\text{C-3,F-2}} = 17.9$ , C-3a and C-3b), 68.1 (dd, C-4b), 67.9 (dd, C-4a), 62.0 (s, C-5a and C-5b), 58.63 (s,  $\text{OCH}_3$  b), 58.0 (s,  $\text{OCH}_3$  a), 21.06 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 21.02 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 20.9 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ). HPLC/ESI-MS, m/z 396  $[\text{M-H} + \text{Na}]^+$ , 354  $[\text{M-HF}]^+$ .  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -214.07 (F-2, dddd), -214.4 (F-3, m), (F-3, m,  $J_{\text{F-2,F-3}} = 9.3$ ) (compound **7a**), -212.74 (F-2, dddd), -213.29 (F-3, m,  $J_{\text{F-2,F-3}} = 6.4$ ) (compound **7b**).

**5-O-Benzoyl-2,3-dideoxy-2,3-difluoro- $\alpha$ -D-arabinofuranosyl bromide (8).**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.46-8.04 (m, 5H, Ar-H), 6.55 (d, 1H,  $J_{1,2} < 1.0$ ,  $J_{1,\text{F-2}} = 12.64$ , H-1), 5.57 (dd, 1H,  $J_{2,3} < 1.0$ ,  $J_{2,\text{F-2}} = 49.65$ ,

$J_{2,F-3} = 10.68$ , H-2), 5.21 (ddd, 1H,  $J_{3,4} = 3.7$ ,  $J_{3,F-2} = 19.1$ ,  $J_{3,F} = 51.4$ , H-3), 4.85 (ddt, 1H,  $J_{4,F} = 20.2$ , H-4), 4.67 (dd, 1H,  $J_{5,4} = 3.8$ ,  $J_{5,5'} = 12.8$ , H-5), 4.62 (dd, 1H,  $J_{5,4} = 4.4$ , H-5').  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -170.98 (dm, F-2,  $J_{F-2,F-3} = 8.5$ ), -188.31 (dt, F-3).

**2,6-Dichloro-9-(5-O-benzoyl-2,3-dideoxy-2,3-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl)purine (9) and its  $\alpha$ -anomer (10).** Compound 9.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.32 (d, 1H,  $J_{H-8,F-2'} = 2.6$ , H-8), 7.46-8.07 (3m, 5H, Bz), 6.60 (dt, 1H,  $J_{1',2'} = 2.56$ ,  $J_{1',F-2'} = 21.8$ ,  $J_{1',F-3'} = 2.56$ , H-1'), 5.46 (br. dd, 1H,  $J_{2',3'} < 1.0$ ,  $J_{2',F-2'} = 50.03$ ,  $J_{2',F-3'} = 11.94$ , H-2'), 5.35 (ddd, 1H,  $J_{3',4'} = 2.38$ ,  $J_{3',F-2'} = 9.2$ ,  $J_{3',F} = 49.51$ , H-3'), 4.74 (dm, 1H, H-4'), 4.65-4.71 (m, 2H, H-5' and H-5'').  $\text{C}^{13}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 166.17 (s, C=O, Bz), 128.81-133.85 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-}$  and C-5), 153.27, 152.56, 152.35 (C-6, C-2, C-4), 144.88 (d,  $J_{C-8,F-2'} = 5.6$ , C-8), 129.18 (C-5), 93.64 (dd,  $J_{C-2',F-2'} = 184.4$ ,  $J_{C-2',F-3'} = 30.2$ , C-2'), 91.57 (dd,  $J_{C-3',F-2'} = 30.7$ ,  $J_{C-3',F-3'} = 192.3$ , C-3'), 83.42 (d,  $J_{C-4',F-3'} = 27.3$ , C-4'), 80.8 (d,  $J_{C-1',F-2'} = 16.71$ , C-1'), 62.46 (d,  $J_{C-5',F-3'} = 8.71$ , C-5'). UV (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ): 231 (7300), 274 (5660).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -188.77 (dm, F-2' or F-3'), -203.62 (m, F-3' or F-2'). HPLC/APCI-MS: m/z 429 and 431,  $\text{C}^{35}/\text{C}^{37}$  ratio  $\sim 3 : 1$ ,  $[\text{M}]^+$ , 430 and 432  $[\text{M}+1]^+$ .

Compound 10.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.24 (s, 1H, H-8), 7.47-8.08 (3m, 5H, Bz), 6.55 (d, 1H,  $J_{1',2'} < 1.0$ ,  $J_{1',F-2'} = 15.0$ , H-1'), 5.84 (dd, 1H,  $J_{2',3'} = 1.8$ ,  $J_{2',F-2'} = 48.14$ ,  $J_{2',F-3'} = 11.22$ , H-2'), 5.47 (ddt, 1H,  $J_{3',4'} = 1.7$ ,  $J_{3',F-2'} = 12.6$ ,  $J_{3',F} = 50.12$ , H-3'), 4.47 (dt, 1H, H-4'), 4.64 (dd, 1H, H-5'), 4.57 (dd, 1H, H-5'').  $\text{C}^{13}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 166.1 (s, C=O, Bz), 128.13-133.78 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-}$  and C-5), 153.71, 152.58, 152.29 (C-6, C-2, C-4), 143.35 (d,  $J_{C-8,F-2'} = 3.8$ , C-8), 96.09 (dd,  $J_{C-2',F-2'} = 188.9$ ,  $J_{C-2',F-3'} = 30.92$ , C-2'), 94.64 (dd,  $J_{C-3',F-2'} = 29.39$ ,  $J_{C-3',F-3'} = 183.9$ , C-3'), 84.23 (d,  $J_{C-4',F-3'} = 26.0$ , C-4'), 88.92 (d,  $J_{C-1',F-2'} = 36.25$ , C-1'), 62.4 (d,  $J_{C-5',F-3'} = 7.65$ , C-5'). UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ): 231 (7350), 274 (5680).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -190.48 (m, F-3'), -191.43 (m, F-2). HPLC/APCI-MS: m/z 429 and 431,  $\text{C}^{35}/\text{C}^{37}$  ratio  $\sim 3 : 1$ ,  $[\text{M}]^+$ .

**2,6-Diazido-9-(5-O-benzoyl-2,3-dideoxy-2,3-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl)purine (11) and its  $\alpha$ -anomer (12).** Compound 11.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.10 (d, 1H,  $J_{H-8,F-2'} = 1.93$ , H-8), 7.44-8.06 (3m, 5H, Bz), 6.53 (dt, 1H,  $J_{1',2'} = 2.56$ ,  $J_{1',F-2'} = 22.1$ ,  $J_{1',F-3'} = 2.56$ , H-1'), 5.44 (dd, 1H,  $J_{3',4'} < 1.0$ ,  $J_{3',F-2'} = 12.42$ ,  $J_{3',F} = 50.44$ , H-3'), 5.31 (ddd, 1H,  $J_{2',3'} < 1.0$ ,  $J_{2',F-2'} = 49.51$ ,  $J_{2',F-3'} = 9.46$ , H-2'), 4.62 (dm, 1H, H-4'), 4.69 (dd, 1H, H-5'), 4.65 (dd, 1H, H-5''). UV (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ): 232 (7300), 270 (2240), 297 (1120).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -188.90 (m, F-2), -203.74 (m, F-3). HPLC/APCI-MS: m/z 443  $[\text{M}+H]^+$ .

Compound 12.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.07 (s, 1H, H-8), 7.46-8.12 (3m, 5H, Bz), 6.44 (br.d, 1H,  $J_{1',2'} < 1.0$ ,  $J_{1',F-2'} = 15.71$ , H-1'), 5.88 (dd, 1H,  $J_{2',F-2'} = 48.41$ ,  $J_{2',F-3'} = 12.3$ , H-2'), 5.43 (ddt, 1H,  $J_{3',4'} = 2.9$ ,  $J_{3',F-2'} = 13.4$ ,  $J_{3',F-3'} = 50.0$ , H-3'), 4.62 (dm, 1H, H-4'), 4.61 (dd, 1H, H-5'), 4.57 (dd, 1H, H-5''). UV (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ): 228 (7300), 271 (2250), 298 (1130).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -191.47 (dm, F-2), -191.85 (m, F-3). HPLC/APCI-MS: m/z 443  $[\text{M}+H]^+$ .

**2,6-Diamino-9-(5-O-benzoyl-2,3-dideoxy-2,3-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl)purine (13) and its  $\alpha$ -anomer (14).** Compound 13.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.73 (d, 1H,  $J_{H-8,F-2'} = 3.2$ , H-8), 7.46-8.05 (3m, 5H, Bz), 6.37 (dt, 1H,  $J_{1',2'} = J_{1',F-3'} = 3.2$ ,  $J_{1',F-2'} = 23.02$ , H-1'), 5.67 (br.s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 5.41 (ddd, 1H,  $J_{3',4'} = 1.3$ ,  $J_{3',F-2'} = 12.9$ ,  $J_{3',F} = 49.95$ , H-3'), 5.26 (ddd, 1H,  $J_{2',3'} < 1.0$ ,  $J_{2',F-2'} = 49.46$ ,  $J_{2',F-3'} = 9.71$ , H-2'), 4.85 (br.s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.66 (dd, 1H, H-5'), 4.62 (dd, 1H, H-5''), 4.56 (ddt, 1H, H-4'). UV (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ): 235 (7350), 256 (6690), 277 (6180).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -188.85 (m, F-2' or F-3'), -203.75 (m, F-3' or F-2'). HPLC/APCI-MS: m/z 391  $[\text{M}+H]^+$ .

Compound 14.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.63 (s, 1H, H-8), 7.42-8.07 (3m, 5H, Bz), 6.26 (dd, 1H,  $J_{1',2'} < 1.0$ ,  $J_{1',F-2'} = 16.5$ ,  $J_{1',F-3'} = 1.56$ , H-1'), 6.01 (ddt, 1H,  $J_{2',3'} = 1.9$ ,  $J_{2',F-2'} = 49.7$ ,  $J_{2',F-3'} = 13.1$ , H-2'), 5.44 (br.s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 5.38 (ddd, 1H,  $J_{3',4'} = 1.3$ ,  $J_{3',F-2'} = 16.0$ ,  $J_{3',F}$  n.d., H-3'), 5.01 (dq, 1H, H-4'), 4.77 (br.s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.60 (dd, 1H, H-5'), 4.57 (dd, 1H, H-5''). UV (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ): 235 (7350), 256 (6600), 277 (6150).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -191.72 (m, F-2' or F-3'), -194.23 (m, F-3' or F-2'). HPLC/APCI-MS: m/z 391  $[\text{M}+H]^+$ .

**2-Azido-6-amino-9-(5-O-benzoyl-2,3-dideoxy-2,3-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl) purine (15).**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.92 (d, 1H,  $J_{H-8,F-2'} = 3.1$ , H-8), 7.46-8.08 (3m, 5H, Bz), 6.48 (dt, 1H,  $J_{1',2'} = J_{1',F-3'} = 2.56$ ,  $J_{1',F-2'} = 22.7$ , H-1'), 5.73 (br.s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 5.44 (dd, 1H,  $J_{3',4'} \sim 1.6$ ,  $J_{3',F-2'} = 12.6$ ,  $J_{3',F} = 49.7$ , H-3'), 5.26 (ddd, 1H,  $J_{2',3'} < 1.0$ ,  $J_{2',F-2'} = 49.37$ ,  $J_{2',F-3'} = 9.3$ , H-2'), 4.69 (dd, 1H, H-5'), 4.56-4.66 (m, 2H, H-5' and H-4').  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -188.88 (m, F-2' or F-3'), -203.85 (m, F-3' or F-2'). IR (film) 2120  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ). UV (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ): 270 (16530). HPLC/APCI-MS: m/z 417  $[\text{M}+H]^+$ .

**2-Ethoxy-6-amino-9-(5-O-benzoyl-2,3-dideoxy-2,3-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl) purine (16).**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 7.93 (d, 1H,  $J_{H-8,F-2'} = 2.53$ , H-8), 7.46-8.05 (3m, 5H, Bz), 6.44 (dm, 1H,  $J_{1',2'} =$

3.2,  $J_{1',F-3'} = 1.9$ ,  $J_{1',F-2'} = 19.2$ , H-1'), 5.64 (ddm, 1H,  $J_{3',F-2'} = 14.1$ ,  $J_{2',F-2'} = 50.32$ , H-2'), 5.53 (ddm, 1H,  $J_{2',F-3'} = 11.2$ ,  $J_{3',F-3'} = 50.0$ , H-3'), 4.69 (d, 2H, H-5' and H-5''), 4.61 (dm, 1H, H-4'), 4.36 (dq, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.36 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). UV (EtOH)  $\lambda_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ ): 235 (7390), 266 (6700). HPLC/APCI-MS: m/z 420 [M+H]<sup>+</sup>.

**2,6-Diamino-9-(2,3-dideoxy-2,3-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl)purine (17) and its  $\alpha$ -anomer (18).** Compound 17. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD): 7.91 (d, 1H,  $J_{H-8, F-2'} = 2.42$ , H-8), 6.32 (ddd, 1H,  $J_{1',2'} = 3.87$ ,  $J_{1',F-3'} = 2.0$ ,  $J_{1',F-2'} = 18.37$ , H-1'), 5.44 (dddd, 1H,  $J_{2',3'} = 2.0$ ,  $J_{2',F-2'} = 51.3$ ,  $J_{2',F-3'} = 14.69$ , H-2'), 5.40 (dddd, 1H,  $J_{3',4'} = 3.85$ ,  $J_{3',F-2'} = 12.2$ ,  $J_{3',F-3'} = 50.65$ , H-3'), 4.22 (dm, 1H, H-4'), 3.84 (ddd, 1H,  $J_{5',F-3'} = 1.0$ , H-5'), 3.82 (dd, 1H, H-5''). UV (EtOH)  $\lambda_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ ): 215 (18450), 256 (7020), 277 (7280). <sup>19</sup>F NMR (CD<sub>3</sub>OD): -195.19 (m, F-2' or F-3'), -204.95 (m, F-3' or F-2'). HPLC/APCI-MS: m/z 287 [M+H]<sup>+</sup>.

Compound 18. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD): 7.84 (s, 1H, H-8), 6.22 (dd, 1H,  $J_{1',2'} = 2.56$ ,  $J_{1',F-2'} = 15.4$ , H-1'), 5.99 (ddt, 1H,  $J_{2',3'} = 2.88$ ,  $J_{2',F-2'} = 50.3$ ,  $J_{2',F-3'} = 14.42$ , H-2'), 5.36 (dddd, 1H,  $J_{3',4'} = 4.2$ ,  $J_{3',F-2'} = 16.35$ ,  $J_{3',F-3'} = 52.2$ , H-3'), 4.69 (ddt, 1H, H-4'), 3.75 (dd, 1H, H-5'), 3.72 (dd, 1H, H-5''). UV (EtOH)  $\lambda_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ ): 215 (18400), 256 (7000), 277 (7240). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>): -196.56 (m, F-2' or F-3'), -197.764 (m, F-3' or F-2'). HPLC/APCI-MS: m/z 287 [M+H]<sup>+</sup>.

**2-Ethoxy-6-amino-9-(2,3-dideoxy-2,3-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl) purine (19).** <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD): 8.07 (d, 1H,  $J_{H-8, F-2'} = 2.4$ , H-8), 6.39 (ddd, 1H,  $J_{1',2'} = 3.8$ ,  $J_{1',F-3'} = 1.7$ ,  $J_{1',F-2'} = 17.9$ , H-1'), 5.36–5.53 (dm, 2H, H-2' and H-3'), 3.84 (dd, 1H, H-5'), 3.81 (dd, 1H, H-5''), 4.23 (dm, 1H, H-4'), 4.36 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.36 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). UV (EtOH)  $\lambda_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ ): 266 (8300). <sup>19</sup>F NMR (CD<sub>3</sub>OD): -195.93 (m, F-2' or F-3'), -204.67 (m, F-3' or F-2'). HPLC/APCI-MS: m/z 316 [M+H]<sup>+</sup>.

**9-(2,3-Dideoxy-2,3-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl)guanine (20).** <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): 10.66 (br.s, 1H, NH), 7.74 (d, 1H,  $J_{H-8, F-2'} = 2.9$ , H-8), 6.15 (dd, 1H,  $J_{1',2'} = 4.2$ ,  $J_{1',F-2'} = 16.34$ , H-1'), 6.51 (br.s, 2H, NH<sub>2</sub>), 5.60 (dddd, 1H,  $J_{2',3'} = 3.2$ ,  $J_{2',F-2'} = 50.64$ ,  $J_{2',F-3'} = 14.42$ , H-2'), 5.56 (dddd, 1H,  $J_{3',4'} = 3.21$ ,  $J_{3',F-2'} = 16.3$ ,  $J_{3',F-3'} = 51.6$ , H-3'), 5.17 (t, 1H,  $J = 5.64$ , 5'-OH), 4.10 (dm, 1H, H-4'), 3.65 (br.m, 1H, H-5'), 3.61 (br.m, 1H, H-5''), UV (H<sub>2</sub>O)  $\lambda_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ ): 251 (14200), 270 sh. <sup>19</sup>F NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): -191.72 (m, F-2' or F-3'), -194.23 (m, F-3' or F-2'). HPLC/APCI-MS: m/z 288 [M+H]<sup>+</sup>.

**2-Amino-6-chloro-9-(5-O-benzoyl-2,3-dideoxy-2,3-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl)-purine (21) and its  $\alpha$ -anomer (22).** Compound 21. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.97 (d, 1H,  $J_{H-8, F-2'} = 2.8$ , H-8), 7.45–8.05 (3m, 5H, Bz), 6.41 (dt, 1H,  $J_{1',2'} = 2.5$ ,  $J_{1',F-2'} = 19.8$ , H-1'), 5.46 (dd, 1H,  $J_{2',3'} < 1.0$ ,  $J_{2',F-2'} = 49.9$ ,  $J_{2',F-3'} = 12.78$ , H-2'), 5.29 (ddd, 1H,  $J_{3',4'} = 2.46$ ,  $J_{3',F-2'} = 25.0$ ,  $J_{3',F-3'} = 49.95$ , H-3'), 5.29 (br.s, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.67 (d, 2H, H-5' and H-5''), 4.58 (ddt, 1H, H-4'). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>): -188.82 (m, F-2' or F-3'), -203.76 (m, F-3' or F-2'). UV (MeOH)  $\lambda_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ ): 232 (16350), 308 (6600). HPLC/APCI-MS: m/z 410 [M]<sup>+</sup>.

Compound 22. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.88 (s, 1H, H-8), 7.46–8.08 (3m, 5H, Bz), 6.34 (d, 1H,  $J_{1',F-2'} = 15.8$ , H-1'), 5.90 (dd, 1H,  $J_{2',3'} < 1.0$ ,  $J_{2',F-2'} = 48.6$ ,  $J_{2',F-3'} = 12.49$ , H-2'), 5.42 (ddd, 1H,  $J_{3',4'} = 2.46$ ,  $J_{3',F-2'} = 25.0$ ,  $J_{3',F-3'} = 49.95$ , H-3'), 5.16 (br.s, 2H, NH<sub>2</sub>), 5.02 (dm, 1H, H-4'), 4.61 (dd, 1H, H-5'), 4.58 (dd, 1H, H-5''). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>): -191.63 (m, F-2' or F-3'), -192.6 (m, F-3' or F-2'). UV (MeOH)  $\lambda_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ ): 222 (16450), 308 (6700). HPLC/APCI-MS: m/z 410 [M]<sup>+</sup>.

