

Деструктивный синтез каркасных полимеров

«Поверил я алгеброй гармонию...»
(А.С. Пушкин «Моцарт и Сальери»)

«Какую партию ни начнем строить, все КПСС получается!»
(В.С. Черномырдин)

Аннотация: На основе анализа научных данных определена возможность обобщенного представления генезиса каркасных природных полимеров как продуктов однотипного процесса химико- биологического окисления-восстановления, свойственного прежде всего субстратам постмортальных превращений, на основании чего образуются однотипные структуры, и можно строить их использование как физиологически активных веществ общей природы, хотя каждый из них имеет свои особенности.

Ключевые слова: каркасные полимеры, карбонификация, карбонты, синтез

Содержание:

1. *Введение*
2. *Систематика каркасных полимеров. Термины и обозначения*
3. *Условия и факторы образования карбонтов*
4. *Базовые элементы карбонификации (каркасные полимеры)*
5. *Парамагнитные свойства карбонтов.*
6. *Исследования методом ЭПР. Удельная радикальность*
7. *О некоторых свойствах карбонтов*
8. *Деструктивный синтез-природная закономерность*
9. *Заключение*

Введение

Овеществленная энергия Солнца [1], именуемая на Земле Жизнью в самых разнообразных своих проявлениях, рано или поздно умирает. Лучше сказать, меняет форму своего существования, в противном случае будет нарушен основной принцип Бытия- его дуализм, альтернативность. Процессы жизни есть процессы накопления энергии, они в основном окислительные, процессы постмортальные (послесмертные) – процессы в большей мере восстановительные. Без одного нет другого, «смертью смерть поправ». Однако, имеется существенная разница в целеуказании процессов: если для процессов жизни недостижимым пределом является нескончаемая дифференциация материи, то для процессов постсмертных деструкций предел можно усматривать в некоем однообразно выраженном облике форм главного элемента-носителя жизни - углерода. Иначе говоря, вся живая красота во всех ее проявлениях, наблюдаемая нами, в конце концов должна превратиться в одну из форм углерода! Такова жестокая термодинамика процессов, связанных с необходимостью обеспечения максимума устойчивости органических систем.

Неограниченное структурное «расширение» (образование новых, все более усложненных структур) и противоположное ему структурное «сжатие» (образование новых, все более упрощенных структур), уход в структурную «точку», коей является углерод. Не напоминает ли это общую пульсацию материи во Вселенной?

Вместе с тем красота и глубина процессов постмортального предела не менее впечатляюща и величественна нежели красота созидания. На старте имеем органическую субстанцию, в составе которой основные компоненты природы- белки, жиры, углеводы и другие известные составляющие, на финише – формы графита и, если повезет (в том числе эстетически!), формы алмаза.

При этом трудно отойти от мысли, что весь этот процесс – един по своей сути, лишь имеет различную субстантивную выраженность и естественные особенности, связанные с влиянием структурных параметров, природой участвующих компонентов и диффузионно-кинетических факторов [2-8].

2. Систематика каркасных полимеров. Термины и обозначения (карбонты, карбонификация)

Переходим к конкретике. Условная палеографическая последовательность карбонтов: кислоты торфа- кислоты сапропеля- гуминовые кислоты (ж) - гиматомелановые кислоты (ж) - фульвовые кислоты (ж)- меланиновые кислоты (растительные, грибные, животные, синтетические) {gr}- лигносульфонаты {gr} – кислоты бурых углей- кислоты черных углей- кислоты антрацитов- кислоты технического углерода (жж)- кислоты битумов (жж) - кислоты антраксолитов (жж) - кислоты шунгитов (жж) – фуллерены и фуллереноподобные структуры - кислоты графитов – «кислоты» алмазов. (ж) – идут в одной группе ; (жж) – идут в одной группе ; {gr}- структуры параллельной эволюции .

Члены представленного ряда имеют общие структурные черты- все они являются каркасными полимерами, т.е. их молекулярные построения являют собой каркасы (структуры трехмерного или псевдотрехмерного строения) различных модификаций : на первых этапах эволюции -плоскости конденсированных углеродных структур «графеновых» типов, содержащие различные функциональные группы, которые в дальнейшем выходят из двумерных плоскостных параметров из-за наличия между молекулярными плоскостями выраженных связей за счет сил Ван-дер-Ваальса. С определенной долей вероятности можно предположить существование наряду с этим ковалентных связей между ними, естественно, в очень ограниченной степени. Название «каркасные» в лучшей степени чем «трехмерные» определяет постепенную «лестницу» их пространственных построений от торфов с их обильным содержанием водорода до почти его лишенных шунгитов, или даже вовсе лишенных алмазов. Члены ряда имеют общую судьбу химических превращений – все они подверглись длительному процессу восстановления - окисления – аэробного или анаэробного, подчиненного единому термодинамическому подходу- образованию наиболее устойчивых структур [2-5]. *Ранее подобные верификации многочисленных накопленных к настоящему времени данных не предпринимались.*

Огромную массу литературных сведений, касающихся рассматриваемых процессов, пронизывают два основных термина – *гумификация*, если речь идет о почвоведении, и *углефикация* – в системе геолого-палеонтологических подходов [7-12]. Условно сказать, гумификация – это от погибшего организма до сапропеля, углефикация – от бурого угля до антраксолитов, графенов и им подобных. Мы предлагаем термин, объединяющий оба этих процесса, без которого дальше не двинуться- *карбонификация* (в литературе используется также термин «карбонизация»), соответственно участников процесса предлагаем называть *карбонтами*.