**2-Amino-6-chloro-9-(2,3-dideoxy-2,3-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl)-purine (23).** <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD): 8.21 (d, 1H,  $J_{H-8, F-2'} = 2.4$ , H-8), 6.43 (ddd, 1H,  $J_{1',2'} = 3.8$ ,  $J_{1',F-3'} = 1.9$ ,  $J_{1',F-2'} = 17.3$ , H-1'), 5.48 (dm, 1H, H-2'), 5.45 (dm, 1H, H-3'), 4.25 (dm, 1H, H-4'), 3.85 (dd, 1H, H-5'), 3.83 (dd, 1H, H-5''). <sup>19</sup>F NMR (CD<sub>3</sub>OD): -195.72 (m, F-2' or F-3'), -204.7 (m, F-3' or F-2'). HPLC/APCI-MS: m/z 306 [M]<sup>+</sup>.

This work was supported Belarus State Program of "Chemical technologies and materials, natural-resource potential" subprogram "Chempharmosynthesis" (grant 4.20).

## References

1. Meng W. D., Qing F. L. // Curr. Top. Med. Chem. 2006. Vol. 6. P. 1499–1528.
2. Ray A. S., Schinazi R. F., Murakami E. et al. // Antiv. Chem. Chemother. 2003. Vol. 14. P. 115–125.
3. Michailidis E., Marchand B., Kodama E. N. et al. // J. Biol. Chem. 2009. Vol. 284. P. 35681–35691.
4. Mikhilopulo I. A., Pricota T. I., Sivets G. G., Altona C. // J. Org. Chem. 2003. Vol. 68. P. 5897–5908.
5. Barchi J. J. Jr. // Fluorinated Heterocycles / A. Gakh et al. Washington, 2009. Ch. 11. P. 237–260.
6. Sivets G. G., Kalinichenko E. N., Mikhailopulo I. A. et al. // Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids. 2009. Vol. 28. P. 519–536.
7. Shokar A., Au A., An S. H. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2012. Vol. 22. P. 4203–4205.

8. *Mongometry J. A., Shortancy A. T., Carson D. A., Secrist J. A.* // J. Med. Chem. 1986. Vol. 29. P. 2389–2392.
9. *Cihlar T., Ray A. S.* // Antiviral Res. 2010. Vol. 85. P. 39–58.
10. *Sivets G. G., Kalinichenko E. N., Mikhailopulo I. A.* // Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids. 2007. Vol. 26. P. 1387–1389.
11. *Sivets G. G., Stepchenko V. A., Kalinichenko E. N.* et al. // XIX International Roundtable on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids (IRT 2010) Lyon. Abstract PA009, August 29 – September 3. 2010. P. 90–91.
12. *Gravier-Pelletier C., Ginisty M., Le Merrer M.* // Tetrahedron Asym. 2004. Vol. 15. P. 189–193.
13. *Howell H. G., Brodfuehre P. R., Bundidge S. P.* et al. // J. Org. Chem. 1988. Vol. 53. P. 85–88.
14. *Kazimierczuk Z., Cottam H. B., Revankar G. R., Robins R. K.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. P. 6379–6382.
15. *Bauta W. E., Schulmeier B. E., Burke B.* et al. // Org. Process. Res. Dev. 2004. Vol. 8. P. 889–896.
16. *Tennilä T., Azhayeva E., Vepsäläinen J.* et al. // Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids. 2000. Vol. 19. P. 1861–1884.
17. *Mansuri M. M., Krishnan B., Martin J. C.* // Tetrahedron Lett. 1991. Vol. 32, N 10. P. 1287–1290.

G. G. SIVETS

gsivets@yahoo.com

**SYNTHESIS OF PURINE MODIFIED 2',3'-DIDEOXY-2',3'-DIFLUORO-D-ARABINOFURANOSYL NUCLEOSIDES FROM THE UNIVERSAL CARBOHYDRATE PRECURSOR**

**Summary**

A series of purine modified nucleosides with 2',3'-difluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl moiety have been synthesized starting from derivative of 2',3'-dideoxy-2',3'-difluoro-D-arabinofuranose *via* anionic glycosylation reaction of salts of purine heterocyclic bases by  $\alpha$ -bromide as the universal sugar precursor. 2,6-Disubstituted purine 2',3'-difluoro-D-arabinofuranosyl nucleosides and guanine nucleoside analogue were prepared by chemical transformations of protected arabinosides of 2,6-dichloro-purine or 2-amino-6-chloropurine as key intermediates for constructing diverse nucleoside analogues of this class.

## БИОЛОГИЯ

УДК 577.21:632.38:635.21:631.524.86

Е. А. ВОЛУЕВИЧ, Н. В. ПАВЛЮЧУК

ОТБОР УСТОЙЧИВЫХ К М-ВИРУСУ ГЕНОТИПОВ КАРТОФЕЛЯ  
(*SOLANUM TUBEROSUM*) С ПОМОЩЬЮ ПЦР

(Представлено членом-корреспондентом А. В. Кильчевским)

Институт генетики и цитологии НАН Беларуси, Минск

Поступило 12.03.2014

**Введение.** М-вирус картофеля является одним из наиболее распространенных вирусов, поражающих эту культуру практически во всех районах выращивания [1–4]. Наряду с Y- и L-вирусами он включен в «Перечень особо опасных вредителей, болезней растений и сорняков» Республики Беларусь [5]. М-вирус картофеля может снижать урожай клубней на 40–75 %, а при смешанной инфекции и более [6].

Наиболее перспективный способ защиты картофеля от виروزов – выведение и возделывание устойчивых сортов. Для оптимизации селекции необходимо иметь доноры с генами устойчивости, к которым разработаны молекулярные маркеры. Устойчивость к М-вирусу контролируется двумя известными генами. Ген *Rm* индуцирует сверхчувствительную реакцию, однако после механической инокуляции на листьях устойчивых сортов могут появляться некротические пятна. Ген *Gm* обуславливает крайнюю устойчивость к М-вирусу картофеля, поэтому в сортах картофеля с данным геном вирус не распространяется после механической инокуляции. Для идентификации этих генов Marczewski с соавт. предложили несколько ПЦР-маркеров [7]. Однако остается открытым вопрос о том, какие из известных маркеров лучше подходят для отбора устойчивых к М-вирусу генотипов. В связи с этим нашей целью являлась разработка методов детекции генов устойчивости к М-вирусу картофеля и использование их для поиска источников резистентности к этому патогену.

**Материалы и методы исследования.** Материалом для исследования служили сорта картофеля отечественной и зарубежной селекции, а также гибриды, созданные в РУП «Научно-практический центр НАН Беларуси по картофелеводству и плодоовощеводству» и отобранные как устойчивые к М-вирусу на искусственном инфекционном фоне.

Выделение и очистку ДНК проводили с использованием готовых наборов Genomic DNA Purification Kit (Thermoscientific, EU) согласно методике, предлагаемой производителем, с внесением определенных модификаций.

Идентификацию генов *Rm* и *Gm* осуществляли с помощью оптимизированных нами методик, предложенных Marczewski с соавт. [7]. Они основаны на использовании SCAR маркера SC878<sub>885</sub>, сцепленного с геном *Gm*, а также трех маркеров к гену *Rm*: GP250<sub>510</sub>, GP283<sub>320</sub>, UBC822<sub>1079</sub>.

**Результаты и их обсуждение.** ПЦР-анализ сортов и гибридов с использованием маркера SC878<sub>885</sub> к гену *Gm* показал наличие диагностического фрагмента длиной 885 п. н. только у двух гибридов 1М-8 и 1М-9, отобранных как устойчивые на инфекционном фоне к М-вирусу (рис. 1). Полученные результаты согласуются с данными польских исследователей, которые указывают на то, что ген *Gm* пока присутствует только в селекционном материале [8; 9].

Для выявления гена *Rm* была проведена оценка эффективности использования CAPS маркеров GP250<sub>510</sub>, GP283<sub>320</sub>, GP38, SC864<sub>816</sub>, а также ISSR маркера UBC822<sub>1079</sub>. Положительными кон-

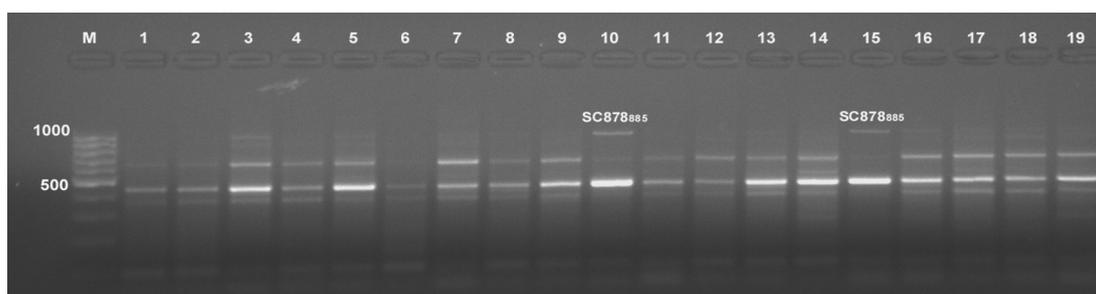


Рис. 1. Результаты разделения методом электрофореза продуктов амплификации ДНК сортов и гибридов картофеля с маркером SC878<sub>885</sub>; M – маркер молекулярного веса (100–1000 п. н.); лунка 1 – сорт Янка; 2 – Блакит; 3 – Рагнеда; 4 – Дельфин; 5 – Синтез; 6 – Явар; 7 – Росинка; 8 – Одиссей; 9 – Выток; 10 – гибрид 1М-8; 11 – Ponto; 12 – Арта; 13 – Веснянка; 14 – Нептун; 15 – гибрид 1М-9; 16 – Журавинка; 17 – Криница; 18 – Живица; 19 – Бриз. При наличии гена *Gm* амплифицируется фрагмент длиной 885 п. н.

тролями служили сорта польской селекции Triada и Korona с геном *Rm*. Согласно полученным данным, лучшими диагностическими маркерами оказались GP250<sub>510</sub>, GP283<sub>320</sub> и UBC822<sub>1079</sub>. Маркеры GP38, SC864<sub>816</sub> были не эффективны. Это может быть обусловлено тем, что на генетической карте хромосомы 11 картофеля они находятся достаточно далеко от гена *Rm*: на расстоянии 8сМ и 27сМ соответственно. Напротив, маркеры GP250<sub>510</sub> и GP283<sub>320</sub> расположены на расстоянии 0,8сМ к гену *Rm*. Результаты ПЦР-анализа, полученные при использовании отобранных маркеров, подтверждают их пригодность для выявления устойчивых к М-вирусу генотипов картофеля (таблица).

**Присутствие в сортах картофеля маркерных локусов  
к гену *Rm* сверхчувствительной устойчивости к М-вирусу**

Сорт	Степень устойчивости в баллах	Наличие/отсутствие (+/-) маркера GP250 <sub>510</sub>	Наличие/отсутствие (+/-) маркера GP283 <sub>320</sub>	Наличие/отсутствие (+/-) маркера UBC822 <sub>1079</sub>
Явар	9	+	+	+
Дельфин	8	+	+	+
Нептун	8	-	+	+
Криница	8	+	+	-
Дубрава	8	+	-	+
Атлант	8	+	+	-
Бриз	8	-	+	+
Прамень	8	+	-	+
Сузорье	8	-	-	+
Орбита	8	-	-	+
Ветразь	8	-	-	+
Колорит	8	+	-	-
Живица	8	-	-	+
Талисман	8	-	-	+
Скарб	8	-	+	+
Одиссей	8	+	-	-
Журавинка	8	+	-	-
Аксамит	8	+	-	-
Каприз	8	-	-	+
Верас	8	-	-	-
Блакит	8	-	-	-
Росинка	8	-	-	-
Дар	8	+	-	-
Ласунак	8	-	-	-
Уладар	7	+	-	+
Апоста	н/о	-	-	+
Фазан	н/о	+	-	-
Лазарь	н/о	-	+	-
Carolla	н/о	+	-	-

Сорт	Степень устойчивости в баллах	Наличие/отсутствие (+/-) маркера GP250 <sub>510</sub>	Наличие/отсутствие (+/-) маркера GP283 <sub>320</sub>	Наличие/отсутствие (+/-) маркера UBC822 <sub>1079</sub>
Binella	н/о	+	–	–
Ponto	5	+	–	–
Heidrun	н/о	–	+	–
Assia	н/о	–	–	–
Berber	н/о	+	–	+
Krasa	н/о	+	+	+
Karmoran	н/о	+	–	–
Янка	7	+	–	–
Выток	5	+	–	+
Лиля	5	+	–	+
Зарница	5	–	+	–
Веснянка	5	+	–	–
Синтез	5	+	–	–
Акцент	5	–	+	–
Универсал	5	+	–	+
Рагнеда	3–5	–	–	–
Манифест	н/о	+	–	+
Радео	н/о	+	–	–
Ламбада	н/о	–	–	–
Pirola	н/о	–	+	–
Kama	н/о	–	–	+
Albatros	н/о	+	–	+
Арта	8	–	–	–
Meridian	н/о	+	+	+
Mariella	8	+	–	+
Planta	н/о	–	+	–
Ресурс	н/о	–	+	+
Prof. Wohltman	н/о	–	+	+
Monza	н/о	+	–	–
Vineta	н/о	–	–	+
Rita	н/о	–	–	–
Carla	н/о	+	–	+
Olga	н/о	+	+	–
Monalisa	н/о	–	–	+
Molli	н/о	–	+	+
Пранса	н/о	+	–	+
Ли́ра	н/о	–	–	–
Triada	9	+	+	–
Korona	9	–	–	+
Pentland Dell	н/о	–	–	–
Pentland Ivory	н/о	+	–	–
Maris Peer	н/о	–	–	–
Никулинский	н/о	–	+	–

Примечания: степень устойчивости приведена согласно каталогам [10; 11]: 3 балла – низкая устойчивость; 5 – средняя; 7 – относительно высокая; 8 – высокая; 9 – очень высокая; н/о – не определено.

ПЦР-анализ коллекции сортов картофеля на наличие маркера UBC822<sub>1079</sub> к гену *Rm* (рис. 2) показал, что частота его встречаемости была сходной с маркером GP250<sub>510</sub> (таблица). Однако использование только одного из трех маркеров не достаточно, так как коэффициенты корреляции между присутствием (или отсутствием) маркерной полосы и оценкой сортов по фенотипу не являются достоверными. В связи с этим селекционный материал следует тестировать лучшей парой маркеров GP283<sub>320</sub> и UBC822<sub>1079</sub> ( $r = 0,7$  при  $P < 0,01$ ).

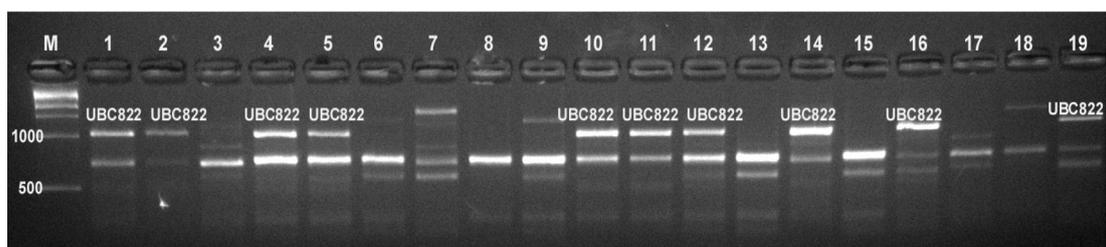


Рис. 2. Результаты электрофореза продуктов амплификации ДНК сортов картофеля с маркером UBC822<sub>1079</sub>; M – маркер молекулярного веса (100–1000–3000 п. н.); лунка 1 – сорт картофеля Meridian; 2 – Выток; 3 – Лира; 4 – Нептун; 5 – Mariella; 6 – Журавинка; 7 – Криница; 8 – Дар; 9 – Колорит; 10 – Живица; 11 – Бриз; 12 – Sante; 13 – Зарница; 14 – Лилея; 15 – Quarta; 16 – Талисман; 17 – Heidrun; 18 – Ponto; 19 – Kogona (положительный контроль, несущий ген *Rm*). При наличии гена *Rm* образуется фрагмент длиной 1079 п. н.

Сопоставление данных по устойчивости сортов, представленных в каталогах [10; 11], и результатов проведенного нами молекулярного тестирования показало, что устойчивость большинства сортов к М-вирусу обусловлена геном *Rm*. Так, 25 сортов из 30 с высокой степенью устойчивости к М-вирусу (7–9 баллов) несли маркерные локусы к гену *Rm* (таблица). Из 72 исследованных сортов у 34 генотипов был выявлен один маркерный фрагмент, а у 22 – два. Сорта Явар, Дельфин, Краса, Meridian несли по три маркерных фрагмента к гену *Rm*.

**Заключение.** Таким образом, показано, что ген сверхчувствительности *Rm* достаточно широко представлен в отечественных и зарубежных сортах картофеля в отличие от гена крайней устойчивости *Gm*, который является редким и пока встречается только в селекционном материале. Разработанные методы ПЦР-детекции этих генов и выделенные доноры устойчивости рекомендуются для использования в селекционных программах.

## Литература

1. Proll E., Leiser R. M., Ostermann W. D., Spaar D. // Potato Res. 1981. Vol. 24. P. 1–10.
2. Zavriev S. K., Kanyuka K. V., Levay K. E. // J. of General Virology. 1991. Vol. 72. P. 9–14.
3. Rupasov V. V., Morozov S. Y., Kanyuka K. V., Zavriev S. K. // J. of General Virology. 1989. Vol. 70. P. 1861–1869.
4. Русецкий Н. В., Козлов В. А., Чащинский А. В. // Земляробства і ахова раслін. 2007. № 4. С. 44–47.
5. Перечень особо опасных вредителей, болезней растений и сорняков: Постановление Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь № 48 от 22 августа 2006 г.
6. Brunt A. A. // Virus and virus-like diseases of potatoes and production of seed potatoes. Dordrecht, 2001. P. 101–108.
7. Marczewski W., Strzelczyk-Zyta D., Hennig J., Witek K. // Theor. Appl. Genet. 2006. Vol. 112. P. 1232–1238.
8. Zimnoch-Guzowska E. // Potato Research. 2010. Vol. 53. P. 199–252.
9. Chrzanowska M., Michalak K., Zagorska H., Szajko K. // Biuletyn Instytutu hodowli i aklimatyzacji roślin. 2011. N 260/261. P. 309–324.
10. Сорта картофеля: Каталог 2005 / Л. Н. Вологодина и др. Минск, 2005. – 118 с.
11. Сорта картофеля: Каталог 2007 / Н. Н. Гончарова и др. Минск, 2007. – 96 с.

E. A. VOLUEVICH, N. V. PAVLYUCHUK

Voluevitch@yandex.ru

## SELECTION OF M-VIRUS RESISTANT GENOTYPES OF POTATO (*SOLANUM TUBEROSUM*) BY THE PCR METHOD

### Summary

The methods for identifying M-virus resistance genes of potato were developed. Gene *Gm* of extreme PVM resistance is rare and available for the present only in breeding material. On the contrary, hypersensitivity gene *Rm* is quite widely represented in Belarusian and foreign potato cultivars providing their resistance to this pathogen. Potato cultivars and hybrids, selected for the availability of markers GP250<sub>510</sub>, GP283<sub>320</sub>, UBC822<sub>1079</sub> to gene *Rm* and marker SC878<sub>885</sub> to gene *Gm*, are the valuable donors of resistance to this virus and are recommended for use in breeding.