Смысл настоящего аналитического исследования состоит в попытке разобраться, насколько близки по своей химической сути стадии этого единого эволюционного процесса и насколько совпадают и (или) отличаются по свойствам карбонты отдельных его стадий. Результаты могут иметь существенное значение при выборе путей поиска новых продуктов в области проявления физиологической активности, прежде всего в направлении оздоровления.

3. Карбонификация. Условия и факторы образования карбонтов

Рассмотрение процессов превращений отмершей органической массы имеет смысл начать с первых членов приведенного выше палеографического ряда – гумусовых веществ торфа как имеющего наиболее выраженные показатели по наличию в биосфере. Атмосферный кислород определяет этапность процесса, на первой- аэробной стадии - доводит процесс до предельно окисленных форм – углекислого газа, воды и окислов органогенных элементов, которые не способны принимать участие в построении каркасов. Карбонификация начинается с анаэробной стадии [4-8].

Свободный углерод встречаются в природном мире в виде алмаза и графита. Основная масса углерода представлена природными карбонатами (известняки и доломиты) и горючими

ископаемыми : антраколиты (70—90% C); шунгит (88—95 % C) ; антрацит (94—97% C) ; каменные угли (76—95% C); горючие сланцы (56—78% C); бурые угли, торф (50—50% C); нефть (82—87% C); сапропели – 45-58,0 % [9-16].

Атмосфера и гидросфера содержат элемент в виде диоксида углерода, в воздухе присутствует около 0,046 % по массе, в водах рек, морей и океанов примерно в 60 раз больше. Углерод является важным составным компонентом растительных и животных организмов (около 17,5%). Человек потребляет углерод вместе с пищей, норма потребления составляет примерно 300 грамм в день. Общая концентрация вещества в человеческом организме приблизительно 21% (15 кг на 70 кг массы тела), углерод составляет: 2/3 массы мышц; 1/3 массы костной ткани.

На планете Земля общее количество органического углерода в биосфере оценивается величиной 2-3 x 10¹² т. Большая часть органического углерода приходится на сушу, в первую очередь на почвенный гумус. В отличие от синтеза в живом организме, образование гуминовых веществ не направляется генетическим кодом, а идет по принципу естественного отбора - остаются самые устойчивые к биоразложению структуры. В результате получается стохастическая, вероятностная смесь молекул, в которой ни одно из соединений не тождественно другому. Гуминовые вещества - очень сложная смесь природных соединений, не существующая в живых организмах. В процессе биологического круговорота существенную роль играют органические молекулы, которые представляют собой структурные блоки биологических макромолекул и многократно используются на различных трофических уровнях в экологических системах [6-8]. Согласно представлениям Д.С. Орлова, ГВ - связующее звено в эволюции живой и неживой материи, конечный продукт специфического биосинтетического цикла . В веществах содержится связанная фотосинтетически солнечная энергия, которой в значительной мере обусловлена активность всех биохимических процессов, протекающих в биокосных (по Вернадскому) телах.

Первоисточниками гумусовых веществ выступают растительные субстраты [7-8]. Исходные структурные единицы гумуса образуются в результате микробного разложения составных химических веществ растительных остатков— целлюлозы, лигнина, флавоноидов, таннинов (полифенолов), а также азотсодержащих соединений (белков и их дериватов) с последующим внеклеточным ресинтезом новых продуктов при участии микроорганизмов и микробных ферментов. Далее в процессе формирования гумуса происходит усложнение, конденсация структурных единиц также с включением в реакции ферментов — полифенолоксидаз главным образом микробного и грибного происхождения. В процессах превращения органических веществ в гумус важнейшее значение имеет взаимодействие микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности, в том числе и продуктов разложения растительных остатков, с минеральной частью почвы, особенно с глинистыми минералами [5-6]. Взаимодействие новообразованных гумусовых веществ с минералами предохраняет их от быстрого вовлечения в биохимический круговорот и способствует закреплению гумуса в почве. В результате многочисленных реакций в природных телах накапливаются только наиболее устойчивые соединения, существующие более длительное время, чем лабильные вещества. По мере развития гумификации (карбонификации) доля лабильных веществ непрерывно снижается, а доля устойчивых возрастает. Зачастую такие структуры весьма сложны и выстроены не только линейно, но и в виде кольцевых и трехмерных структур как регулярного так и иррегулярного типа, отсюда многообразие полезных свойств таких структур и возможностей их использования. Имеются основания полагать, что эти соединения являются не случайным продуктом постмортальных превращений биомассы, а необходимым звеном в эволюции биосферы, важнейшим фактором устойчивости жизненных процессов [4-7]. Механизмы взаимодействия живых клеток с полимерами нерегулярного строения (типа гуминовых кислот) начали формироваться на самых первых этапах возникновения живых организмов и законченное развитие получили с появлением клеток эукариот. Полимеры нерегулярного строения появились раньше живых организмов и в дальнейшем сосуществовали с ними. Позднее в ходе предбиологической эволюции или на первых этапах биологической эволюции могли возникнуть соединения близкие по строению к современным гуминовым кислотам океанов. Наиболее «молодыми» в ряду природных каркасных полимеров (карбонтов) являются гуминовые вещества,