УДК: 631.575.222.72:635.21

А. П. ЕРМИШИН, Е. В. ВОРОНКОВА

**ПРЕДСТАВЛЕННОСТЬ СПЕЦИФИЧЕСКИХ RAPD-ЛОКУСОВ РОДИТЕЛЬСКИХ  
ВИДОВ У ТРИПЛОИДНЫХ И ДИПЛОИДНЫХ ГИБРИДОВ  
МЕЖДУ АЛЛОТЕТРАПЛОИДНЫМИ ВИДАМИ КАРТОФЕЛЯ  
И ДИГАПЛОИДАМИ *SOLANUM TUBEROSUM* L.**

(Представлено академиком Л. В. Хотылевой)

Институт генетики и цитологии НАН Беларуси, Минск

Поступило 26.02.2014

**Введение.** Аллотетраплоидные виды картофеля из серий *Acaulia* и *Longipedicillata* являются носителями ряда ценных для селекции генов устойчивости к болезням и вредителям. Однако интрогрессия этих генов в селекционный материал *S. tuberosum* затруднена из-за проблем их скрещиваемости с сортами культурного картофеля, связанных с нарушением развития гибридных семян. В то же время аллотетраплоидные виды картофеля сравнительно легко завязывают семена при опылении их пыльцой дигаплоидов *S. tuberosum* ( $2n = 2x = 24$ ), из которых получают триплоидное потомство [1; 2]. Такие триплоидные гибриды жизнеспособны, однако в силу значительных нарушений мега- и микроспорогенеза полностью стерильны.

Для вовлечения в селекцию ценного генофонда диких аллотетраплоидных видов применяют увеличение пloidности дикого аллотетраплоидного вида [3] или триплоидных гибридов между аллотетраплоидным видом и дигаплоидами *S. tuberosum* [4; 5] и последующее многократное беккроссирование полиплоидных межвидовых гибридов культурным картофелем до достижения тетраплоидного уровня. Полиплоидные гибриды с участием аллотетраплоидных видов, требующие снижения пloidности до уровня  $4x$ , получают также с помощью соматической гибридизации [6]. Тетраплоидные гибриды между аллотетраплоидным *S. acaule* и культурным картофелем удалось получить благодаря использованию приема «двойного опыления» (rescue pollination) в сочетании с культурой *in vitro* незрелых зародышей [5].

Недостатками этих методов является отбор по селекционно-ценным признакам среди высоко полиплоидного (в лучшем случае тетраплоидного) и анеуплоидного материала, имеющего сложное расщепление, продолжительный период стабилизации пloidности селекционного материала и элиминации нежелательных признаков дикого вида.

Нами [7] впервые было установлено, что среди триплоидных гибридов между аллотетраплоидными дикими видами картофеля и дигаплоидами *S. tuberosum* с определенной частотой (в зависимости от генотипа родительских форм) встречаются диплоидные гибриды. Характерной особенностью таких гибридов является высокая регулярность мейоза и, в результате, достаточно высокая фертильность. Это позволяет успешно их беккроссировать дигаплоидами культурного картофеля, используя как в качестве материнских форм, так и опылителей. Перспективы применения в селекции картофеля диплоидных гибридов между аллотетраплоидными видами и дигаплоидами *S. tuberosum* значительно шире по сравнению с традиционными триплоидными и редкими тетраплоидными гибридами, поскольку, используя их в селекции, появляется возможность в полной мере использовать преимущества отбора на диплоидном уровне.

Тем не менее остается неясным механизм образования диплоидных гибридов между аллотетраплоидными видами и дигаплоидами *S. tuberosum*. Также очевидно, что их формирование связано с утратой какой-то части генома родительских видов. В связи с этим встает вопрос, какие хромосомы родительских видов подвергаются элиминации, имеется ли какая-либо закономер-

ность в протекании этого процесса и, следовательно, возможна ли интрогрессия в селекционный материал всего многообразия ценных генов, имеющихся у диких аллотетраплоидных видов, или только его части.

Цель исследования – проведение сравнительного RAPD-анализа ДНК триплоидных и диплоидных гибридов между аллотетраплоидными видами и дигиплоидами *S. tuberosum*. Предполагалось, что сопоставление данных о представленности видоспецифических RAPD-локусов родительских форм у диплоидных и триплоидных гибридов позволит судить о том, какая часть геномов дикого и культурного родителей сохранилась у диплоидных гибридов, а какая утрачена.

**Материалы и методы исследования.** В качестве материала использовали диплоидные и триплоидные гибриды, полученные в результате опыления растений аллотетраплоидных видов *S. acaule* (*acl*) (клон С46-3 образца К4256 по каталогу Всероссийского института растениеводства им. Н. И. Вавилова (далее по каталогу ВИР)), *S. stoloniferum* (*sto*) (клон А-32-1 образца К17152 по каталогу ВИР) и *S. polytrichon* (*plt*) (клон С 44-18 образца К20086 по каталогу ВИР) смесью пыльцы вторичных дигиплоидов, отобранных в результате специальной селекции на высокую функциональную фертильность пыльцы [7]. **Пробирочные растения диких видов** предоставлены лабораторией биотехнологии Научно-практического центра НАН Беларуси по картофелеводству и плодоовощеводству.

Выделение и очистку ДНК исследуемых образцов проводили по модифицированной нами методике MiniPrep. Растительные ткани в количестве 100–150 мг на одну пробу брали с молодых 2–3-недельных побегов тепличных растений картофеля в фазу, предшествующую началу бутонизации и во время бутонизации, или из молодых (3–4-недельного возраста) пробирочных растений.

Изучение полиморфизма ДНК гибридов и родительских видов проводили с помощью набора из 13 RAPD-праймеров: четырех праймеров, разработанных Operon Technologies (США) – OPW-5, OPW-15, OPW-4, OPV-8 и девяти праймеров серии Р, предложенных [8] для изучения полиморфизма подсолнечника (Р28, Р36, Р38, Р39, Р43, Р44, Р46, Р48, Р49). Использование этого набора праймеров нами на достаточно разнородном генетическом материале рода *Solanum* показало, что все они обладают значительным полиморфизмом амплифицированных фрагментов ДНК. Полиморфность праймеров варьировала между 76,5 и 98,4 % при среднем уровне полиморфности более 90 %. При этом наибольшим уровнем специфичности для разных видов обладали праймеры OPV8, Р28, Р36, Р46, Р48 и Р49.

Реакционная смесь для одной ПЦР-реакции в пересчете объема на 10 мкл содержала: 1 мкл 10х буфера для ПЦР фирмы DIALAT Ltd (Москва); 0,2 мМ праймера; 4 мМ MgCl<sub>2</sub>; 0,2 мМ каждого dNTP; 1U BioRedTaqpolymerase или BioTaqpolymerase (DIALAT Ltd, Москва) и 20 нг ДНК исследуемого образца. Праймеры синтезированы в ОДО «Праймтех» (Минск).

Амплификация осуществлялась на автоматическом программируемом термоциклере GeneAmp PCR System 2700 фирмы PE Applied Biosystems (США). Для праймеров серий Operon Technologies использовалась стандартная, рекомендуемая для праймеров этих серий, программа для ПЦР-реакции: денатурация – 5 мин при 94 °С; далее 35 циклов по 30 с при 94 °С, 30 с при 36 °С и 1 мин при 72 °С; финальная элонгация в течение 7 мин при температуре 72 °С. Для праймеров серии Р использовалась следующая программа: денатурация – 3 мин при 94 °С, четыре цикла – 94 °С 1 мин, 39 °С 2 мин, 72 °С 2 мин; далее 30 циклов – 94 °С 1 мин, 47 °С 1,6 мин и 72 °С 2 мин; заключительная элонгация – 8 мин при 72 °С.

Полиморфизм по специфическим локусам разных видов оценивали на основе анализа электрофореграмм продуктов амплификации. Электрофорез осуществляли в 2 %-ном агарозном геле с добавлением бромистого этидия и использованием ТАЕ-буфера при напряжении 80–100 В. Визуализацию электрофореграмм проводили при помощи трансиллюминатора. Полученные электрофоретические профили преобразовывали в бинарную матрицу (1 – наличие полосы, 0 – отсутствие), на основании которой рассчитывали у межвидовых гибридов и родительских форм показатели представленности локусов родительских видов (П) – отношение количества видоспецифических локусов вида (локусов, характерных только для одного из родительских видов) к числу всех анализированных локусов, выраженное в процентах.

Достоверность различий по представленности тех или иных локусов и их соотношения между диплоидными и триплоидными гибридами определяли на основании критерия  $\chi^2$ . Статистическую обработку данных осуществляли с помощью пакета прикладных программ Excel.

**Результаты и их обсуждение.** Сравнительный ПЦР-анализ с 13 RAPD-праймерами исходных аллополиплоидных видов картофеля *S. acaule*, *S. stoloniferum* и *S. polytrichon*, диплоидных опылителей *S. tuberosum* и гибридов, полученных на их основе, показал наличие специфических локусов родительских видов как у триплоидных, так и диплоидных межвидовых гибридов картофеля. Специфические локусы *S. acaule* у диплоидного гибрида IGC-02/199.2, полученного с его участием, удалось обнаружить с использованием RAPD-праймеров P46 и P48. Специфические локусы *S. stoloniferum* выявлены у гибрида IGC-01/19.10 с помощью праймеров OPV8, P46 и P49; у гибрида IGC-01/19.12 – с помощью праймеров OPV8, P46 и P49, диплоидных гибридов на основе *S. polytrichon* IGC-02/198.2, IGC-02/198.11, IGC-01/25.7 с помощью праймеров OPW4, OPW5, OPV8, P36 и P38.

Как правило, RAPD-локусы, характеризующие аллотетраплоидный вид, у диплоидных гибридов были выражены слабее, чем у тетраплоидных родителей, что говорит об их меньшей копияности, вероятно, связанной с потерей определенной части генетического материала дикого вида у диплоидных гибридов.

Факт появления у гибридов локусов, не характерных для обоих родителей, очевидно, связан с процессом рекомбинации ДНК. Представленность таких локусов у диплоидных и триплоидных гибридов была примерно одинакова и составляла около 5 % (4,87 % у диплоидного гибрида и 5,3 % в среднем по триплоидным гибридам) у потомства *S. acaule* и порядка 7 % (средняя для диплоидных гибридов 8,9 %, для триплоидных – 4,9 %) у потомства *S. stoloniferum*. У потомства, полученного на основе *S. polytrichon*, доля рекомбинантных локусов оказалась заметно ниже и составила 3,7 % (3,6 % – у диплоидов и 3,9 % – у триплоидов).

О потере значительной части генома дикого вида у диплоидных гибридов свидетельствуют результаты сравнения количественных показателей представленности локусов, характерных для аллотетраплоидного родителя, у диплоидных и триплоидных гибридов, происходящих от одной комбинации скрещивания.

Представленность специфических локусов *S. acaule* у триплоидных гибридов, полученных на основе этого вида, составила от 10,6 до 13,8 % (представленность видоспецифических локусов у дикого вида – 20,3 %), а у диплоидного гибрида она составила только 4,9 % (соотношение представленности специфических локусов у триплоидных гибридов к представленности у диплоидных гибридов соответствует 2 : 1,  $\chi^2 = 0,18$ ) (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Представленность (П) разных типов локусов у диплоидных и триплоидных гибридов F1, полученных на основе аллотетраплоидного вида *S. acaule*, и у родительского вида

Название образца	П локусов, характерных только для дикого вида <i>acl</i>		П локусов, характерных только для <i>tbr</i>		П локусов, отсутствующих у обоих родителей (рекомбинантных)	
	шт.	%	шт.	%	шт.	%
<i>S. acaule</i> C46-3	25	20,33				
IGC-02/199.2 (2x)	6	4,88	22	17,82	6	4,87
IGC-02/199.1 (3x)	15	12,12	19	15,45	7	5,69
IGC-02/199.3 (3x)	17	13,82	18	14,63	7	5,69
IGC-02/199.4 (3x)	14	11,38	20	16,26	7	5,69
IGC-02/199.5 (3x)	13	10,57	19	15,45	5	4,07
Среднее для 3x <i>acl</i>	14,75	11,97	19	15,45	6,5	5,29

У разных диплоидных гибридов на основе *S. stoloniferum* представленность специфических для дикого вида локусов была примерно одинакова и несколько выше, чем у гибрида на основе *S. acaule* (IGC-01/19.10 – 5,2 % и IGC-01/19.12 – 5,7 %). У соответствующего родителя *S. stoloniferum* (A32-1) доля специфических локусов составляла 15,2 %. У триплоидных гибридов представленность видоспецифических локусов варьировала от 6,8 до 12 % (в среднем 9,9 %). Соотно-

шение представленности специфических локусов у триплоидных гибридов к представленности у диплоидных также составило 2 : 1 ( $\chi^2 = 0,07$ ) (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Представленность (П) разных типов локусов у диплоидных и триплоидных гибридов F1, полученных на основе аллотетраплоидного вида *S. stoloniferum*, и у родительского вида

Название образца	П локусов, характерных только для дикого вида <i>sto</i>		П локусов, характерных только для <i>tbr</i>		П локусов, отсутствующих у обоих родителей (рекомбинантных)	
	шт.	%	шт.	%	шт.	%
<i>S. stoloniferum</i> A32-1	29	15,18				
IGC-01/19.10 (2x)	10	5,23	41	21,46	14	7,32
IGC-01/19.12 (2x)	11	5,76	24	12,56	20	10,47
Среднее для 2x <i>sto</i>	10,5	5,49	32,5	17,02	17	8,90
IGC-01/19.14 (3x)	23	12,04	39	20,41	12	6,28
IGC-01/19.5 (3x)	13	6,81	40	20,94	8	4,19
IGC-01/19.17 (3x)	21	10,99	29	15,18	8	4,19
Среднее для 3x <i>sto</i>	19,0	9,94	36	18,84	9,33	4,88

В отличие от гибридов, полученных от *S. acaule* и *S. stoloniferum*, представленность специфических локусов у диплоидных гибридов, полученных от *S. polytrichon* оказалась несколько выше – 9,46 %. Однако соотношение представленности локусов дикого вида у триплоидных и диплоидных гибридов на основе *S. polytrichon* также соответствует 2 : 1 ( $\chi^2 = 0,47$ ) (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Представленность (П) разных типов локусов у диплоидных и триплоидных гибридов F1, полученных на основе аллотетраплоидного вида *S. polytrichon*, и у родительского вида

Название образца	П локусов, характерных только для дикого вида <i>plt</i>		П локусов, характерных только для <i>tbr</i>		П локусов, отсутствующих у обоих родителей (рекомбинантных)	
	шт.	%	шт.	%	шт.	%
<i>S. polytrichon</i> (4 образца из популяции К-20086)	13	17,57				
IGC-02/198.2 (2x)	8	10,81	7	9,45	2	2,63
IGC-02/198.11 (2x)	7	9,46	9	12,16	2	2,63
IGC-01/25.7 (2x)	6	8,11	9	12,16	2	2,63
Среднее для 2x <i>plt</i>	7	9,46	8	10,81	2	2,63
IGC-02/198.14 (3x)	10	13,51	6	8,1	3	3,94

Таким образом, представленность локусов аллотетраплоидных видов у диплоидных гибридов, полученных на основе *S. acaule*, *S. stoloniferum* и *S. polytrichon*, примерно в два раза ниже, чем у аналогичных триплоидных гибридов.

Представленность специфических локусов *S. tuberosum* у диплоидных и триплоидных гибридов во всех случаях соотносилась как 1 : 1 (при  $P \leq 0,05$ ) (табл. 1–3). Это свидетельствует о том, что в диплоидные гибриды передается то же количество генетического материала *S. tuberosum*, что и в триплоидные.

На основании изучения характера конъюгации хромосом в мейозе у гибридов между дикими аллотетраплоидными видами и культурным картофелем было постулировано наличие у аллотетраплоидных видов двух геномов: генома А, гомологичного геному *S. tuberosum*, и генома А' ( $A^a$ ) (у *S. acaule*) или В (у *S. stoloniferum*, *S. polytrichon* и других представителей серии *Longipedicillata*), структурно дифференцированного от генома А. При этом возможна конъюгация в мейозе лишь отдельных хромосом этих геномов [9]. Hawkes [10] выдвинул гипотезу, что геном В являлся базовым геномом древних примитивных мексиканских видов. Irikura [11] рассматривал диплоидный вид *S. cardiophyllum* в качестве потенциального донора генома В для мексиканских тетраплоидных видов. Pendinen с соавт. [12] с помощью метода GISH (genomic in situ hybridization) получили экспериментальные данные в подтверждение этих гипотез. В частности, ими была установлена высокая степень гомологии между геномом А аллотетраплоидных видов

*S. stoloniferum* и *S. hjertingii* (серия *Longipedicillata*) и геномом А диплоидного мексиканского вида *S. verrucosum* (серия *Verrucosa*, близкая по происхождению к южноамериканским видам картофеля), с одной стороны, и генома В этих видов с геномами мексиканских диплоидных видов *S. cardiophyllum*, *S. ehrenbergii*, *S. jamesii*, с другой стороны.

Рабочая гипотеза настоящего эксперимента была следующей. Триплоидные гибриды между аллотетраплоидными видами и дигаплоидами *S. tuberosum* содержат оба генома дикого аллотетраплоидного вида (AA' или АВ) и один геном (А) *S. tuberosum*. Следовательно, данные о представленности видоспецифических локусов родительских форм у триплоидных гибридов соответствуют естественному уровню передачи этих локусов потомству при внутривидовой гибридизации (с учетом рекомбинации). Сопоставление этих данных у диплоидных и триплоидных гибридов позволяет судить о том, какая часть геномов дикого и культурного родителей представлена у диплоидных гибридов, а какая утрачена.

Полученные результаты RAPD-анализа ДНК диплоидных межвидовых гибридов между дикими аллотетраплоидными видами картофеля и дигаплоидами *S. tuberosum* показали наличие у них видоспецифических локусов обоих родительских видов. Это говорит о том, что они действительно представляют собой межвидовые гибриды, а не гаплоиды аллотетраплоидных видов, полученные из неоплодотворенных яйцеклеток после их опыления чужеродной пылью *S. tuberosum*. Анализ представленности специфических локусов родительских видов позволил получить дополнительную информацию о геномном составе этих гибридов.

Представленность видоспецифических локусов *S. tuberosum* у диплоидных и триплоидных гибридов во всех случаях соотносилась как 1 : 1 ( $P \leq 0,05$ ) (табл. 1–3), т. е. видоспецифические локусы культурного родителя у диплоидных межвидовых гибридов присутствовали в полном объеме. Следовательно, генетический материал культурного вида, привнесенный к диплоидным гибридам с гаметой *S. tuberosum*, сохраняется у них в полном объеме и не подвергается элиминации.

Иная ситуация с генетическим материалом диких аллотетраплоидных видов: представленность видоспецифических локусов у диплоидных гибридов оказалась приблизительно в два раза ниже, чем у соответствующих триплоидных межвидовых гибридов. Это означает, что при получении диплоидных гибридов между аллотетраплоидными дикими видами картофеля и дигаплоидами *S. tuberosum* происходит утрата половины генетического материала дикого вида.

Возможны два варианта механизма этого процесса:

1. Элиминация хромосом в триплоидной зиготе до диплоидного уровня;
2. Образование моноплоидных яйцеклеток, несущих только один из геномов дикого аллотетраплоидного вида (А или А' у *S. acaule*, А или В у *S. stoloniferum*, *S. polytrichon*). Принимая во внимание цитогенетическую стабильность полученных диплоидных межвидовых гибридов (отсутствие среди них анеуплоидных форм), а также достаточно высокую регулярность у них мейоза и, как следствие, высокую фертильность [7], более предпочтительной представляется вторая гипотеза. Можно предположить, что диплоидные межвидовые гибриды образуются в результате оплодотворения моноплоидной ( $n$ , содержащей геном А или В(А')) яйцеклетки аллотетраплоидного вида нормальной пылью ( $n$ , содержащей геном А) дигаплоида *S. tuberosum*. Таким образом, межвидовые гибриды, использованные в настоящей работе, помимо генома А *S. tuberosum* очевидно несут геном дикого вида, для которого характерна высокая степень гомологии с геномом А культурного картофеля (геном А дикого аллотетраплоидного вида). Диплоидные гибриды, которые могли быть получены в результате слияния гамет *S. tuberosum* (имеют геном А) и гамет дикого аллотетраплоидного вида с гомеологичным геномом А' или В, вероятно утрачиваются в процессе отбора диплоидных гибридов в популяции гибридов F1 (диплоидные гибриды отбирают по их способности завязывать семена при гибридизации с дигаплоидами *S. tuberosum*). Обнаружение таких гибридов могло бы стать весомым подтверждением данной гипотезы. Возможен, однако, вариант их элиминации из-за проблем, связанных с развитием гибридных семян.

Механизм образования моноплоидных гамет у аллотетраплоидных видов картофеля не известен. Для его выяснения требуется тщательное цито-эмбриологическое исследование процес-

сов макроспорогенеза у образцов аллотетраплоидных диких видов картофеля, образующих с относительно высокой частотой диплоидные гибриды в скрещиваниях с дигаплоидами *S. tuberosum*.

Поскольку геном А диких аллотетраплоидных видов гомологичен геному А культурного картофеля, то можно предположить, что степень «насыщенности» его генами, отсутствующими у культурного картофеля (специфичными для диких видов), также невысокая. В связи с этим возникает вопрос о потенциальной селекционной ценности полученных диплоидных межвидовых гибридов: как много ценных для селекции генов несет геном А диких аллотетраплоидных видов, который представлен у диплоидных гибридов, и сколько ценных генов несет геном А' или геном В, которые при получении диплоидных гибридов, по-видимому, теряются.

Полученные в настоящей работе данные свидетельствуют в пользу того, что видоспецифические локусы ДНК диких аллотетраплоидных видов относительно равномерно распределены между их гомеологичными геномами. Соотношение представленности видоспецифических локусов дикого родителя у триплоидных и диплоидных гибридов было равно 2 : 1, т. е. было пропорционально количеству геномов дикого вида, имеющихся у гибридов (2 – у триплоидных гибридов и 1 – у диплоидных гибридов). Если бы видоспецифические локусы диких аллотетраплоидных видов были расположены преимущественно на геноме А' или В, то это соотношение у взятых в анализ гибридов было бы близким к 1 : 0. У гипотетических диплоидных гибридов с геномом дикого вида В(А'), которые утрачиваются в процессе отбора по способности скрещиваться с дигаплоидами *S. tuberosum*, это соотношение должно было быть 1 : 1.

Очевидно, коэволюция гомеологичных геномов в составе диких аллотетраплоидных видов могла привести к равномерному распределению видоспецифических локусов между геномами. По-видимому, то же можно сказать и относительно селекционно-ценных генов. Это означает, что гены, характерные для диких аллотетраплоидных видов и отсутствующие у культурного картофеля, в том числе и гены устойчивости к болезням и вредителям, могут располагаться как в геноме А дикого вида, так и геноме А'(В), т. е. в селекционном плане оба генома аллотетраплоидных видов приблизительно равноценны. Следовательно, несмотря на то что при получении диплоидных гибридов между аллотетраплоидными видами картофеля и дигаплоидами *S. tuberosum* утрачивается один из геномов дикого вида, имеется высокая вероятность интрогрессии в эти гибриды значительной доли многообразия его ценных генов. Этот вывод подтверждают результаты проведенной нами оценки селекционной значимости полученных диплоидных межвидовых гибридов картофеля [13; 14]. В частности, на основе гибридов с участием *S. stoloniferum* получены источники новых эффективных генов устойчивости к фитофторозу и к вирусу Y картофеля [15].

**Заключение.** Сравнительный RAPD-анализ ДНК триплоидных и диплоидных гибридов между дикими аллотетраплоидными видами картофеля *S. acaule*, *S. stoloniferum*, *S. polytrichon* и дигаплоидами *S. tuberosum* показал, что диплоидные межвидовые гибриды имеют геном А культурного картофеля и, по-видимому, гомологичный ему геном А дикого вида. С геномом А дикого аллотетраплоидного вида диплоидные межвидовые гибриды получают приблизительно половину специфичных для дикого вида RAPD-локусов ДНК, что свидетельствует об относительно равномерном их распределении между гомеологичными геномами дикого вида.

## Литература

1. Johnston S. A., den Nijs T. P. M., Peloquin S. J., Hanneman R. E. Jr. // Theor. Appl. Genet. 1980. Vol. 57. P. 5–9.
2. Smith J. A., Desborough S. L. // Theor. Appl. Genet. 1986. Vol. 72. P. 346–352.
3. Swaminathan M. S. // Genetics. 1954. Vol. 39. P. 59–76.
4. Brown C. R., Adivilaga K. // Genome. 1990. Vol. 33. P. 273–278.
5. Watanabe K., Arbizu C., Schmediche P. E. // Genome. 1992. Vol. 35. P. 53–57.
6. Rokka V.-M., Tauriainen A., Pietilä L., Pehu E. // Plant Cell Reports. 1998. Vol. 18. P. 82–88.
7. Voronkova E. V., Lisovskaja V. M., Yermishin A. P. // Rus. J. Genetics. 2007. Vol. 43. P. 882–889.
8. Sivolap Yu. M., Solodenko A. E., Burlov V. V. // Rus. J. Genetics. 1998. Vol. 34. P. 199–203.
9. Matsubayashi M. // Chromosome engineering in plants: genetics, breeding, evolution / eds. by T. Tsuchya, P. K. Gupta. Amsterdam, 1991. Part B. P. 93–118.
10. Hawkes J. G. The Potato: Evolution, biodiversity and genetic resources. Oxford, 1990. – 259 p.
11. Irikura Y. // Res. Bull. Hokkaido Nat. Agric. Exp. St. 1976. Vol. 115. P. 1–80.

12. *Pendinen G., Gavrilenko T., Jiang J., Spooner D. M.* // *Genome*. 2008. Vol. 51. P. 714–720.
13. *Воронкова Е. В., Лисовская В. М., Павлючук Н. В.* и др. Картофелеводство: сб. науч. тр. Минск. 2008. Т. 14. С. 144–152.
14. *Лисовская В. М., Павлючук Н. В., Воронкова Е. В., Ермишин А. П.* // *Весті НАН Беларус. Сер. біял. навук*. 2010. № 1. С. 24–29.
15. *Воронкова Е. В., Чашинский А. В., Павлючук Н. В. и др.* // *Иммуногенетическая защита сельскохозяйственных культур от болезней: теория и практика. Материалы междунар. науч.-практ. конф. (17–21 июля 2012, Большие Вяземы Московской обл.)*. Большие Вяземы, 2012. С. 325–334.

*A. P. YERMISHIN, E. V. VORONKOVA*

Ermishin@igc.bas-net.by

**REPRESENTABILITY OF THE RAPD-LOCI SPECIFIC FOR THE PARENTAL SPECIES OF TRIPLOID AND DIPLOID HYBRIDS BETWEEN ALLOTETRAPLOID POTATO SPECIES AND DIHAPLOIDS *SOLANUM TUBEROSUM* L.**

**Summary**

Uncommon diploid interspecific hybrids are formed along with triploid ones during hybridization between allotetraploid potato species *S. acaule*, *S. stoloniferum*, *S. polytrichon*, and *S. tuberosum* diploid clones. A comparative RAPD-analysis of triploid and diploid hybrids has shown that the representability ratio of *S. tuberosum* specific for the loci in the hybrids corresponded to 1 : 1. It testifies that the diploid interspecific hybrids obviously obtained the same quantity of genetic material of cultivated potatoes as triploid ones. The representability of RAPD-loci specific for wild parental species was proportional to the number of wild species genomes in hybrids (2 – in triploid hybrids and 1 – in diploid hybrids). Hence, the production of diploid hybrids between allotetraploid wild potato species and *S. tuberosum* diploid clones is probably associated with the loss of one of the genomes of wild species. A hypothesis on the formation of diploid interspecific hybrids as a result of fertilization of atypical monoploid egg cells of allotetraploid potato species with the pollen of *S. tuberosum* diploid clones was suggested.

УДК 575.222.73:[633.11+633.14]

О. А. ОРЛОВСКАЯ, академик Л. В. ХОТЫЛЕВА

## ВЛИЯНИЕ ИНТРОГРЕССИЙ ГЕНЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ЭГИЛОПСОВ В ГЕНОМЕ ГИБРИДНЫХ ЛИНИЙ ТРИТИКАЛЕ НА БИОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕРНА

Институт генетики и цитологии НАН Беларуси, Минск

Поступило 24.03.2014

**Введение.** Тритикале объединяет в одном организме генетические потенциалы пшеницы и ржи и по таким важнейшим показателям, как урожайность и устойчивость к воздействиям биотических и абиотических стрессов часто превосходит обоих родителей. Несомненный интерес представляет использование данной культуры на пищевые цели. Хлебопекарные свойства у тритикале несколько ниже, чем у пшеницы, но благодаря высокому содержанию аминокислот и легкоусвояемого белка муку из тритикале можно использовать для выпечки диетических сортов хлеба, препятствующих ожирению, а также для производства других хлебобулочных изделий – печеня, пирожных, кексов, хлопьев. Более высокое содержание белка в зерне по сравнению с другими хлебными злаками, а также лучший аминокислотный состав позволяют использовать тритикале в качестве зернофуражной культуры, являющейся ценным сырьем для производства комбикормов. Однако для зерновых культур, выращенных на территории Беларуси, характерно невысокое содержание белка, в связи с чем создание высокобелковых сортов тритикале весьма актуально для нашей республики. В частности, для продовольственной отрасли требуется повысить содержание белка до 13–14 %, а для спиртовой промышленности – крахмала до 65–70 %.

В связи с этим расширение и качественное изменение спектра доступной отбору генотипической изменчивости тритикале представляется особенно актуальным. Перспективным решением данной проблемы является интрогрессия в кариотип тритикале чужеродного генетического материала, несущего гены высокой селекционной значимости. Интрогрессивная гибридизация с разными видами эгилопсов, пырея, с рожью и другими злаками используется для получения линий, устойчивых к бурой, желтой и стеблевой ржавчинам, мучнистой росе, гессенской мухе, а также другим вредителям и болезням [1; 2]. Существует ряд работ по улучшению генофонда тритикале путем скрещивания данной культуры непосредственно с дикими видами [3; 4]. Однако наиболее перспективным методом введения чужеродной информации в геном тритикале может оказаться использование для скрещивания разнообразных форм пшеницы, несущих чужеродные хромосомы, их фрагменты или даже целые геномы. В связи с этим ранее нами был предложен и экспериментально проверен новый способ интрогрессии генетического материала *Aegilops* L. в геном гексаплоидных тритикале [5]. Впервые в качестве посредника при переносе чужеродного материала эгилопсов использовали геномно-замещенные формы мягкой пшеницы сорта Аврора: Аврората (AABB<sup>UU</sup>), Авродес (AABB<sup>SS</sup>) и Авротика (AABB<sup>M'M'</sup>), у которых геном D замещен соответственно на геномы *Ae. umbellulata*, *Ae. speltoides* и *Ae. mutica* [6]. Проведенный ранее молекулярно-цитогенетический анализ линий, полученных от скрещивания гексаплоидных тритикале с геномно-замещенными формами мягкой пшеницы, показал, что у девяти из десяти изученных линий произошли рекомбинационные события с участием хромосом эгилопсов и/или мягкой пшеницы [7].

Цель исследования – изучение влияния состава генома гибридных линий тритикале на биохимический состав зерна.

**Материалы и методы исследования.** Материалом для исследования служили 5 линий с различными перестройками генома, возникшими в результате отдаленной гибридизации сортов гексаплоидных тритикале с геномно-замещенными формами мягкой пшеницы (табл. 1) [7].

Т а б л и ц а 1. Результаты генотипирования линий, полученных от скрещивания тритикале с геномно-замещенными формами пшеницы Аврора

Линия (комбинация скрещивания)	GISH с ДНК <i>S. cereale</i>	Хромосомы с перестройками по результатам FISH с зондом pSc119.2	Геномный состав (гаплоидный), хромосомные перестройки
15 (Идея × Аврората)	12 хромосом <i>S. cereale</i>		w14 + r6 + u1 2R(2U)
12 (Альмо × Аврората)	14 хромосом <i>S. cereale</i>	1B	w14 + r7
29 (Модуль × Авродес)	14 хромосом <i>S. cereale</i>	7B	w14 + r7 T7BS/7SL
24 <sub>5</sub> (Альмо × Авродес)	14 хромосом <i>S. cereale</i>	1B*	w14 + r7 T1SS/1BS · 1BL
21 <sub>1</sub> (Идея × Авротика)	14 хромосом <i>S. cereale</i>	1B	w14 + r7

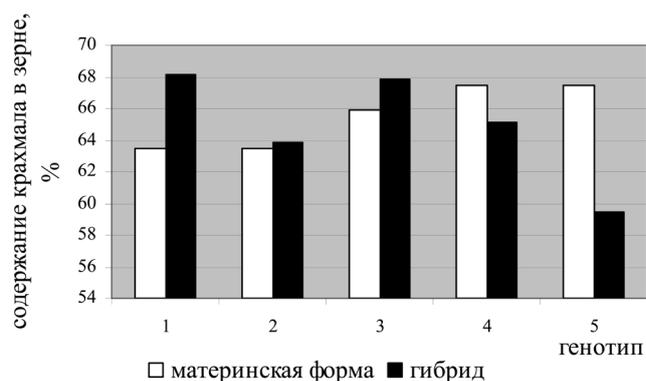
Примечания: w – хромосомы *T. aestivum*, r – хромосомы *S. cereale*, u – хромосомы *Ae. umbellulata*; \* – указывает на то, что хромосома несет блок повтора Spelt1.

Содержание белка и крахмала в зерне тритикале определяли в Центральной республиканской лаборатории по определению качества новых сортов растений ГУ «Государственная инспекция по испытанию и охране сортов растений».

Определение аминокислотного состава белков тритикале проводили на автоматическом аминокислотном анализаторе Т339 (Чехия). Белки предварительно подвергали гидролизу 6н HCl в течение 24 ч при температуре 105 °С в запаянных ампулах. После гидролиза HCl удаляли путем выпаривания образца на водяной бане при температуре 50 °С, затем аминокислоты растворяли в 5 мл цитратного буфера (рН 2,2), фильтровали через бумажный фильтр и использовали для анализа. В связи с распадом триптофана под действием соляной кислоты его содержание определяли отдельно после щелочного гидролиза [8].

**Результаты и их обсуждение.** Известно, что в растениях тритикале к фазе цветения в вегетативных органах концентрация азотистых веществ выше, чем у других зерновых. Колосья и зерновки этой культуры обладают большей аттрагирующей способностью, что обеспечивает лучшее использование увеличенного резерва азотистых веществ, который создается в вегетативных органах и обеспечивает большие потенциальные возможности для накопления белка в процессе налива [9].

Нами проведена оценка общего содержания белка и крахмала в зерне линий тритикале с генетическим материалом диплоидных видов *Aegilops* в сравнении с материнскими сортами тритикале. Известно, что геномно-замещенные формы пшеницы Авродес, Аврората, Авротика обладают высоким содержанием белка [6], что позволяет использовать их в скрещиваниях с тритикале с целью увеличения белковости данной культуры. По нашим данным, в зерне геномно-замещенной формы Авродес содержится 20,15 % белка, в зерне Аврораты – 20,61 %. У пяти изученных линий тритикале, созданных нами с участием данных форм, содержание белка в зерне варьировало от 11,86 до 17,67 %. Наибольшим значением по этому показателю характеризовалась линия 15 Идея × Аврората, у которой обнаружено замещение хромосомы 2R на хромосому 2U *Ae. umbellulata*. Содержание белка в зерне данной линии составило 17,67 %, что на 2,28 % больше, чем у родительского сорта тритикале. У линии 29 (Модуль × Авродес), которая по результатам FISH несет транслокацию T7BS·7SL от *Ae. speltoides* с разрывом в области центромеры, выявлено 14,14 % белка, что несколько выше, чем у исходного сорта Модуль (13,79 %). По данному показателю также можно выделить линию 24<sub>5</sub> Альмо × Авродес с терминальной транслокацией от *Ae. speltoides* в коротком плече хромосомы 1B – 16,02 %. У линий 21<sub>1</sub> Идея × Авротика и 12 Альмо × Аврората, несущих в своем геноме различные перестройки по хромосоме 1B, содержание белка в зерне не превышало таковое у родительских форм тритикале и составило 13,34 и 11,86 % соответственно. Однако линия 12 комбинации Альмо × Аврората обладала высо-



Содержание крахмала в зерне у гибридных линий тритикале в сравнении с материнской формой тритикале: 1 – Альмо × Авролата, 2 – Альмо × Авродес, 3 – Модуль × Авродес, 4 – Идея × Авротика, 5 – Идея × Авролата

ким содержанием крахмала – 68,13 %, что значительно выше, чем у тритикале Альмо (63,46 %) и остальных изученных образцов (59,49–67,81 %) (рисунок). Высокое содержание крахмала в зерне обнаружено также для линий 29 комбинации Модуль × Авродес (67,81 %) и 21<sub>1</sub> Идея × Авротика (65,17 %), что позволяет рекомендовать данные образцы для использования в спиртовой промышленности. Известно, что из тритикале, пшеницы и кукурузы выход спирта несколько выше, чем изо ржи [10]. Особенно широко используется тритикале для производства спирта в США и Канаде. Зерно данной культуры также можно рассматривать как перспективный источник получе-

ния промышленного крахмала, в этом отношении оно заметно превосходит даже сорта мягкой пшеницы.

Важным показателем качества белка является его аминокислотный состав, в связи с чем проведен анализ аминокислотного состава белка линий 15 Идея × Авролата, 24<sub>5</sub> Альмо × Авродес и их материнских форм тритикале (табл. 2). Среди аминокислот выявлены следующие: аланин, аргинин, аспарагиновая кислота, валин, гистидин, глицин, глютаминовая кислота, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, пролин, серин, треонин, тирозин, фенилаланин, цистин, относящиеся к классу моноаминомонокарбоновых, моноаминодикарбоновых, диаминомонокарбоновых и гетероциклических аминокислот. Согласно полученным данным, у изученного материала больше всего обнаружено глютаминовой кислоты (27,05–28,47 %) и пролина (10,95–11,93 %). Выявлено, что гибридная линия 24<sub>5</sub> Альмо × Авродес по количеству глютаминовой кислоты и пролина превосходила сорт тритикале Альмо (табл. 2). Содержание данных аминокислот связывают с количеством клейковины, имеющей высокое содержание глютаминовых и пролиновых остатков.

Т а б л и ц а 2. Аминокислотный состав суммарных белков зерна гибридных линий тритикале в сравнении с материнскими формами тритикале (% на белок)

Аминокислота	Идея	Идея × Авролата	Альмо	Альмо × Авродес
Аланин	3,88	3,94	3,88	3,84
Аргинин	4,96	4,92	4,84	4,58
Аспарагиновая к-та	7,73	6,40	6,88	6,16
<b>Валин</b>	<b>4,09</b>	<b>4,19</b>	<b>4,34</b>	<b>4,31</b>
Гистидин	2,62	2,59	2,63	2,47
Глицин	4,04	4,16	4,47	4,06
Глютаминовая к-та	27,58	27,32	27,05	28,47
<b>Изолейцин</b>	<b>3,01</b>	<b>3,18</b>	<b>3,02</b>	<b>3,11</b>
<b>Лейцин</b>	<b>6,10</b>	<b>6,33</b>	<b>6,23</b>	<b>6,21</b>
<b>Лизин</b>	<b>2,81</b>	<b>2,75</b>	<b>2,71</b>	<b>2,70</b>
<b>Метионин</b>	<b>1,04</b>	<b>1,05</b>	<b>1,03</b>	<b>1,17</b>
Пролин	11,09	11,93	10,95	11,87
Серин	4,65	4,71	4,91	4,82
Тирозин	3,22	3,09	3,13	2,98
<b>Треонин</b>	<b>2,79</b>	<b>2,77</b>	<b>3,02</b>	<b>2,84</b>
<b>Фенилаланин</b>	<b>4,35</b>	<b>4,50</b>	<b>4,30</b>	<b>4,24</b>
Цистин	1,00	0,99	1,00	1,12
Суммарное количество незаменимых аминокислот	24,19	24,79	24,95	24,58

П р и м е ч а н и е. Выделены жирным шрифтом незаменимые аминокислоты.