синтез современных аналогов которых протекает в континентальных экосистемах. Жизнь возникла и развивалась на фоне постоянного присутствия во внешней среде каркасных полимеров типа карбонтов. Логично предположить, что в ходе эволюции организмы каким-то образом учитывали этот факт. Достижения подобной «коэволюции» закреплены в химическом составе, строении и особенностях функционирования живых клеток. Существующие гипотезы, объясняющие природу биологического действия гуминовых веществ (ГВ), объединяет предположение о том, что последние могут выступать в качестве непосредственных участников метаболических процессов живой клетки [5-8].

Образование гуминовых веществ, или гумификация — это второй по масштабности процесс превращения органического вещества после фотосинтеза. В результате фотосинтеза ежегодно связывается около $50 \cdot 10^9$ т. атмосферного углерода, а при отмирании живых организмов на земной поверхности оказывается около $40 \cdot 10^9$ т. углерода. Часть отмерших остатков минерализуется до CO_2 и H_2O , остальное превращается в гуминовые вещества. По разным источникам, ежегодно в процесс гумификации вовлекается $0,6\text{--}2,5 \cdot 10^9$ т. углерода. Реальный облик процессов таков, что на определенных его стадиях участие кислорода в них постепенно сокращается за счет естественных диффузионных факторов (наслоение опада и др.) и процессы переходят в промежуточную аэробно-анаэробную стадию, где процессы окисления постепенно сменяются процессами восстановления. На этой стадии существенную роль начинают играть микробы — анаэробы, идет усвоение тех сравнительно небольших количеств кислорода, который содержится в присутствующей воде. Наконец, вода и кислород практически перестают поступать в уплотненный органический конгломерат и полностью возобладают анаэробные превращения — идут процессы восстановления [2-8]. Их интенсивность в подавляющей степени зависит от уровня соответствующего микробиологического фона, а конечный результат — предельно восстановленные формы элементов (серы- сероводород - H_2S , фосфора-фосфин- PH_3 и др.) Первые члены ряда карбонтов -гуминовые, фульвовые кислоты и им подобные соединения, а также метан и иные углеводороды) являются продуктами таких анаэробных процессов [2-8].

4. Базовые элементы карбонификации (каркасные полимеры).

Химические компоненты почвы:

Гумус (перегной) – совокупность всех органических соединений, находящихся в почве, но не входящих в состав живых организмов. Гуминовые вещества находятся в составе гумуса. Это – более или менее темноокрашенные, азотосодержащие, высокомолекулярные соединения, образующиеся в почвах, торфах, углях, других природных телах. Они накапливают элементы питания и энергию, участвуют в миграции катионов, снижают негативное действие токсичных веществ, влияют на развитие организмов и тепловой баланс планеты. Они устойчивы, полидисперсны, содержат различные функциональные группы, аминокислоты, полисахариды, фрагменты ароматических структур. **Гуминовые вещества представлены гумусовыми кислотами, прогуминовыми веществами и гумином. Гумусовые кислоты представляют собой высокомолекулярные кислоты с интенсивной темно-бурой окраской, по растворимости их разделяют на гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты и фульвокислоты. Гуминовые кислоты – сложная смесь природных органических соединений, образующихся при разложении, влаги и кислорода атмосферы). В сухом состоянии – неплавкий бурый порошкообразный продукт. Молекулярные массы ГВ (гуминовых веществ) по разным данным составляют от 700 до 200.000 Д, точно установить молекулярную массу ГК (гуминовых кислот) не представляется возможным. От размеров и химической структуры частиц зависят их растворимость, способность к миграции в почвенных и водных системах, возможность поглощения микроорганизмами и высшими растениями [9-11].**

Средний элементный состав гуминовых кислот из разных источников, %

Источник гуминовых кислот	С	Н	N	О
+ Каменные угли	66,0	4,4	1,8	27,8
+ Бурые угли	66,0	4,6	1,3	28,1
* Лигнин гидролизный	65,0	4,1	0,03-0,30	31,2
+ Торфы	59,0	5,5	2,2	33,3
+ Сапропели	58,0	6,3	4,8	30,9

+Данные Д.С.Орлова, 1997; *Данные А.А. Комарова, 2004;

Классификационные показатели гуминовых кислот из разных видов сырья.