Питательные качества белка определяются, прежде всего, количеством и составом незаменимых аминокислот, которые не синтезируются в организме человека и животных, а поступают с продуктами питания и кормами. К ним относятся лизин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, валин, фенилаланин.

Известно, что по содержанию данных аминокислот белок тритикале может быть более полноценным, чем белок пшеницы. Суммарное количество незаменимых аминокислот у изученного материала было достаточно велико и варьировало от 24,19 до 24,95 %. Гибридная линия 15 Идея × Аврората по данному показателю превышала исходный сорт тритикале. Можно отметить, что по количеству треонина и лизина данный гибридный образец был на уровне исходного сорта тритикале, а содержание валина, метионина, изолейцина, лейцина, фенилаланина у гибрида было выше, чем у материнского сорта Идея. Гибридная линия 24<sub>5</sub> Альмо × Авродес превосходила тритикале Альмо только по содержанию таких незаменимых аминокислот, как метионин, изолейцин, фенилаланин (табл. 2).

**Заключение.** Наибольшее содержание белка в зерне выявлено у линий тритикале 15, 29, 24<sub>5</sub>, в геномах которых чужеродный материал эгилопса присутствует либо в виде целой хромосомы, либо в виде транслокации. Следует отметить, что линия 29 комбинации Модуль × Авродес превышала родительский сорт тритикале не только по содержанию белка, но и крахмала, а линия 15 Идея × Аврората – по количеству незаменимых аминокислот. Таким образом, реорганизация генома тритикале, произошедшая в результате интрогрессивной гибридизации гексаплоидных тритикале с геномно-замещенными формами мягкой пшеницы, способствует созданию новых хозяйственно ценных форм с повышенным содержанием белка, незаменимых аминокислот и крахмала в зерне.

## Литература

1. *Schneider A., Molnar I., Molnar-Lang M.* // *Euphytica*. 2008. Vol. 163, N 1. P. 1–19.
2. *Trethowan R. M., Mujeeb-Kazi A.* // *Crop Science*. 2008. Vol. 48, N 4. P. 1255–1265.
3. *Arseniuk E., Gruszecka D., Tarkowski Cz.* // *Proceed. 4<sup>th</sup> Intern. Triticale Symp., 1998, July 26–31, Alberta, Canada*. Vol. 1. P. 303–311.
4. *Sodkiewicz W., Strzembicka A., Apolinarska B.* // *Plant Breeding*. 2008. Vol. 127. P. 364–367.
5. *Орловская О. А., Каминская Л. Н., Хотылева Л. В.* // *Генетика*. 2007. Т. 43, № 3. С. 363–369.
6. *Жиров Е. Г.* Геном пшеницы: исследование и перестройка: автореф. дис... д-ра биол. наук. Киев, 1990. – 34 с.
7. *Адолина И. Г., Орловская О. А., Терещенко О. Ю.* и др. // *Генетика*. 2011. Т. 47, № 4. С. 516–526.
8. *Плешков Б. П.* Практикум по биохимии растений. М., 1985. – 255 с.
9. *Павлов А. Н., Чергинец Б. И.* // *Агрехимия*. 1980. № 4. С. 89–95.
10. *Karpenstein-Machan M., Honermeier B., Harmann F.* *Triticale*. Frankfurt/Mein, 1994. – 144 p.

O. A. ORLOVSKAYA, L. V. KHOTYLEVA

O.Orlovskaya@igc.bas-net.by

## EFFECT OF INTROGRESSION OF AEGILOPS GENETIC MATERIAL IN THE GENOME OF TRITICALE HYBRID LINES ON THE BIOCHEMICAL COMPOSITION OF GRAIN

### Summary

The study of the influence of the genome composition of triticale lines with genetic material *Aegilops* diploid species on the biochemical composition of grain was made. The high content of protein and starch in the grain was detected in triticale lines, in which genomes aegilops foreign material is present either as an entire chromosome, or a translocation. The increase in the content of protein and essential amino acids is observed for the line carrying the 2R(2U) chromosome substitution. Thus, the triticale genome reorganization, which has occurred as a result of introgressive hybridization of hexaploid triticale and genome-substituted forms of wheat, contributes to the creation of new economically valuable forms with a high content of protein, essential amino acids, and starch in the grain.

## НАУКИ О ЗЕМЛЕ

УДК 550.83:553.98(476)

Я. Г. ГРИБИК

ОЦЕНКА И ОСВОЕНИЕ РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦИАЛА  
ТРАДИЦИОННОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В НЕДРАХ БЕЛАРУСИ

(Представлено членом-корреспондентом Р. Е. Айзбергем)

Научно-производственный центр по геологии, Минск

Поступило 24.03.2014

**Введение.** Традиционное углеводородное сырье (ТУВС) является основным нефтегазовым ресурсным потенциалом углеводородов в традиционных залежах. Их классификация, учет, поисковая и подсчетная методика вырабатывались в течение длительного периода поисково-разведочных работ и на сегодняшний день представляют реальную основную часть оцениваемого и промышленно извлекаемого углеводородного сырья в мировой энергетике.

К нетрадиционному углеводородному сырью относятся залежи с запасами и ресурсами углеводородов, для добычи которых требуются применение новых геолого-технологических методов в настоящее время или в перспективе.

В Беларуси первый реальный результат, доказавший нефтегазоносный потенциал недр, был получен в Припятском прогибе 50 лет назад в виде промышленного притока нефти из межсолевого девонского комплекса в скважине Речицкая 8. Весь период геологоразведочных работ на нефть в Беларуси с послевоенного до настоящего времени условно можно разделить на три этапа.

*Первый этап* до открытия первого промышленного Речицкого месторождения в Беларуси можно охарактеризовать как преимущественно *региональный* (1937–1964 гг.). На протяжении этого периода выполнялся комплекс геофизических исследований (с 1937 г.) с бурением глубоких скважин (с 1940 г.) по программе регионального изучения Припятского прогиба. В послевоенное время объем глубокого бурения изменялся от 1,3–3,0 тыс. м в 1948–1949 гг. до 35 тыс. м в 1962 г. (рис. 1, а). Положительным геологическим результатом этого периода явилось получение притока нефти в 1953 г. из песчаника верхнесоленосных отложений в скважине Ельская 2 дебитом 16 т/сут. Этот приток, а также нефтепроявления, установленные на Первомайской (скв. 1), Стреличевской (скв. 2), Наровлянской и Копаткевичской площадях, являлись положительным геологическим ориентиром для дальнейших нефтепоисковых работ в Припятском прогибе. Данный период завершился открытием в 1964 г. первого в Беларуси Речицкого месторождения нефти, после которого наступил следующий второй этап активного геологического изучения и освоения.

*Второй этап* (1964–1993 гг.) определяется для Припятского прогиба как *поисково-разведочный*. Для него характерно значительное увеличение объема поисково-разведочного бурения до 240,5 тыс. м в 1975 г. с последующим его снижением; открытие большей части месторождений, в том числе в первые 5 лет основных крупных месторождений, играющих и в настоящее время определяющую роль в добыче нефти. Активный рост поисково-разведочного бурения ознаменовался существенным ежегодным приростом запасов нефти до 17–20 млн т в начальный период, максимальной добычей нефти до 7,95 млн т в 1975 г., открытием до 14 месторождений за пятилетний период (рис. 1).

*Третий (современный) этап* освоения недр Припятского прогиба наступил после 1994 г., его можно условно назвать *детализационным*. Он характеризуется высокой степенью изученности Припятского прогиба, где пробурено более 1600 поисково-разведочных и параметрических сква-

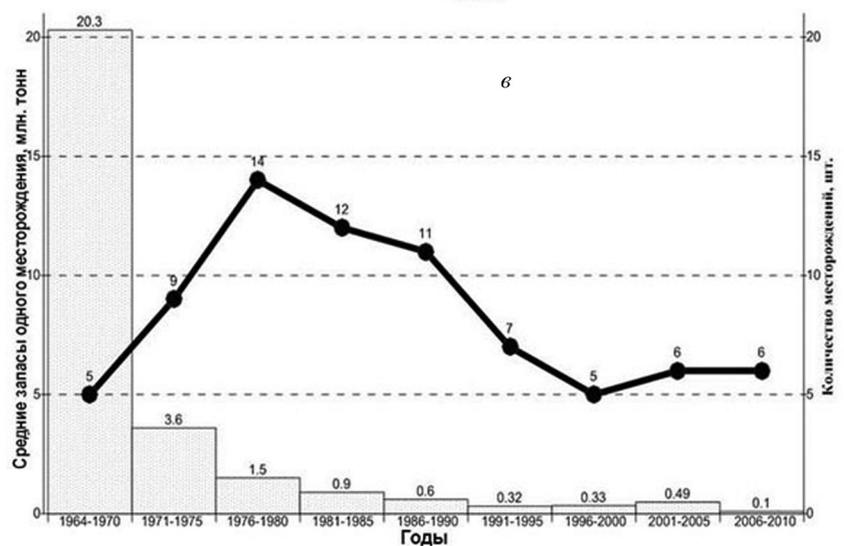
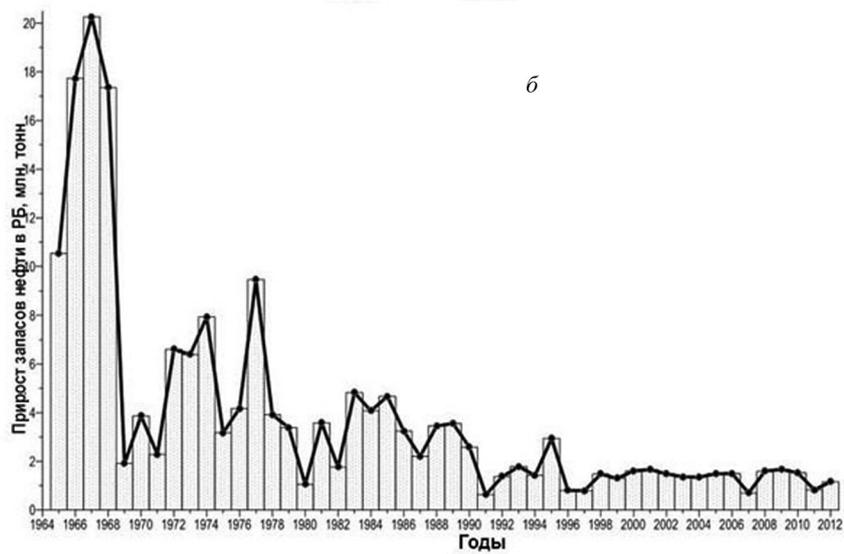
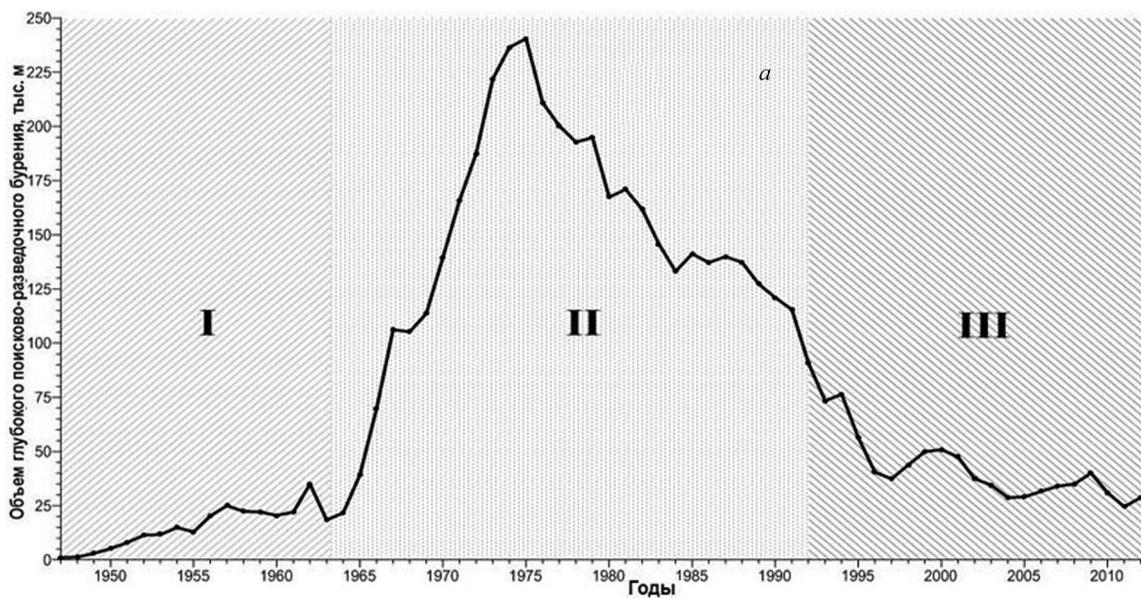


Рис. 1. Динамика основных показателей геологоразведочных работ на нефть в Беларуси: а – объем проходки поисково-разведочного бурения; б – прирост промышленных запасов нефти; в – пятилетнее открытие месторождений по средней величине извлекаемых запасов нефти

жин (1 скважина на 20 км<sup>2</sup> площади); сейсморазведочными работами по методу 2D от 11 до 4–5 пог. км на км<sup>2</sup> соответственно в Северной и Южной частях Припятского прогиба; уменьшением величины запасов в открываемых месторождениях до 100 тыс. т и менее (рис. 1).

**Ресурсный потенциал ТУВС.** К настоящему времени в Беларуси (Припятский прогиб) открыто 80 месторождений нефти с извлекаемыми запасами на месторождении от первых десятков тысяч тонн до 32 млн т. Оценка ресурсного потенциала ТУВС Припятского нефтегазоносного бассейна (НГБ) характеризуется следующими показателями. Извлекаемая часть начальных суммарных ресурсов составляет 350,2 млн условных единиц (у. е.) нефти, распределяемые по степени освоения как накопленная добыча – 127,08 млн у. е., запасы месторождений категории А + В + С<sub>1</sub> – 54,73 млн у. е., предварительно оцененные запасы месторождений категории С<sub>2</sub> – 6,1 млн у. е., перспективные ресурсы категории D<sub>0</sub> перспективных площадей – 16,8 млн у. е. и прогнозные ресурсы категории D<sub>1</sub> + D<sub>2</sub> – 145,4 млн у. е. (рис. 2).

Разведанность начальных суммарных ресурсов нефти составляет около 53 %, что характерно для «старых» нефтегазоносных регионов. Актуальной задачей для таких регионов является воспроизводство сырьевой углеводородной базы путем прироста запасов нефти в новых стратиграфических горизонтах, открытием новых залежей, участков в районе действующих месторождений и применение новых геолого-технологических методов для извлечения остаточных запасов нефти из разрабатываемых месторождений. Годовой прирост промышленных запасов нефти в среднем восполняет только до 75 % годовой добычи нефти, составляющей 1,645 млн т в 2013 г.

**Пути освоения потенциала ТУВС.** Из установленных в Беларуси Припятского, Оршанского и Подляско-Брестского осадочных бассейнов два последних характеризуются как возможно нефтеперспективные, в пределах которых в настоящее время выполняется только региональное изучение. И лишь в Припятском НГБ, характеризующемся, как отмечено выше, высокой степенью разведанности и ухудшением структуры подготавливаемых запасов нефти, дальнейшее освоение ТУВС представляется реальным при сопряженном использовании геологических и экономических подходов к геологоразведочным работам на нефть и газ и их добыче.

*Геологические особенности* процесса освоения ТУВС в Припятском НГБ включают на настоящем этапе следующие последовательные стадии региональных, поисковых и разведочных работ.

*Региональное изучение* глубинных недр Припятского НГБ на детализационном этапе освоения нефтегазоносного бассейна заключается в определении деталей геологического строения параметрическими скважинами и геофизическими методами, позволяющими выявить нефтеперспективные структурные элементы отдельных объектов на фоне региональных закономерностей. Выполненные в 1983–1989 гг. региональные сейсмические исследования методом отраженных волн глубинного сейсмического зондирования по линии профилей III–III, VIII–VIII и XXII–XXII являлись основой составления в этот период карт тектонического и нефтегеологического районирования, определявших направления работ в последние 20–30 лет (Р. Г. Гарецкий, С. А. Клушин, Р. Е. Айзберг и др.). Новое нефтегеологическое районирование Припятского прогиба (Р. Е. Айзберг, В. Н. Бескопыльный, Я. Г. Грибик, 2011) ориентировано на изучение и освоение перспективных участков региона, в том числе глубокозалегающих.

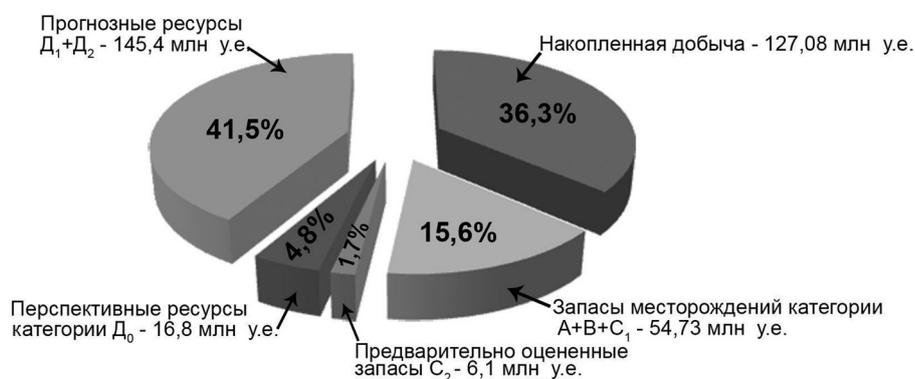


Рис. 2. Ресурсный потенциал ТУВС Беларуси

Выполненный в 2013 г. международный сейсмический профиль «Георифт-13» по направлению Несвиж–Брагин–Полтава послужит новой основой для корректировки тектонического и нефтегазгеологического районирования Припятского прогиба и зоны его сочленения с Днепро-Донецкой впадиной.

Направления работ, определяемые современными разработками проблем структурного и нефтегазгеологического районирования, позволяют обособить нефтегазперспективные зоны и участки для изучения геофизическими методами и параметрическим бурением (таблица). Это в основном зоны структурных подножий тектонических ступеней, примыкающих к региональным разломам, таким как Северный краевой, Речицко-Вишанский, отдельные разломы Центрального структурного района [1–4]. Вместе с тем геологические результаты прошлых лет позволяют расширить стратиграфический диапазон перспективных объектов как в подсолевом терригенном комплексе, так и в породах кристаллического фундамента. Особый интерес представляют результаты на Шумятичской площади, расположенной в западной части структурного подножья Червонослободской ступени в 3 км к югу от Речицко-Вишанского регионального разлома мантийного заложения. Бурением скважины Шумятичская 1 установлены залежи нефти в семилукском, саргаевском и старооскольском горизонтах, а также получены притоки пластовой воды с пленкой нефти из пород кристаллического фундамента. Этот результат свидетельствует о развитии в породах кристаллического фундамента структурных подножий, примыкающих к региональному разлому, пород-коллекторов, возможных резервуаров ловушек углеводородов. В свете этих данных целесообразно параметрическую скважину Предречицкая 1, проектной глубиной 6707 м, бурящуюся силами РУП «ПО «Белоруснефть», углубить до вскрытия пород кристаллического фундамента на глубину не менее 100 м.

**Распределение месторождений и залежей нефти Припятского прогиба по структурным элементам тектонических ступеней**

Тектонический элемент	Северный структурный район						Центральный структурный район	
	Северная прибортовая зона		Речицко-Вишанская ступень		Червонослободско-Малодушинская ступень		Азерецко-Хобнинская ступень	
	Месторождения	Залежи	Месторождения	Залежи	Месторождения	Залежи	Месторождения	Залежи
Гребень	–	–	17	60	13	34	3	4
Терраса	–	–	14	31	5	10	4	6
Подножье	–	–	2	3	3	7	–	–
Уступ	7	14	17	36	–	–	–	–
Всего	7	14	50	130	21	51	7	10

*Поисковые работы* реализуются вслед и параллельно с региональными и основное направление освоения ресурсного потенциала УВ следует ориентировать исходя из существующего фонда объектов Припятского прогиба, включающего по степени изученности 88 подготовленных структур, 104 выявленных и 82 намеченных объекта. Исходя из закономерности, установленной на базе разработанного нефтегазгеологического районирования Припятского прогиба, о максимальной приуроченности месторождений и залежей нефти к гребневым и уступовым частям ступеней (таблица), очередность подготовки и ввода в бурение следует определять установленными критериями нефтеносности.

К основным поисковым критериям относятся прогноз по емкостно-фильтрационным свойствам с последующим ориентированием на геохимические углеводородные и гидрохимические показатели.

Исходя из достоверности комплексной оценки объекта, определяется направление подготовки объекта сейсмическими методами 2D или 3D, либо **дополнительной отработкой оптимального объема сейсмических профилей**, либо бурение поисковых скважин.

При *разведочных работах* на современном этапе реализуется методика по выявлению новых перспективных участков, залегающих как в интервале продуктивного горизонта, так и на нижезалегающих горизонтах. Эти задачи представляется возможным выполнять в процессе бурения разведочной скважины путем отбора керна в нецелевых горизонтах, испытания в процессе бурения, детализационного каротажа и других исследований.

В процессе доразведки или эксплуатационного бурения выявляются новые участки, недостаточно охваченные разработкой либо неизученные при разведке. Это направление уже реализуется с положительным геологическим результатом на Тишковском месторождении нефти с установлением эксплуатационными скважинами подсолевого комплекса 60S2 и 47S2 нового объекта в межсолевом опущенном крыле, не затронутом разработкой. Такие объекты позволяют поддерживать уровень добычи в пределах месторождений, обустроенных промысловой инфраструктурой с высокой степенью выработки запасов. Подобные перспективные участки определены в пределах Осташковичского, Сосновского и Вишанского месторождений [5; 6]. Существенную помощь в реализации этого направления окажут материалы детализационной сейсморазведки методом 3D, выполняемой в настоящее время РУП «ПО «Белоруснефть» на Речицком и Южно-Осташковичском месторождениях.

**Экономические особенности** в освоении ТУВС играют важную роль, так оно увязывает геологическую и экономическую эффективность геологоразведочных работ с направлением развития нефтедобывающего предприятия. Увязав величину извлекаемых запасов нефти с затратами по их разведке и освоению, регулируемые глубиной залегания продуктивных горизонтов, удаленностью от нефтепромысловых коммуникаций и другими экономическими показателями, нами определены размеры месторождения или (на стадии поисков) нефтеперспективной структуры, обосновывающие рентабельность их разработки. Для месторождений с глубиной залегания залежи до 2500 м и при расстоянии до промысловых коммуникаций до 5 км рентабельность обеспечивают залежи с извлекаемыми запасами нефти 25 тыс. т [7]. С удалением поисковых объектов от нефтепромысловых коммуникаций в Центральную и Южную зоны величина запасов, обеспечивающих рентабельную разработку залежей на сопоставимых глубинах увеличивается до 200–255 тыс. т. Разработанная схема районирования Припятского прогиба по шести группам, зависящим от расстояний до промысловых коммуникаций и размеров ожидаемых запасов нефти в залежи, являются ориентиром для подготовки объектов и поисковых работ на нефть, обеспечивающих рентабельную их разработку (рис. 3).

По результатам анализа, эффективность геологоразведочных работ за последние 20 лет составляет 37,5 т прироста запасов нефти на метр проходки, однако с учетом того, что около 20 % этой эффективности обусловлено эксплуатационными работами, эффективность «чистых» поисково-разведочных работ составляет 30 т на метр проходки. Для прироста запасов нефти в количестве 1,5 млн т потребуется пробурить до 40–50 тыс. м.

Для перевода оставшихся неразведанных ресурсов нефти в количестве 145 млн т в запасы промышленной категории потребуется продолжительный период времени. Учитывая то, что добыча нефти обеспечивает одну треть потребности народного хозяйства страны, удовлетворяемого за счет ТУВС, это направление работ рентабельно, развивается и перспективно для дальней-

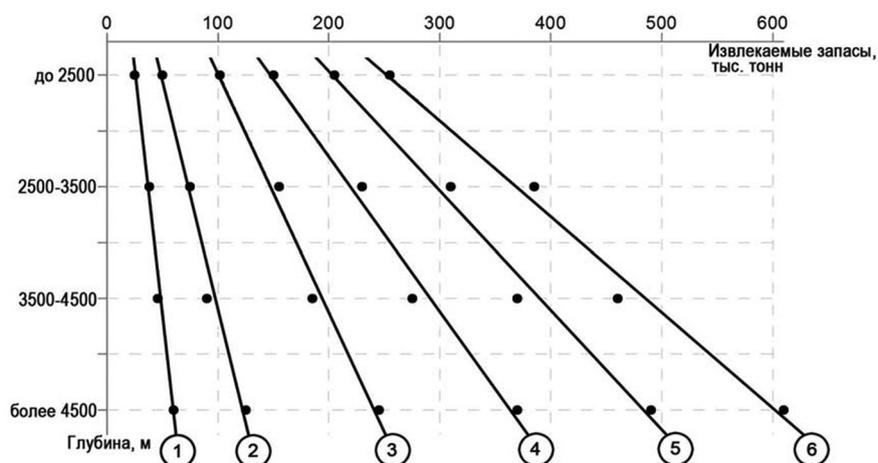


Рис. 3. Рентабельность добычи нефти для разноудаленных объектов в зависимости от извлекаемых запасов в залежи и глубины их залегания. Удаленность залежи от нефтепромысловых коммуникаций, км: 1 – до 5; 2 – 6–10; 3 – 11–20; 4 – 21–50; 5 – 51–100; 6 – более 100

шего продолжения в Припятском НГБ, так как ни в одном нефтегазоносном регионе мира поисковые работы не прекращены.

### Выводы

1. Новое тектоническое районирование Припятского прогиба, созданное на базе современного детального изучения с выделением в пределах тектонических ступеней структурных подножий, террас, гребеней и уступов является основой для определения нового направления геолого-разведочных работ с целью поисков и разведки остаточных ресурсов нефти Припятского прогиба и перевода их в категорию промышленных запасов.

2. При современной разведанности ТУВС Припятского прогиба, характеризующейся увеличением доли трудноизвлекаемых запасов, для выравнивания соотношения добыча нефти = прирост запасов потребуется увеличение в два раза физических объемов буровых и сейсморазведочных работ.

3. Ориентирование геолого-разведочных работ в части подготовки сейсморазведкой нефтеперспективных структур в зависимости от минимальной величины залежи по запасам, зависящим от глубины залегания продуктивных горизонтов, расстояний от нефтепромысловых коммуникаций, стимулирует ускорение освоения ТУВС Припятского прогиба, обеспечивает рентабельность их разработки и перевод месторождений в разрабатываемые, находящиеся в консервации.

### Литература

1. Айзберг Р. Е., Бескопыльный В. Н., Грибик Я. Г. // Докл. НАН Беларуси. 2011. Т. 55, № 1. С. 86–90.
2. Айзберг Р. Е., Бескопыльный В. Н., Грибик Я. Г. // Докл. НАН Беларуси. 2011. Т. 55, № 5. С. 86–91.
3. Бескопыльный В. Н., Айзберг Р. Е., Грибик Я. Г. Карта структурного районирования подсолевого комплекса Припятского прогиба для задач эффективного освоения ресурсов углеводородов масштаба 1 : 200000. Минск, 2011.
4. Бескопыльный В. Н., Айзберг Р. Е., Грибик Я. Г. Карта структурного районирования межсолевого комплекса Припятского прогиба для задач эффективного освоения ресурсов углеводородов масштаба 1 : 200000. Минск, 2011.
5. Кусов Б. Р., Грибик Я. Г. // Геология нефти и газа. 2013. № 2. С. 3–7.
6. Грибик Я. Г. // Новые горизонты старых месторождений нефти Беларуси. Материалы междунар. науч.-практ. конф. «Теория и практика современных методов интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи пластов». Гомель, 2012. С. 491–499.
7. Грибик Я. Г. // Докл. НАН Беларуси. 2012. Т. 56, № 5. С. 91–96.

*Ya. G. GRIBIK*

[gribik@geology.org.by](mailto:gribik@geology.org.by)

### ASSESSMENT AND THE DEVELOPMENT OF THE RESOURCE POTENTIAL OF TRADITIONAL HYDROCARBON RAW MATERIALS IN THE DEPTHS OF BELARUS

### Summary

A traditional hydrocarbon raw material includes oil deposits explored in 80 oil fields in the territory of Belarus. The paths of undiscovered reserves utilization are presented on the basis of the analysis of the resource hydrocarbon potential taking into account its exploration up to 53 %. **Promising objects are validated with minimal oil reserves to introduce them into prospect drilling with an assurance of their development efficiency.**

## ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 535.317; 681.7

Н. К. АРТЮХИНА

МЕТОД РАСЧЕТА ЗЕРКАЛЬНО-ЛИНЗОВЫХ ОБЪЕКТИВОВ  
С КОМПЕНСАТОРОМ МАНЖЕНА

(Представлено академиком Н. С. Казаком)

Белорусский национальный технический университет, Минск

Поступило 12.02.2014

**Введение.** В настоящее время значительное внимание уделяется созданию оптико-электронных приборов, работающих в ИК и УФ спектральном диапазоне. Для таких приборов наряду с разработкой высокоразрешающих оптических элементов одновременно предъявляются жесткие требования по ограничению их массо-габаритных характеристик, а также технологии и стоимости изготовления [1; 2]. Среди объективов оптических систем с минимальными продольными габаритами широкое распространение получили зеркальные и зеркально-линзовые системы. Композиции последних отличаются методами исправления сферической аберрации, вносимой сферическим зеркалом и способами построения линзовых компенсаторов полевых аберраций. Зеркально-линзовые системы достаточно компактны (коэффициент телесокращения порядка 0,25–0,3), обладают высокой светосилой, хорошим коэффициентом светопропускания ( $\tau \approx 0,9$ ).

Основными недостатками зеркальных и зеркально-линзовых систем, ограничивающими их применение, являются центральное экранирование, вызывающее перераспределение освещенности в дифракционном изображении точки, а также сложность изготовления, контроля и юстировки при использовании асферических поверхностей зеркал. Оригинальные светосильные системы, использующие корректор-зеркало Манжена, отличаются компактностью и исправленными монохроматическими аберрациями при отсутствии хроматизма без применения асферики. Зеркало Манжена представляет собой линзовый мениск со сферическими поверхностями, на выпуклой поверхности которого нанесено зеркальное покрытие. В зеркальную (катоптрическую) композицию могут быть включены дополнительные линзовые компенсаторы.

В литературе дается описание нескольких вариантов схем, среди которых наиболее известен план-объектив Л. Канцека с угловым полем  $2\omega = 10^\circ$ , имеющий простую конструкцию, но сложные оптические стекла (SF55, LaF23, FK23) [3]. Известны также светосильные системы: объектив [4] с относительным отверстием  $D/f' = 1:1,2$ , имеющий большое виньетирование для углового поля зрения  $2\omega = 6^\circ$ , а также зеркально-линзовая система [5] с увеличенным угловым полем  $2\omega = 10^\circ$  при высоком относительном отверстии 1 : 1. Описанные в литературе схемы не дают полного представления о возможностях зеркально-линзовых (катадиоптрических) объективов с корректором Манжена, использование которых позволит создавать новые композиции [6; 7].

Цель работы – развитие расчетно-методической базы для новых катадиоптрических композиций с корректором Манжена при наличии полевого компенсатора.

Современные методики расчета зеркально-линзовых систем пригодны для описания как алгебраических, так и композиционных решений, основанных на синтезе базовых и коррекционных компонентов. Они пригодны для осуществления аберрационного анализа и служат источником новых катадиоптрических композиций. Задача синтеза (композиции) наиболее сложна при разработке новых схем оптики, так как в общем виде аналитическая связь между входными координатами лучей и поперечными аберрациями может быть записана лишь с использованием аберраций третьего порядка [8].

**Описание композиции и параметрический алгоритм.** Зеркально-линзовый объектив (рис. 1) состоит из расположенной перед корректором Манжена (2) положительной выпукло-плоской линзы (1), на плоской поверхности которой в центре наносится вторичное зеркало (ВЗ). При этом перед фокальной плоскостью объектива размещается полевой компенсатор (ПК) (3). Данная схема перспективна для применения как для канала сопровождения, так и приемного канала лазерного дальномера [7]. Компактная конструкция обеспечивает минимальные продольные и поперечные габариты; зона центрального экранирования (нерабочая часть двух каналов) позволяет размещать дополнительные оптические элементы.

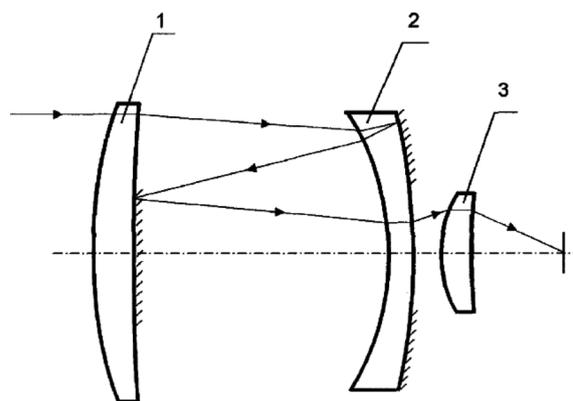


Рис. 1. Зеркально-линзовый объектив с вынесенным ПК, использующий корректор Манжена

Основным этапом параметрического расчета является создание базовой схемы, для которой учитываются ее оптические характеристики, назначение, коррекционные возможности, конструктивные условия построения (габаритные ограничения, необходимость расположения действительной плоскости выходного зрачка перед поверхностью изображения; получение промежуточного изображения и др.). При этом в новом методе расчета предлагается использовать такие стадии проектирования, как классификация систем, формализация процесса структурного синтеза и параметрический синтез [9].

Универсальная модель абберационного параметрического алгоритма для расчета базовой системы в тонких компонентах содержит элементы теории аббераций 3-го порядка. Отдельным этапом данного алгоритма является оптимизация, при которой вводятся определенные функциональные зависимости между значениями аббераций и изменениями конструктивных параметров. Коррекционные возможности для заданных оптических характеристик необходимо определять при постановке задачи их исследования.

Поскольку рассматриваемые зеркально-линзовые композиции предназначены для целей измерения, то кроме коррекции сферической абберации  $\Delta S_{III}^{\infty}$  и комы  $K_{III}$ , необходима также коррекция астигматизма  $z'_m$  и  $z'_s$ . В анастигматах преобразованные абберационные коэффициенты  $B_0, K_0, C_0$  [8], описывающие сферическую абберацию, кому и астигматизм 3-го порядка, близки к нулю.

Особенности базовой композиции:

эквивалентная фокальная плоскость совпадает с вершиной главного зеркала;

апертурной диафрагмой является оправа контротражателя – вторичного плоского зеркала (рис. 2, а).

Переход от базовой системы к реальной конструкции выполняется с учетом определения пределов допусков на конструктивные и технологические параметры, а также возможности за-

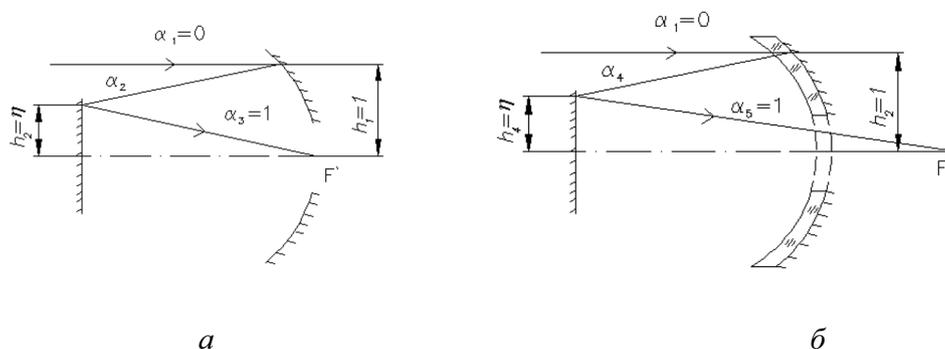


Рис. 2. Этапы моделирования: двухзеркальная базовая модель (а); система с корректором Манжена (б)

щиты поверхности приемника изображения от постороннего света и различных бликов, когда оценивают производственную адаптацию модели к промышленному использованию.

Предлагаемый алгоритм проектного расчета состоит из следующих этапов:

введение условий нормировки (координат 1-го и 2-го нулевых лучей) [8]:  $\alpha_1 = 0$ ;  $h_1 = 1$ ;  $\beta_1 = 1$ ;  $\alpha_3 = 1$ ; при относительном эквивалентном фокусном расстоянии  $f'_{\Sigma} = 1$ ;

расчет оптических сил  $\Phi_{ГЗ} = -\Phi_{\Sigma}$ ;  $\Phi_{ВЗ} = 0$  и фокусных расстояний  $f'_{ГЗ} = f'_{\Sigma}$ ;

расчет параметрических характеристик (радиусов кривизны и высоты луча на втором зеркале  $h_2$ , определяющего центральное экранирование) с использованием уравнения нулевого луча

$$\frac{n'_k \alpha'_k - n_k \alpha_k}{h_k} = \frac{n'_k \beta'_k - n_k \beta_k}{H_k} = \frac{(n'_k - n_k)}{r_k};$$

расчет монохроматических aberrаций 3-го порядка, подлежащих компенсации, для выбора структуры корректоров зеркально-линзового объектива. Поскольку ВЗ плоское, то суммы Зейделя [9]:  $S_I^{\infty} = h_1 P_1$ ;  $S_{II}^{\infty} = h_1 P_1 \left( \frac{\delta \beta_1}{\delta \alpha_1} \right)$ ;  $S_{III}^{\infty} = h_1 P_1 \left( \frac{\Delta \beta}{\Delta \alpha} \right)^2$ .

При этом хроматические aberrации в зеркальной системе равны нулю.

Далее для параметрического расчета системы с корректором Манжера (рис. 2, б) предлагается методика, основанная на следующих формулах, в которые входят  $f'_0$  – фокусное расстояние системы,  $n$  – показатель преломления стекла мениска,  $d_1$  – толщина мениска,  $A$  – относительное отверстие системы:

$$\text{фокусное расстояние мениска: } f'_m = f'_0 \left( -\frac{1}{2} + \frac{2}{n-1} \sqrt{\frac{-n(n+1)}{d_1} f'_0 - \frac{1}{3} \frac{A f'_0}{d_1}} \right),$$

радиусы кривизны:  $r_1 = \frac{1}{2} \frac{n^2 - 1}{n^2} d_1 \mp \frac{n-1}{n} \sqrt{-f'_m d_1}$ ,  $r_2 = r_1 - \frac{n^2 - 1}{n^2} d_1$  (знаки «+» и «-» соответствуют двум возможным типам).