Вид сырья	Показатели				Порог коагуляции хлористым барием (начало), мг-экв на 1л гумата	Молекулярные массы гуминовых веществ по данным разных исследователей	Природа гуминовых веществ
	Функциональные группы, мг-экв/г			0,2-5,0 мг-экв/г			
	Карбоксильные	Гидроксильные	Метоксильные				
*Каменные выветрелые угли	2,5-5,0	1,0-4,5		2,7	50-100 тыс.Д	белково-целюллозно-лигнинная	
*Бурые землистые угли	2,0-3,5	4,0-4,5		19-20			
*Бурые блестящие угли	1,7-2,0	4,5-4,8		10-18			
*Торфа низинные	1,6-3,2	3,6-8,0		24-28	более 50 тыс.Д	белково-целюллозно-лигнинная	
*Торфа верховые	1,6-3,2	3,6-8,0		24-28			
**Лигнин гидролизный	4,5-6,2	0,2-7,7	0,5-3,2	нет данных	20-50 тыс.Д	целюллозно-лигнинная	
***Сапропель	1,8-2,7	1,3-3,2	0,5-0,8	от 36-46 в кремнеземистом до 95-107 в органическом	5-21 тыс.Д	углеводно-липидно-белковая	

* Т.А.Кухаренко, 1959; ** Казарновский, 1974; *** Е.И.Казаков.

Фульвовые кислоты - смесь алифатических и ароматических органических кислот, которые растворимы в воде при всех рН (кислые, нейтральные и щелочные), их состав и форма весьма переменны, молекулярная масса меньше, чем ГК, а содержание кислорода вдвое выше.

Молекулярная масса различных фракций фульвокислот колеблется от 200—300 до 30 000—50000 Д, что также подтверждает высокую степень их гетерогенности. Фульвокислоты благодаря хорошей растворимости в воде энергично разрушают минеральную часть почвы [12-16].

Гуминовые, гиматомелановые, фульвокислоты и препараты на их основе имеют в целом однотипные ИК-спектры, свидетельствующие о родстве этих веществ друг с другом и с другими биосферными объектами. Несмотря на сходство ИК-спектров, наблюдается различие. Фульвокислоты имеют максимальную интенсивность полос в области поглощения спиртовых

гидроксидов и простых эфиров. Для гиматомелановых кислот характерна наибольшая насыщенность метильными группами. Интенсивность полосы поглощения, характеризующая ароматическую структуру гумусовых кислот возрастает в следующей последовательности: фульвокислоты – суммарный препарат – гиматомелановые – гуминовые кислоты.

Во всех ИК-спектрах ГК наблюдаются характерные полосы поглощения. Обнаружены интенсивные полосы поглощения при частотах 3500-3300 см⁻¹ (гидроксилсодержащие соединения), 2920 см⁻¹, 1460-1440 см⁻¹, 700-900 см⁻¹ (длинные метиленовые цепочки), 2860 см⁻¹ (метиленовые концевые группы), 1725-1700 см⁻¹ (карбонилсодержащие соединения), 1625-1610 см⁻¹, 1510-1500 см⁻¹, 1390-1400 см⁻¹ (бензойные структуры), 1250-1225 см⁻¹ (СО-эфирные группы), 1050-1150 см⁻¹ (СО-группы) углеводов) [14-21].

Сапропели. Сложные биохимические процессы, протекающие при генезисе сапропеля, дают большое разнообразие химического состава его органической массы. В составе сапропелей определены битумы, гуминовые вещества, целлюлоза, лигнин, липиды, ароматические эфиры, каротиноиды, ксантофилы, спирты, кислоты, стерин, производные хлорофилла, фосфолипиды, аминокислоты, сахара, углеводороды, металлопорфирины, фенолы, широкий набор витаминов. Состав углеводно-уроновидного комплекса представлен гексозами (глюкоза, галактоза, манноза), пентозами (арабиноза, ксилоза) и уроневыми кислотами. В гидролизатах сапропелей идентифицированы аминокислоты, среди которых доминируют аспарагиновая и глутаминовая, глицин, пролин, L-α-аланин, гистидин, лизин, аргинин [18-25]. Такой спектр соединений определяет высокую биологическую активность как сапропеля в целом, так и различных препаратов на его основе, имеющих ряд значимых свойств: безвредность, противовоспалительную, вирусоингибирующую и антигрибковую активность. Присутствие в сапропелях физиологически активных микроэлементов- Cu, Mn, As, Zn, B, J и др., в значительной мере обуславливает их антимикробные свойства [25-39].