Вместо афокального ахроматического двухлинзового компенсатора, обычно устанавливаемого в зеркально-линзовых объективах такого рода, для коррекции сферической aberrации и комы в рассматриваемой композиции использована одиночная линза, на плоской поверхности которой расположено вторичное зеркало. Линзу, как и зеркало Манжера, необходимо изготавливать из кварцевого стекла, что связано с жесткими температурными условиями эксплуатации инфракрасной системы. Хотя используемая система компенсатора отлична от афокальной, однако удается исправить сферическую aberrацию, хроматизм положения (неполная компенсация) и хроматизм увеличения путем добавления к ней двухлинзовой предфокальной системы, которая также корригирует астигматизм и дисторсию.

**Оптимизация параметров зеркально-линзовой композиции.** Первая линза в схеме универсальной aberrационной модели (рис. 3) положительна, что хорошо сочетается с корректором Манжера. В такой конструкции устранены сферическая aberrация и частично хроматизм положения; полная компенсация осуществляется с помощью расфокусированного афокального ПК,

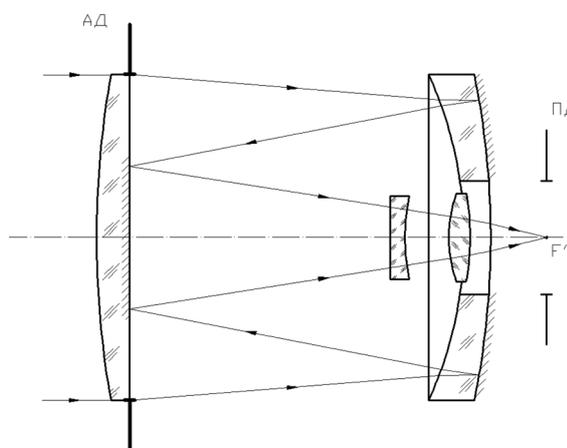


Рис. 3. Универсальная aberrационная модель зеркально-линзового светосильного объектива

изменяющего ход лучей в объективе. Кривизна изображения корригируется введением в композицию линзы Пиацци–Смита. Окончательные параметры всех фокальных компенсаторов получают с помощью программ автоматизированной коррекции aberrаций при проведении оптимизации оптической системы. При этом выполняется анализ качества изображения (расчет волновых aberrаций, частотно-контрастных характеристик МТФ, точечных диаграмм, функций рассеяния и т. д.). Для грамотного составления оптимизаторов в программных средах Orap и Zemax предварительно были рассчитаны значения сумм Зейделя и геометрические aberrации 3-го порядка всех базовых композиций.

Оригинальной особенностью параметрического расчета является то, что компьютерная оптимизация формы линз компенсатора выполняется с использованием базового модуля из плоскопараллельной пластины [6]. В предложенной методике учитывается расстояние между первой линзой и корректором Манжена, величина которого должна быть порядка  $(0,2-0,6) f'_0$ . Расположение линзы компенсатора позади линзы Манжена приводит к упрощению конструкции объектива, а изготовление всех линз из одного материала технологически и экономически оправдано.

Отметим, что при необходимости размещения дополнительной оптики (к примеру, блока фотоприемника) за пределами композиции целесообразно использовать двухкомпонентную оборачивающую систему, в которой размещают сменную апертурную диафрагму. При этом создание параллельного хода лучей обеспечивает наилучшие результаты и упрощает алгоритм расчета [10].

Регистрируемое лазерное излучение ИК-системы можно отнести к точечному изображению на бесконечно удаленном расстоянии, когда наиболее приемлемым методом оценки качества изображения является расчет концентрации энергии в пятнах размерами 1, 2 и 3 пиксела, в пределах которых должно быть сосредоточено более 90 % принятой энергии. Высокая концентрация энергии была получена за счет отличного исправления аберраций: в центре изображения поперечная сферическая аберрация не превышает 0,007 мм при размере ячейки приемника изображения (КМОП(СМОС) – матрица 1/2" с размером пиксела  $0,0099 \times 0,0099$  мм). При этом во внеосевой точке изображения астигматические составляющие для половины поля не превышают значений  $z'_m = 30$  мкм и  $z'_s = 30$  мкм. Была осуществлена технологическая адаптация зеркально-линзовых модулей с корректорами Манжена, включающая трудоемкость и стоимость изготовления, которая во многом зависит от допусков на изготовление и сборку отдельных оптических деталей и компонентов. В качестве оценочного критерия была принята допустимая кома в точке на оси системы, возникающая вследствие децентрировки оптических поверхностей и определяемая согласно критерия Марешала  $K = \frac{1,8\lambda}{\sin \sigma'}$ , где  $\lambda$  – основная рабочая длина волны в микрометрах;  $\sin \sigma'$  – задняя апертура моделируемой композиции.

**Вывод.** Предложен метод расчета зеркально-линзового объектива с корректором Манжена. Для устранения сферической аберрации и комы композиция содержит положительную выпукло-плоскую линзу, на плоской поверхности которой в центре нанесено вторичное зеркало. Показано, что использование двухлинзовой предфокальной системы в качестве компенсатора позволяет устранить астигматизм и дисторсию зеркально-линзового объектива, тем самым увеличивая поле зрения при сохранении высокой светосилы. Для устранения кривизны изображения предложено использовать линзу Пиацци–Смита. Установлено, что базовые композиции с зеркалом Манжена, рассчитанные в диапазоне фокусных расстояний  $f' = 160-300$  мм при относительном отверстии  $D/f' = 1 : 2$  и поле зрения  $2\omega = 4^\circ$ , обладают минимальными значениями неизопланатизма и сферической аберрации, а также допустимыми значениями волновой аберрации и астигматической разности в спектральном диапазоне  $\lambda = 380-1530$  нм. Объективы ахроматизированы при заданной спектральной эффективности. На основе разработанной методики расчета предложен способ повышения концентрации энергии в пределах требуемых значений размеров пятен рассеяния при минимально возможном количестве применяемых марок стекол и технологичной форме линз. Возможность получения изображения с увеличенной концентрацией энергии позволяет повысить точность определения координат летательного объекта и точность его наведения.

## Литература

1. Тарасов В. В., Торшина И. П., Якушенков Ю. Г. Инфракрасные системы 3-го поколения. М., 2011. – 242 с.
2. Лившиц И. Л. и др. // Опт. журн. 2007. Т. 74, № 11. С. 74–78.
3. Патент 29 29 678, G02B17/08. Erwin Wiedemann, 1981.
4. Светосильный зеркально-линзовый объектив: Патент 2093869 РФ / В. И. Казаков. МПК G02B17/08. № 96101367/28; Заявл. 23.01.96; Опубл. 20.10.97 // www.fips.ru.
5. Зеркально-линзовый объектив для ближней ИК области спектра излучения: Патент 2091835 РФ / В. И. Казаков, С. Н. Бездидько, С. В. Бодров. МПК G02B17/08. № 96101379/28; Заявл. 23.01.96; Опубл. 27.09.97 // www.fips.ru.

6. *Артюхина Н. К., Ботян С. Н.* // Новые направления развития приборостроения: материалы 3-й МСНТК, Минск, 21–23 апр. 2010 г. Минск, 2010. С. 189.
7. *Артюхина Н. К., Приходько Е. А.* // Приборостроение 2010: материалы 3-й МНТК, Минск, 11–13 нояб. 2010 г. Минск, 2010. С. 26–27.
8. *Артюхина Н. К.* Теория, методы проектирования и расчет оптики зеркальных систем. Минск, 2009.
9. *Артюхина Н. К.* // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2012. № 1. С. 105–111.
10. *Артюхина Н. К.* Техническая оптика. Минск, 2009. – 43 с.

*N. K. ARTIOUKHINA*

art49@mail.ru

## **METHOD OF CALCULATION OF MIRROR-LENS OBJECTIVES WITH MANZHEN'S MIRROR**

### **Summary**

The method of calculation of a mirror-lens objective with Manzhen's mirror is presented. Parameters of a catoptric composition with lens compensators are established. It is noted that the design possibilities are expanded by new computer methods. The design parameters of the mirror-lens high-aperture anastigmat are calculated.

**СОЦИАЛЬНО-ГУМАНИТАРНЫЕ НАУКИ**

УДК 94(476.5)(043)

*И. В. МАГАЛИНСКИЙ, С. Н. РАЙКОВ***ПРИМЕНЕНИЕ ДАННЫХ ЛАЗЕРНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА  
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ  
ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЮВЕЛИРНОГО РЕМЕСЛА ПОЛОЦКА X–XVII ВВ.***(Представлено академиком М. П. Костюком)**Полоцкий государственный университет, Новополоцк**Поступило 04.04.2014*

**Введение.** Исследование продукции средневекового ювелирного ремесла из драгоценных и других цветных металлов продолжает оставаться актуальной задачей, стоящей перед современной белорусской археологической наукой. Традиционные подходы к изучению данной категории артефактов чаще всего ограничиваются использованием стандартного набора общенаучных и специальных методов, широко распространенных в археологии (типологический, стратиграфический, иконографический и др.).

Не отрицая значения данных методов для исследования археологического артефакта, важно отметить, что на современном этапе огромное значение имеет всестороннее изучение археологических материалов с привлечением методов естественных наук. Одним из наиболее важных направлений междисциплинарного синтеза представляется анализ химического состава археологической находки. Он позволяет установить происхождение и состав материала, а также технологию производства изделия. Решение этих задач является необходимым условием исследования особенностей распространения и происхождения производственных традиций, экономических связей у древних народов, истории технологии и др.

Цель публикации – показать возможности использования результатов лазерного спектрального анализа химического состава средневековых изделий из драгоценных и других цветных металлов для исследования ювелирного производства X–XVII вв. на примере Полоцка.

**Основная часть.** В качестве предмета исследования были использованы изделия из драгоценных и других цветных металлов X–XVII вв., обнаруженные при археологических исследованиях культурного слоя одного из крупных средневековых городских центров на территории Беларуси – Полоцка. В ходе работ собрано 1294 артефакта из цветных металлов, которые по сфере их использования можно отнести к нескольким категориям: хозяйственные и бытовые изделия, предметы христианского культа, предметы вооружения, украшения и детали одежды, предметы письменности.

Химический состав сырьевого металла, используемого полоцкими ювелирами для изготовления изделий в X–XVII вв., был определен по 149 предметам разных категорий в Институте физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси под руководством доктора физико-математических наук С. Н. Райкова. В некоторых случаях (составные изделия) пробы брались из разных частей предмета, что увеличило общее количество анализов до 166.

При исследовании химического состава изделий использовался лазерный спектральный анализатор, являющийся разработкой Института физики НАН Беларуси. Важнейшими особенностями лазерного метода спектрального анализа являются экспрессный анализ в режимах практически неразрушающего контроля, реального времени, *in situ*; отсутствие или минимальная предварительная подготовка пробы; высокая локальность и возможность определения элемент-

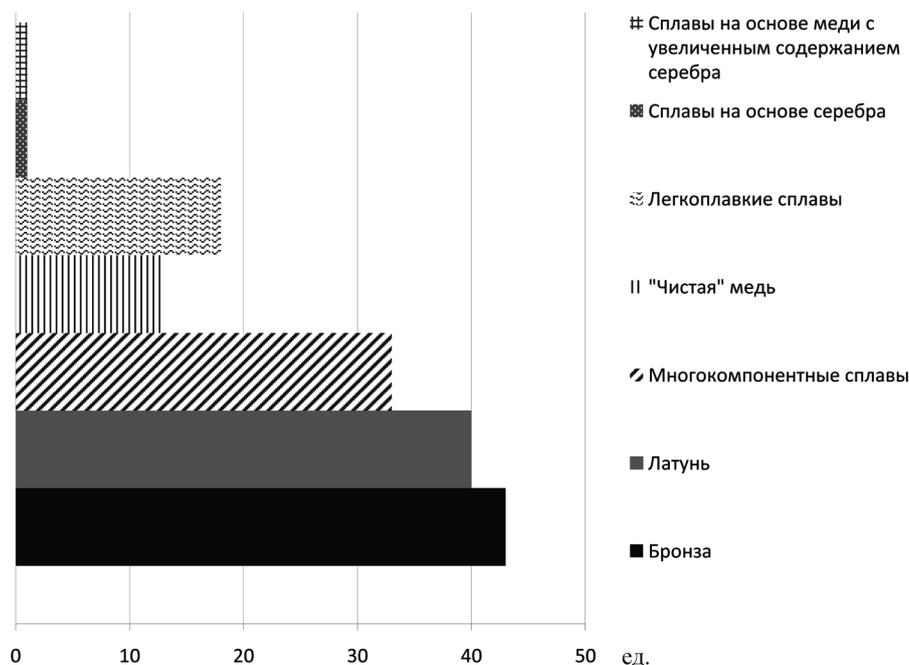
ного состава микроколичества вещества; стехиометрическое (практически безизбирательное) испарение образца; исключение изменения первоначального элементного состава пробы; проведение одновременного многоэлементного анализа, а также определение макро-, микро- и следовых содержаний элементов; возможность реализации безэталонных алгоритмов анализа. С помощью лазерных источников возбуждения можно анализировать как проводящие, так и диэлектрические материалы, решать задачи локального, поверхностного, послойного, динамического анализа, изучать однородность материалов и распределение элементов.

Лазерный спектральный анализ был широко использован для анализа химического состава арабских куфических дирхамов из знаменитого Козьянковского клада. Результатом этой работы стало создание информационной базы, содержащей сведения о химическом составе монет [1].

Для установления типов сплавов (металлургических групп), к которым относятся полоцкие артефакты, использовалась общепринятая в современных исследованиях по средневековой металлообработке классификация, предложенная Й. Ридерером и доработанная российскими исследователями Н. В. Ениосовой, В. А. Митояном и Т. Г. Сарачевой. Она основана на многочисленных данных анализов химического состава металлов из разных регионов Восточной Европы и отражает основные закономерности использования различных типов сплавов в средневековой металлообработке. Данная классификация успешно применялась для изучения особенностей ювелирного производства X–XV вв. в ряде средневековых центров на территории Российской Федерации (Новгород, Псков, Серенск, Москва и др.). В последние годы эта классификация получила хронологическое расширение и уже охватывает изделия из цветных металлов XIV–XVII вв. [3]. **Принято считать, что примеси к меди, олову, свинцу или цинку, начиная с 1 %, приводят к изменению свойств металла.** Таким образом, данная концентрация примесей может быть использована для разделения металлов на «чистые» и сплавы [2]. Исходя из данных примененного спектрального анализа, в полоцкой коллекции представлены сплавы на основе меди (130 экз.), олова (8 экз.) и свинца (10 экз.). Один предмет изготовлен из сплава на основе серебра (рисунок). Лазерный спектральный анализ также использовался для изучения химического состава остатков металла на стенках тиглей для плавки цветных металлов, что позволило уточнить сведения о характере используемого сырья. В результате изучения состава металлических натеков на стенках одного тигля из раскопок Г. В. Штыхова (1961 г.) на Верхнем замке Полоцка было установлено, что данная емкость использовалась для плавки оловянной бронзы (22 % олова). Анализ натеков металла на двух тиглях из раскопок С. В. Тарасова на территории Великого посада (1987–1988 гг.) показал, что в одной емкости плавилась медь и олово, а в другой – многокомпонентная латунь с большим содержанием цинка (24,86 %). Исследование химического состава металлических остатков на внутренней поверхности двух тиглей из раскопок Д. В. Дука (2005 г.) на Великом посаде показало, что в одной посудине плавилась медь и олово (следы), а в другой – цинк, олово, медь и серебро (цинк преобладает). Данные, полученные в ходе изучения химического состава остатков металла на стенках плавильных сосудов, соответствуют результатам изучения состава готовых изделий и их заготовок.

Выявление закономерностей химического состава различных изделий из цветных металлов с территории Полоцка позволило установить, что по своим типологическим отличиям и особенностям химического состава они наиболее близко стоят к соответствующим древностям синхронных памятников Северо-Западной Руси. Важным направлением культурных контактов являлись также прибалтийские земли. Кроме типологических особенностей отдельных предметов, доказательством связей с прибалтийской технологией металлообработки является химический состав металла этих артефактов. Характерное для Прибалтики преобладание медно-цинковых сплавов со средней и высокой концентрацией цинка фиксируется и на полоцких материалах. Политическая история Полоцка содействовала сохранению этих культурных влияний на протяжении всего исследуемого периода.

На разных этапах истории в зависимости от геополитических и экономических обстоятельств определенную роль в структуре торговли и направлениях культурной диффузии играли также и более отдаленные территории. Для периода X–XII вв. актуальным являлся культурный вектор, связывающий север с юго-востоком. Скандинавия была одним из важнейших центров



Распределение изделий из цветных металлов X–XVII вв. из Полоцка по типам сплавов

поступления металлического сырья на территорию Полоцка, также как и страны Востока. В результате политических событий XIII в. происходит ослабление контактов с Южной Русью, в структуре международной торговли увеличивается роль Западной и Центральной Европы.

В ходе работы по изучению химического состава изделий из цветных металлов X–XVII вв. с территории Полоцка были сделаны следующие выводы:

1. В химическом составе изделий из цветных металлов X–XVII вв., которые происходят из Полоцка, преобладают сплавы на основе меди с увеличенным содержанием цинка (41,61 % выборки). Концентрация Zn в этих сплавах высокая (до 25,71 %). Бронзовые сплавы составляют 36,24 % выборки при преобладании оловянно-свинцовых бронз с низким содержанием олова. Легкоплавкие сплавы на основе олова и свинца составляют 12,1 % выборки, «чистая» медь – 8,75 %.

2. Выделяются два хронологических периода в использовании отдельных типов сплавов: XI–XIII вв. – широкое распространение получают латуни с высокой концентрацией цинка и низкооловянистые бронзы, используются многокомпонентные латуни и бронзы, сплавы на основе олова и свинца, «чистая» медь; XIV–XVII вв. – сокращение в выборке медно-цинковых и бронзовых сплавов, многокомпонентной латуни; количество изделий из многокомпонентной бронзы, сплава на основе олова и свинца, «чистой» меди остается стабильным.

3. Типологические особенности и отличительные черты химического состава изделий из цветных металлов определяют культурно-экономические связи Полоцка X–XVII вв. Выделяются два основных вектора поступления металлического сырья на территорию города и культурно-экономических связей, которые в той или иной степени являлись актуальными на протяжении X–XVII вв.: западный (Западная, Центральная и Северная Европа); восточный (Арабский халифат, Волжская Булгария). Традиционными в культурно-торговых связях Полоцка на разных исторических этапах были Северо-западная Русь и Прибалтика, а также Южная Русь, Скандинавия.

4. На территории города существовало собственное производство широкого ассортимента изделий из цветных металлов, что подтверждается не только находками специального инструментария для их изготовления, но и химическим составом готовых предметов. Важное место в полоцком производстве отводилось латуням (преобладает свинцовая латунь) и бронзам (оловянно-свинцовая бронза). Медно-цинковые сплавы с высокими концентрациями цинка в основном использовались для изготовления предметов, которые имеют аналоги в прибалтийском материале (фибулы, звериноголовые браслеты и др.). Оловянно-свинцовая бронза являлась сырьем

для производства предметов, которые имеют восточнославянские корни (предметы христианского культа, отдельные виды подвесок и др.). Таким образом, можно говорить о существовании двух традиций в цветной металлообработке Полоцка X–XVII вв., которые можно назвать «прибалтийской» и «восточнославянской». Большой процент металлов с увеличенным содержанием цинка позволяет относить Полоцк к «прибалтийской» зоне распространения сплавов, которой присущи именно эти особенности.

**Заключение.** Научный синтез археологии и естественнонаучных дисциплин в области изучения особенностей химического состава и технологии производства изделий из цветных металлов представляется особенно актуальным. Он позволяет расширить наши представления относительно особенностей состава сырья, используемого для разных видов изделий мастерами-ювелирами в X–XVII вв., а также выделить основные направления культурно-экономических связей отдельных регионов в древности.

## Литература

1. Бельков М. В., Райков С. Н. // Козьянковский клад арабских куфических дирхамов IX–X веков из музейного собрания Национального Полоцкого историко-культурного музея-заповедника. Полоцк, 2011. С. 27.
2. Енисова Н. В., Митоян Р. А., Сарачева Т. Г. // Цветные и драгоценные металлы и их сплавы на территории Восточной Европы в эпоху средневековья. М., 2008. С. 128.
3. Персов Н. Е., Сарачева Т. Г., Солдатенкова В. В. // Археология Подмосковья: материалы науч. семинара. М., 2009. Вып. 5. С. 270.

*I. U. MAHALINSKI, S. N. RAIKOV*

mahalinski@yandex.ru

## APPLICATION OF THE LASER SPECTRAL ANALYSIS DATA OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF NON-FERROUS METALS FOR THE STUDY OF THE JEWELLERY CRAFT IN POLOTSK IN THE X–XVII CENTURIES

### Summary

In this article, the author presented the results of using the methods of natural sciences (analysis data of the chemical composition of articles) for the study of the manufacture of products made of non-ferrous metals in medieval Polotsk. Based on 166 analyses of 149 products (whole amount of collected products is 1294), the peculiarities of raw material that was used by handicraftsmen for producing different categories of artifacts are discovered. The chemical analysis of non-ferrous metals enables one to trace the main directions of delivery of articles and raw material for their production in the territory of the town (North-West Russia and the Baltic region) and to distinguish the peculiarities of manufacturing articles made of non-ferrous metals in Polotsk during two chronological periods: XI–XIII centuries and XIV–XII centuries.

## РЕФЕРАТЫ

УДК 519.1

Дугинов О. И. **Полиномиально разрешимые случаи задачи о наименьшем покрытии вершин графа бикликами** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 5–10.

Задача покрытия множества вершин графа наименьшим числом полных двудольных подграфов является NP-полной в классе двудольных графов. В данной работе доказано, что эта задача решается за полиномиальное время в классе двудольных перестановочных графов и в классе двудольных дистанционно-наследуемых графов.

Ил. 4. Библиогр. – 11 назв.

УДК 517.977

Дмитрук Н. М. **Оптимальное управление мультиагентными динамическими системами в условиях неопределенности** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 11–15.

Исследована задача оптимального управления группой автономных линейных динамических объектов в условиях неопределенности, связанных общим ограничением и целью. Разработан алгоритм группового управления в реальном времени, позволяющий распределить функции управления между агентами группы и учитывающий особенности связей и коммуникаций между ними. Предложенная схема обеспечивает выполнение с гарантией ограничений задачи, разрешимость всех локальных задач оптимального управления, невозрастание и субоптимальность гарантированного значения критерия качества в процессе управления в реальном времени.

Библиогр. – 6 назв.

УДК 517.983

Забрейко П. П., Михайлов А. В. **Об обобщении теоремы М. А. Красносельского на несамосопряженные операторы** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 16–21.

В сообщении изучаются действующие в гильбертовом и банаховых пространствах линейные операторы  $A$  с единичным спектральным радиусом, для которых однако последовательные приближения  $x_{n+1} = Ax_n + f$  сходятся при любом начальном приближении  $x_0$  к одному из решений уравнения  $x = Ax + f$  при условии, что такие решения существуют. Впервые теорема такого типа была доказана М. А. Красносельским для самосопряженных операторов. В работе получены аналоги теоремы М. А. Красносельского для нормальных и квазинормальных операторов и описаны необходимые и достаточные условия справедливости утверждения теоремы М. А. Красносельского для операторов в банаховых пространствах. Рассмотрен ряд примеров.

Библиогр. – 15 назв.

УДК 517.5

Губкина Е. В., Забелло К. В., Прохорович М. А., Радыно Е. М. **Аппроксимация Лузина функций из классов Соболева на ультраметрических пространствах с условием удвоения** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 22–25.

В работе рассматривается аналог теоремы Лузина об исправлении для пространств соболевского типа на ультраметрических пространствах с условием удвоения. Исправляющая функция принадлежит классу Гельдера и приближает заданную функцию в метрике исходного простран-

ства. Размеры исключительных множеств оцениваются в терминах емкостей и вместимостей Хаусдорфа. Этот результат был ранее получен для частного случая пространства  $p$ -адических векторов.

Библиогр. – 14 назв.

УДК 517.948.32

*Васильев И. Л., Новичкова Д. А.* **Дискретные уравнения первого порядка с матричными переменными некоммутативными коэффициентами** (на бел. языке) // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 26–31.

Матричному разностному уравнению первого порядка с переменными некоммутативными коэффициентами в алгебре матричных гиперпоследовательностей ставится в соответствие алгебраическое дифференциальное уравнение первого порядка с регулярной особой точкой. Доказано, что существует замена, приводящая рассматриваемое уравнение к уравнению типа Коши. Эта замена может быть найдена в явном виде как решение некоторой бесконечной системы матричных алгебраических уравнений. Получено общее решение данного уравнения в алгебре матричных последовательностей.

Библиогр. – 2 назв.

УДК 517.538.52+517.538.53+517.518.84

*Астафьева А. В., Старовойтов А. П.* **Экстремальные свойства аппроксимаций Эрмита–Паде экспоненциальных функций** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 32–37.

В работе изучаются экстремальные свойства диагональных аппроксимаций Эрмита–Паде I типа для системы экспонент  $\{e^{\lambda_p z}\}_{p=0}^k$  с произвольными различными действительными показателями  $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_k$ . Доказанные теоремы дополняют известные результаты П. Борвейна и Ф. Вилонского.

Библиогр. – 12 назв.

УДК 539.12

*Веко О. В., Казмерчук К. В., Овсюк Е. М.* **Точные решения уравнения Дирака в расширяющейся вселенной де Ситтера** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 38–44.

На основе применения метода разделения переменных построена полная система точных решений уравнения Дирака в нестатических координатах пространства де Ситтера. При разделении переменных использован формализм  $D$ -функций Вигнера. На решениях диагонализуются квадрат и третья проекция полного момента, а также оператор пространственного отражения. Уравнения по радиальной переменной приводят к дискретному спектру постоянной разделения. Исследованы асимптотические свойства решений по радиальной и временной переменным.

Библиогр. – 15 назв.

УДК 530.122.2

*Черкас С. Л., Калашиников В. Л.* **Решение дискретного уравнения Уиллера–ДеВита в окрестности малых масштабных факторов и квантовая механика в пространстве постоянной отрицательной кривизны** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 45–49.

Найдена асимптотика решения дискретного уравнения Уиллера–ДеВита в окрестности малых масштабных факторов. Показано, что данная задача равносильна решению стационарного уравнения Шредингера в (супер-)пространстве постоянной отрицательной кривизны. Найдено минимальное положительное собственное значение спектра решений.

Библиогр. – 9 назв.

УДК 535.016

*Стрекаль Н. Д.* **Размерный эффект в формировании спектров вторичного свечения хромофоров вблизи поверхности с плазмонными свойствами** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 50–53.

Селективность плазмонных подложек – плазмонных пленок серебра и плазмонных кристаллов золота – проявляется в избирательном усилении разных типов вторичного свечения (КР или флуо-

ресценции) при использовании одних и тех же хромофоров, условий возбуждения, но различных размерах зерен металла на поверхности плазмонной подложки. Это обусловлено различным вкладом сечений поглощения и рассеяния света в сечение экстинкции для наночастиц малых и больших размеров.

Ил. 2. Библиогр. – 15 назв.

УДК 541.18:546.57:547.796.1

*Ничик М. Н., Можейко А. С., Матулис Вит. Э., Лесникович А. И., Ивашкевич О. А.* **5-Меркаптотетразол-1-ил уксусная кислота – стабилизатор наночастиц благородных металлов в водных средах** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 54–58.

Предложен простой способ получения устойчивых в воде зольей серебра, золота и палладия в присутствии динатриевой соли меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты (МТУК), выступающей в качестве стабилизатора. Исследовано взаимодействие частицы и стабилизатора, на основании квантовохимических расчетов предложена модель адсорбции оболочки на поверхность частиц. Установлено, что наиболее устойчивой является структура, при которой взаимодействие между поверхностью частицы и стабилизатором осуществляется при одновременном взаимодействии серы и атома азота N4 МТУК, при этом свободная карбоксильная группа обеспечивает хорошую диспергируемость частиц в воде.

Полученные частицы представляют интерес для создания катализаторов и биологически активных систем, проявляющих антибактериальные и фунгицидные свойства.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 15 назв.

УДК 547.022+542.06

*Тарасевич В. А.* **Органо-минеральные биоцидные комплексы на основе полигексаметиленгуанидина** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 59–62.

Разработаны методы синтеза гибридных органо-минеральных систем взаимодействием полифосфорной кислоты и полигексаметиленгуанидина. Установлена высокая антибактериальная активность полученных соединений. Биоциды могут быть использованы для биозащиты полимерных композиционных материалов.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 8 назв.

УДК 51-76:577.322:539.19

*Кашин И. А., Тузиков А. В., Андрианов А. М.* **Виртуальный скрининг новых анти-ВИЧ агентов – пептидомиметиков моноклонального антитела VRC01, проявляющего широкую вирусную нейтрализацию** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 63–72.

На основе анализа структурного комплекса нейтрализующего антитела VRC01 с белком gp120 ВИЧ-1 осуществлен виртуальный скрининг химических соединений, способных имитировать фармакофорные свойства антиген-связывающего центра иммуноглобулина. Методами молекулярного моделирования построены комплексы этих соединений с белком gp120, проведена оценка их потенциальной ингибирующей активности и рассчитаны свободные энергии образования надмолекулярных структур. В результате отобраны шесть соединений-лидеров, специфически и эффективно взаимодействующих с аминокислотными остатками белка gp120, критическими для его связывания с первичным рецептором CD4 клетки-мишени. Исходя из полученных данных, идентифицированные соединения рассматриваются как перспективные базовые структуры для создания новых лекарственных препаратов против ВИЧ с широким спектром нейтрализующего действия.

Ил. 2. Табл. 5. Библиогр. – 14 назв.

УДК 543.257.2

*Рахманько Е. М., Бахир Л. И., Цыганов А. Р.* **Исследование влияния структуры высшей четвертичной аммониевой соли и пластификатора на селективность тетрафтороборатного электрода** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 73–76.

Проведено исследование влияния длины углеводородных заместителей у атома азота четвертичной аммониевой соли (ЧАС) на аналитические характеристики электродов на основе тетрафтороборатов ЧАС, содержащих в качестве пластификаторов ДБФ и о-НФОЭ. Электродные функции

обладают наклонами, близкими к теоретическим. НПО колеблются в пределах  $5,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л для электродов с ДБФ и  $2,9 \cdot 10^{-6}$ – $1,7 \cdot 10^{-6}$  моль/л для электродов с о-НФОО. Значения коэффициентов потенциометрической селективности уменьшаются с увеличением длины углеводородных радикалов при атоме азота ЧАС. Это объясняется возрастанием стерической затрудненности обменного центра солей.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 10 назв.

УДК 547.95:579.66

*Василькевич А. И., Кисель М. А., Ерошевская Л. А., Рышко А. Н., Зинченко А. И. Синтез фосфатидильного производного кинетинрибозид с использованием фосфолипазы D Streptomyces netropsis // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 77–80.*

С помощью фосфолипазы D *Streptomyces netropsis* проведен экологически безопасный синтез ранее неизвестного фосфолипидного аналога кинетинрибозид. В качестве субстратов были использованы кинетин и соевый лецитин. Максимальная степень трансформации нуклеозид в 5'-фосфатидильного производного кинетинрибозид при 37 °С за 6 ч реакции превышала 95 %. Структура целевого продукта доказана УФ- и <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопией.

Ил. 1. Библиогр. – 15 назв.

УДК 541.1:541.6:678.06:62-278

*Бильдюкевич А. В., Усокский В. В., Варслован Е. С. Восстановление пористой структуры ультрафильтрационных мембран на основе полисульфона // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 81–85.*

Объектом исследований являлись полисульфоновые полуволоконные ультрафильтрационные мембраны, полученные методом инверсии фаз из растворов полисульфона в диметилацетамиде, содержащем полиэтиленгликоль 400 в качестве порообразователя и поливинилпирролидон (ПВП) марки К-90 в качестве гидрофилизующей добавки. Установлено специфическое влияние обработки мембран, подвергшихся капиллярной контракции, разбавленными растворами полиэтиленгликолей с  $M = 6000$ – $20000$ , обеспечивающей восстановление пористой структуры и проницаемости полисульфоновых полых волокон. Высказано предположение, что обнаруженный эффект обусловлен расклинивающим действием ПЭГ в результате взаимодействия с гидрофилизующей добавкой – поливинилпирролидоном.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 8 назв.

УДК 54.057:577.113.4

*Сивец Г. Г. Синтез модифицированных пуриновых 2',3'-дидезокси-2',3'-дифтор-D-арабинофуранозил нуклеозидов из универсального углеводного предшественника (на англ. яз.) // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 86–92.*

Синтез пуриновых 2',3'-дидезокси-2',3'-дифтор-D-арабинофуранозил нуклеозидов, модифицированных в гетероциклическом основании, осуществлен из производного 2,3-дидезокси-2,3-дифтор- $\alpha$ -D-арабинофуранозы на основе реакции анионного гликозилирования солей пуриновых гетероциклических оснований 1- $\alpha$ -бромпроизводным 5-О-бензоил-2,3-дидезокси-2,3-дифтор-D-арабинофуранозы в качестве универсального углеводного предшественника. 2,6-Дизамещенные в гетероциклическом основании производные пуриновых 2',3'-дифтор-D-арабинонуклеозидов и гуаниновый нуклеозидный аналог получены химическими трансформациями заблокированных арабинозидов 2,6-дихлопурина или 2-амино-6-дихлопурина, которые являются ключевыми промежуточными соединениями в синтезе различных нуклеозидов этого класса.

Ил. 1. Библиогр. – 17 назв.

УДК 577.21:632.38:635.21:631.524.86

*Волуевич Е. А., Павлючук Н. В. Отбор устойчивых к М-вирусу генотипов картофеля (Solanum tuberosum) с помощью ПЦР // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 93–96.*

Разработаны методы идентификации генов устойчивости к М-вирусу картофеля. Показано, что ген *Gm* крайней устойчивости к М-вирусу является редким и присутствует пока только в селекционном материале. Ген сверхчувствительности *Rm*, напротив, достаточно широко представлен в сортах картофеля, что обеспечивает их устойчивость к М-вирусу. Выделенные по наличию маркеров

GP250<sub>510</sub>, GP283<sub>320</sub>, UBC822<sub>1079</sub> к гену *Rm* и маркера SC878<sub>885</sub> к гену *Gm* сорта и гибриды картофеля являются ценными донорами устойчивости к этому патогену и могут быть рекомендованы для использования в селекции.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 11 назв.

УДК 631.575.222.72:635.21

**Ермишин А. П., Воронкова Е. В. Представленность специфических RAPD-локусов родительских видов у триплоидных и диплоидных гибридов между аллотетраплоидными видами картофеля и дигаплоидами *Solanum tuberosum* L. // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 97–103.**

При гибридизации между аллотетраплоидными видами картофеля *S. acaule*, *S. stoloniferum*, *S. polytrichon* и дигаплоидами *S. tuberosum* наряду с триплоидными образуется небольшое количество диплоидных межвидовых гибридов. На основании результатов сравнительного RAPD-анализа триплоидных и диплоидных гибридов сделано заключение, что диплоидные гибриды имеют геном А культурного картофеля и геном А дикого вида. Показано, что с геномом А дикого аллотетраплоидного вида диплоидные межвидовые гибриды получают приблизительно половину специфических для дикого вида RAPD-локусов, что свидетельствует об относительно равномерном их распределении между гомеологичными геномами дикого вида. Предложена гипотеза о получении диплоидных межвидовых гибридов в результате оплодотворения нетипичных моноплоидных яйцеклеток аллотетраплоидных видов картофеля пылью дигаплоидов *S. tuberosum*.

Табл. 3. Библиогр. – 15 назв.

УДК 575.222.73:[633.11+633.14]

**Орловская О. А., Хотылева Л. В. Влияние интрогрессий генетического материала эгиплопов в геноме гибридных линий тритикале на биохимический состав зерна // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 104–107.**

Проведено изучение влияния состава генома линий тритикале с генетическим материалом диплоидных видов *Aegilops* на биохимический состав зерна. Высокое содержание белка и крахмала в зерне выявлено у линий тритикале, в геномах которых чужеродный материал эгиплопса присутствует либо в виде целой хромосомы, либо в виде транслокации. Линия тритикале с замещением хромосомы 2R на хромосому 2U *Ae. umbellulata* превышала родительский сорт тритикале не только по содержанию белка, но по количеству незаменимых аминокислот. Таким образом, реорганизация генома тритикале, произошедшая в результате интрогрессивной гибридизации гексаплоидных тритикале с геномно-замещенными формами мягкой пшеницы, способствует созданию новых хозяйственно ценных форм с повышенным содержанием белка, незаменимых аминокислот и крахмала в зерне.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 10 назв.

УДК 550.83:553.98(476)

**Грибик Я. Г. Оценка и освоение ресурсного потенциала традиционного углеводородного сырья в недрах Беларуси // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 108–113.**

Традиционное углеводородное сырье включает залежи нефти, установленные на 80 месторождениях Беларуси. На основании анализа ресурсного углеводородного потенциала с его разведанностью до 53 % приводятся пути освоения неразведанных ресурсов нефти. Обоснованы минимальные по запасам нефти объекты для ввода в поисковое бурение и обеспечивающие рентабельность их освоения.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 7 назв.

УДК 535.317; 681.7

**Артюхина Н. К. Метод расчета зеркально-линзовых объективов с компенсатором Манжена // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 114–118.**

Представлена методика расчета зеркально-линзового объектива с зеркалом Манжена. Установлены параметры катоптрической композиции с линзовыми компенсаторами. Отмечено расширение возможностей проектирования благодаря новым компьютерным методам. Дан расчет конструктивных параметров светосильного зеркально-линзового анастигмата.

Ил. 3. Библиогр. – 10 назв.

УДК 94(476.5)(043)

**Магалинский И. В., Райков С. Н. Применение данных лазерного спектрального анализа химического состава цветных металлов при изучении ювелирного ремесла Полоцка X–XVII вв. // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 2. С. 119–122.**

В сообщении представлены результаты использования естественнонаучных методов исследования (данные анализов химического состава изделий) при изучении производства изделий из цветных металлов в средневековом Полоцке. На основе 166 анализов из 149 предметов (всего собрано 1294 артефакта) выявлены особенности сырьевого металла, использовавшегося ремесленниками для разных категорий изделий. Химический состав цветных металлов позволил также проследить основные направления поступления изделий и сырья для их производства на территорию города (Северо-западная Русь и Прибалтика), выделить особенности полоцкого производства изделий из цветных металлов для двух периодов: XI–XIII и XIV–XVII вв.

Ил. 1. Библиогр. – 3 назв.