Меланины представляют собой черные и коричневые высокополимерные соединения, образующиеся при ферментативном окислении фенолов или индолов (пирокатехина, тирозина, диоксииндола) с последующей полимеризацией продуктов окисления. Аморфные высокомолекулярные вещества плохо растворимые в воде, минеральных кислотах, органических растворителях, хорошо растворяются в щелочах, затем выпадающие в осадок при подкислении растворов, что используется для их выделения. Химическое разрушение меланинов происходит при нагревании выше 200 °С, сплавлении со щелочами, окислении концентрированными растворами KMnO₄ или H₂O₂. Многие свойства и биологические функции меланинов определяются их способностью функционировать в организме в виде системы фенол-семихинон-хинон. Разнообразие исходных мономеров и высокая активность промежуточных продуктов делают химический состав меланинов разнообразным, а структуру -нерегулярной. Меланины характеризуются наличием в их структуре неспаренных электронов и обладают свойствами стабильных свободных радикалов. Эта особенность меланинов важна для выполнения ими защитных функций в организме. Меланины не только поглощают различные излучения, но и нейтрализуют и обезвреживают опасные для клеток свободные радикалы, образующиеся при действии ионизирующего излучения и некоторых химических веществ на живые организмы. Меланин обладает антиоксидантными функциями, подтвердилась его способность защищать организм при радиационном поражении. Свободнорадикальная теория старения живых систем тесно связана с меланином, который гасит активность свободных радикалов, образующихся под воздействием радиационного излучения, биохимических и других факторов. живые системы и человека от губительного влияния радиации [39-44]. Препараты меланинов грибов *Aspergillus niger* и *Cladosporium cladosporioides* близки к препаратам гуминовых кислот из дерново-подзолистой почвы, чернозема, торфа и угля по элементному составу, содержанию углеводных компонентов и кислотно-основным свойствам, но отличаются от изученных ГК оптической плотностью, более высокой молекулярной массой и повышенным содержанием кислых функциональных групп. Данные о молекулярной массе этих пигментов подтверждают мнение о меланинах как о полимерах, исследованные образцы обладают тремя общими пиками, соответствующими молекулярным массам ~2.000.000, 350.000 и 2.900. Темно-коричневый пигмент, извлеченный из мицелия *Cochliobolus miyabeanus*, разделялся на колонке сефадекса G-

100 на две фракции с молекулярными массами 70.000 и 3.500, молекулярная масса меланопротеида *Venturia inaequalis* составляла 25.000.000. Молекулярные массы природных меланинов варьируют в широких пределах: 2,9-2000,0 кД. Методом гель-хроматографии определено что очищенный пигмент из *I. obliquus* представляет собой гомогенный препарат с молекулярной массой около 57 кД. Грибные меланины (по своей природе -кислоты) отличаются от гуминовых кислот более высокой молекулярной массой, повышенным содержанием кислых функциональных групп и низкой степенью окисления. Показано, что при биодеградции грибных меланинов происходит сближение их элементного состава, молекулярных масс и оптических свойств со свойствами гуминовых веществ. **Меланопротеиды и гуминовые кислоты имеют много общих свойств:** 1) черно-коричневую окраску, 2) не растворяются в воде, кислотах и обычных органических растворителях; растворяются в щелочах, из растворов которых осаждаются кислотами, 3) обесцвечиваются под действием окислителей- перекиси водорода, марганцовокислого калия, бромной воды, 4) спектры поглощения в видимой области, ИК- и ЭПР-спектры их сходны, 5) пределы колебаний элементного состава пигментов лежат в пределах различий элементного состава гуминовых кислот разных типов почв, 6) молекулярная масса тех и других очень близка, 7) однотипный набор аминокислот, хотя количественное их соотношение может различаться за счет превышения в гуминовых кислотах одних, а в меланопротеидах других (например, в последних - тирозина и гистидина). Фактически химики почв по своим 10-15 показателям не могут отличить гуминовую кислоту, извлеченную из почвы щелочью, и меланопротеидов грибов, также извлеченную из мицелия с помощью щелочи. Темные пигменты меланинового типа образуют не только грибы, но и многие прокариоты разных таксономических групп. Они найдены у стрептомицетов, целлюлозных бактерий, у *Azotobacter chroococcum*, у споровых аэробных и анаэробных бацилл [43-47]. *Эти и многие другие данные свидетельствуют о единой химической природе протекающих процессов, свойственной всем карбонитам.* **Лигносультфонаты** – общее название солей лигносульфоновых кислот. Являются природными водорастворимыми сульфопроизводными лигнина. Получают при обработке древесины растворами гидросульфитов щелочных металлов при температуре 140°C. Товарные лигносульфонаты получают упариванием обессахаренного сульфитного шелока и выпускают в виде жидких и твердых концентратов, содержащих 50-92% по массе сухого остатка. Строение лигносульфонатов окончательно не установлено. Молекулярная масса от 200 до 200000 и выше. Лигносультфонаты с высокой молекулярной массой состоят из разветвленных молекул, с м.м. до 5000 – из линейных. *Лигносультфонаты включены в рассмотрение как пример общих по природе процессов распада природного углеродсодержащего сырья.* **Антраксолиты** - групповое название твёрдых антрацитоподобных битумов высшей степени метаморфизма. Термин введен канадским исследователем Э. Чэпменом (Charman, 1871, назв. от греч. Άνθρακος, антракос– уголь). Высшие антраксолиты являются продуктами карбонизации различных углеводов и гетеросоединений, внешне представляют собой чёрное хрупкое блестящее вещество, не растворимое в органических растворителях. Биологическая активность:- защищает от вирусов и бактерий, провоцирующих различные заболевания; - уничтожает яйца гельминтов;- устраняет последствия аллергических реакций;- очищает воду от нитратов, хлора и железа;- наполняет человека биоэнергией;- нейтрализует вредное влияние электромагнитных и высокочастотных излучений от техники и оборудования;- укрепляет иммунитет;- оказывает противовоспалительное, антисептическое и анальгезирующее действие;- облегчает протекание таких недугов, как диабет, бронхиальная астма, желчнокаменная болезнь, гастрит, заболевания почек и печени, диспепсия;- очищает кожу от угревой сыпи, комедонов и прыщей, устраняет пигментные пятна, шелушение, покраснение и сухость кожи, разглаживает мелкие и крупные морщины;- устраняет хроническую усталость, повышает стрессоустойчивость и работоспособность человеческого организма [48-56]. **Шунгит (антраксолит)** - горная порода, состоящая в основном из углерода и занимающая по составу и свойствам промежуточное положение между антрацитами и графитом. Важные компоненты шунгита – фуллерены. Их особенность состоит в том, что атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, покрывающих поверхность графитовой сферы или эллипсоида и образующих замкнутые многогранники, состоящие из четного числа атомов углерода в состоянии sp²-гибридизации [52-61] **Сажа** является исходным веществом для

генерации новых аллотропных форм углерода, в том числе фуллеренов [53- 58]. Частицы сажи образованы из слоев углеродных атомов, подобных слоям в графите. В отличие от графита слои в саже не плоские, а изогнутые, что обуславливает сферическую поверхность частиц. В саже слои образованы жесткими сферическими частицами, поэтому свободные относительные сдвиги слоев становятся невозможными. Вещества углей относят к высокомолекулярным соединениям класса гетерополиконденсатов. Предпочтительнее название «каркасные полимеры», более отражающее тенденции карбонификации как процесса, по ходу своего движения все более формирующего трехмерные структурные каркасы. Увеличение содержания конденсированных ароматических структур в угле по мере углефикации (карбонификации) приводит к формированию все более обширных областей делокализации электронов [58-64].

5. Парамагнитные свойства карбонтов

Если рассматривать карбонты по отдельности, трудно определить насколько они близки между собой по целому ряду свойств. Между тем все они обладают одним общим свойством, выстраивающим их в единый структурно-функциональный ряд.

Это свойство- парамагнетизм. Все карбонты- мощные природные парамагнетики из-за наличия в их структурах свободных электронов, принадлежащих главным образом свободным радикалам и пи-системам. Наличие свободного «электронного облака» (химический термин) является определяющим моментом в проявлении принципиальных свойств карбонтов. К ним относится способность оказывать влияние на ход радикальных процессов, в том числе в биообъектах, сорбционные свойства, биологическую активность, в особенности антиоксидантную и вирусоцидную.

По определенным данным можно предположить способность принимать, хранить и передавать информацию, в том числе Космическую информацию в системе Общего Управления через водные структуры, о чем мы писали ранее [7]. Почему не вспомнить здесь обычаи многих народов брать с собой горсть родной земли (информация, записанная на гуматах и других карбонатах!), или бросать горстку земли в могилу при прощании ?

Как заметила проф. О.С. Безуглова « *Гуматы, помимо всего прочего, это ещё и информационная составляющая для живых организмов* ». (Можно добавить- не только гуматы, но и все остальные карбонты!)

Для изучения парамагнитных характеристик органических радикалов, в том числе карбонтов, в последние годы все более широко используется метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

6. Исследования карбонтов методом ЭПР. Удельная радикальность

О существовании свободных радикалов в органических соединениях и об их образовании в ходе химических реакций стало известно в 1900 г. (Gomberg, 1900), а с открытием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) они были обнаружены во многих твердых и жидких природных органических веществах и продуктах их термохимических превращений. В основе метода ЭПР лежит явление резонансного поглощения электромагнитного излучения сверхвысокой частоты в системе магнитных энергетических уровней веществ, помещенных во внешнее постоянное магнитное поле.

(Для справки : В магнитном поле напряженности H состояния свободного электрона (спиновый магнитный момент $S = 1/2$), соответствующие проекциям спина $MS = \pm 1/2$ на направление магнитного поля, обладают разной энергией: $E = ge\beta HMS$ с разностью между ними $\Delta E = ge\beta H$, где $ge \approx 2,0023$ – фактор спектроскопического расщепления, β – квантовый магнетон Бора. Если к данной системе перпендикулярно постоянному полю приложено дополнительно осциллирующее с частотой ν магнитное поле, то резонансное поглощение энергии этого поля происходит при соблюдении условия: $h\nu = ge\beta H$, где h – постоянная Планка. Электроны, связанные в веществе, характеризуются, вообще говоря, различными значениями фактора $g \neq ge$ и могут образовывать системы с суммарным спином $S > 1/2$, как, например, электроны незаполненных оболочек атомов переходных групп) .

*С точки зрения свойств карбонтов, оказывающих наибольшее влияние на проявление их физиологической активности, к наиболее важным мы относим значения спиновых чисел, поскольку от содержания «свободных» электронов в определяющей мере зависят антирадикальные и антиоксидантно-антигипоксантные характеристики веществ. Спиновые числа карбонтов, определяемые методом ЭПР, зависимости от стадии карбонификации существенно различаются: если для торфов-гуматов они составляют величины $10 \times (16-17)$ сп/г, меланинов различной природы – $10 \times (18-19)$ сп/г, то для углей, антраксолитов и графита – $10 \times (19-20)$ сп/г [44-66]. Учитывая большие различия в химическом строении карбонтов в их эволюционном ряду имеет резон ввести в обиход обсуждения понятие «удельной радикальности» как фактора сравнения спиновых плотностей веществ различающихся структур: **Удельная радикальность (УР) – количество (число) спинов на 1000 (тысячу) атомов углерода молекулы (или молекулярной системы). Использование параметра удельной радикальности (УР) дает возможность отнесения электронной плотности на каждый атом углерода вне зависимости от структуры молекулы, что в свою очередь создает условия для сравнения структур карбонтов (и других органических парамагнетиков!) по параметрам относительной радикальной «насыщенности». Ранее такой прием не применялся.***

В расчетах требуется число Авогадро $N_A \equiv 6,022\ 140\ 76 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. (Число Авогадро, константа Авогадро, постоянная Авогадро — физическая величина, численно равная количеству специфицированных структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов или любых других частиц) в 1 моле вещества).

Далее приведены примеры и результаты расчета УР (удельной радикальности) основных карбонтов. **Графит** (пример расчета): Содержание углерода-98%; концентрация спинов – $2,7 \times 10^{20}$. В 1 грамме графита содержится 98% углерода: $1,0\text{ г} \times 0,98 = 0,98\text{ г}$; $0,98\text{ г}$ углерода составляют: $0,98 : 12 = 0,0816$ – часть молекулы углерода, что дает: $6,022\ 140\ 76 \cdot 10^{23} \times 0,0816 = 0,491 \times 10^{23}$ атомов углерода. Число спинов на 1 атом углерода составляет: $2,7 \times 10^{20} : 0,491 \times 10^{23} = 5,498 \times 10^{-3}$. **УР графита: $5,498 \times 10^{-3} \times 1000$ атомов углерода = 5,498.**

Многочисленные эксперименты показали, что спектр ЭПР природных соединений углерода может быть обусловлен как электронами проводимости (пи- электроны графита), так и не спаренными электронами свободных радикалов (древесный уголь, антрацит) или комплексов переходных металлов (нефть, битум) [56-69]. Изучению парамагнитных характеристик природных объектов уделяется большое внимание. Особенно эти характеристики важны для лекарственных препаратов и БАД, предназначенных для лечения заболеваний, связанных со свободно радикальной этиологией, таких, как лучевая болезнь, атеросклероз, рак [68-73]. В последнее время многие ученые пришли к выводу, что парамагнетизм гуминовых веществ биосферы является их функциональным свойством.

Для ряда гуминовых веществ характерно наличие парамагнитных центров со значением g-фактора близким 2,00. Данная величина g-фактора определяется наличием в молекуле свободных радикалов, обусловленных сильно делокализованным электронным облаком. Наиболее развиты ароматические структуры в молекулах гуминовых кислот, они составляют 33,0-39,6%, чем можно объяснить наличие у них наибольшего количества парамагнитных центров. Фульвокислоты представлены наименее конденсированными структурами, в которых степень бензоидности не превышает 7%, в гиматомелановых кислотах бензоидные структуры составляют 17-21%. В зависимости от степени конденсированности (ароматичности) изменяется количество свободных радикалов в веществах. В препаратах гуминовых кислот концентрация парамагнитных центров (19×10^{17} - 167×10^{17} спин/г) в 2-10 раз больше, чем в фульвокислотах ($3,9 \times 10^{17}$ - $11,8 \times 10^{17}$ спин/г). Это свидетельствует о более высокой способности гуминовых кислот к реакциям полимеризации и комплексообразования по радикальному механизму [9-25]. Гуминовые кислоты: содержание углерода; концентрация спинов- 19×10^{17} - 167×10^{17} спин/г [19-24]. УР ГК – 0,015. Гиматомелановые кислоты: содержание углерода 62%; концентрация спинов - $4,8 \times 10^{16}$ [32-34]. УР ГК- 0,00156. Фульвовые кислоты: содержание углерода 45%; концентрация спинов- $0,8 \times 10^{16}$ [25-31]. УР ФК -0,00036. Торф: содержание углерода 55%. Концентрация спинов – 10^{16} [9-13]. УР торфа - 0,0001.

Сапропели: содержание углерода 58%. [14-18]. Количество парамагнитных центров (10×17 спин на 1г) в молекулах гуминовых кислот из кремнеземистого сапропеля (1,2-1,4) существенно превышает этот показатель для карбонатного и органического сапропелей (0,4-0,8). 1грамм сапропеля (кремнеземистого) содержит 58% углерода : $1,0 \text{ г} \times 0,58 = 0,58 \text{ г}$. 0,58г углерода составляют : $0,58 : 12 = 0,048$ –часть молекулы углерода, что составляет : $6,022 \times 10^{23} \times 0,048 = 0,29 \times 10^{23}$ атомов углерода. Число спинов на 1 атом углерода составляет : $1,4 \times 10^{17} : 0,29 \times 10^{23} = 4,82 \times 10^{-6}$ (17-23) = $4,82 \times 10^{-6}$, т.е. 0,0048 спина на 1 000 атомов углерода. УР сапропеля – 0,0048. Меланины: содержание углерода 60%; концентрация спинов $2,7 \times 10^{19}$ [40-48]. УР меланина – 1,5.

Исследования ЭПР-спектров древесины, поражённой чагой, и гриба чаги показало, что они состоят из одиночной линии с g-фактором, равным g-фактору свободного электрона, но с различной шириной сигнала. Спектр ЭПР гриба чаги отличается высокой интенсивностью сигнала. ПМЦ в чаге может составлять $6.6 \cdot 10^{18}$ спин/г. Отмечается то, что методы выделения и очистки могут существенно влиять на ЭПР спектры исследуемых объектов . Высказано предположение, что сигнал ЭПР гриба чаги и меланина обусловлен существованием в них энергетически выгодного равновесия фенол – семихинон – хинон.

Особенностью спектров ЭПР классических природных меланинов, структурными единицами которых являются индольные фрагменты, независимо от их происхождения, является достаточно постоянная ширина линии около 6 Э, S ; близкой собственной шириной линии обладают многие бурые угли [4--48].

Озокерит (от др.-греч. ὄζω — пахну и κηρός — воск), или горный воск, природный углеводород из группы нефти, по другим данным из группы нефтяных битумов. Является смесью высокомолекулярных твёрдых насыщенных углеводородов (обычно состоит из 85-87 % углерода и 13-14 % водорода), по консистенции напоминает пчелиный воск, имеет запах керосина. Содержание углерода 86%; спиновое число - $n \cdot 10^{17}$ сп/г [49-51]. УР озокерита 0,006.

Угли: Бурый уголь : доля углерода-0,66 ; спиновое число - 2×10^{17} [35-37]. УР бурого угля 0,004. Черный уголь : доля углерода- 0,66 ; сп. число - $2,3 \times 10^{19}$ [38-42]. УР черного угля ,47. Антрацит : доля углерода -0,98 ; сп. число – $4,1 \times 10^{19}$ [14-18]. УР антрацита 0,83.

Угли имеют сложную и неоднородную структуру и содержат в себе как минимум два типа парамагнитных центров, обусловленных ароматическими свободными радикалами и сопряженными ароматическими системами. Часть ПМЦ (парамагнитных центров) при этом обычно относят к радикальному типу, другие отождествляют с электронами проводимости. Технологические свойства углей имеют существенные различия в зависимости от степени карбонификации, эти различия возникают в результате преобразований, происходящих в структуре угля. Так, в стадию диагенеза образуется бурый уголь, который в дальнейшем перерождается в каменный уголь и антрацит. Поэтому, различные состояния углей будут соответствовать различным парамагнитным свойствам, с различной величиной g-фактора и интенсивностью сигнала, связанной с количеством парамагнитных центров в структуре угля, интенсивность линии ЭПР спектров углей изменяется в сторону увеличения с ростом степени карбонификации.

С другой стороны, с увеличением степени метаморфизма угля величина g-фактора уменьшается, что связано со структурными изменениями, происходящими в угле. Ширина линии обусловлена магнитным дипольным взаимодействием, локальными полями, создаваемыми матрицей, а также тепловым движением. Следовательно, угли, характеризующиеся более узкими сигналами ЭПР содержат наиболее высокостабильные парамагнитные микрочастицы .

Результаты изучения парамагнитных свойств углей Кузбасса свидетельствуют о корреляции степени метаморфизма угля и значений g-фактора. Так, известное из работ уменьшение g-фактора соответствует полученному уменьшению g-фактора от 2.0032 до 2.0029, как следствию увеличения степени метаморфизма. При этом значения спиновых чисел составляют величины порядка 10^{19} (спин/г). Угли Кузбасса средней степени метаморфизма имеют значения : спин/г 1.551×10^{19} ; 2.348×10^{19} ; 5.745×10^{19} [52-67];

Керогены : содержание углерода 72,5% ; спиновое число 4×10^{14} ; джи-фактор -2,0045 [38-42]. УР керогена 0,000066.

Антраксолиты. Высшие антраксолиты имеют металловидный блеск, электропроводны, плотность 1,8-2 г/см³, С = 96-99%, Н = 1%. К ним относятся шунгиты - известны в Карелии, Канаде, Индии, Швеции. Доля углерода- 0,98. Максимальная концентрация спинов в термально не обработанных высших антраксолитах Карелиит равна $8,3 \cdot 10^{19}$ сп/г (Шуньга) [64-78]. УР антраксолитов 1,69.

По молекулярной структуре высшие антраксолиты можно объединить в один класс с широким кругом природных и техногенных углеродистых веществ (кокс, сажа, некоторые виды стеклоуглерода). Известны модели молекулярной структуры антраксолитов: мелкодисперсного графита, графита, турбостратная модель, модель фуллереноподобной глобулы. Судя по данным электронной микроскопии высокого разрешения, в структуре высших антраксолитов присутствуют деформированные графитоподобные слои, заблокированные в изогнутые пачки, образующие подобие фрагментов изогнутых, взаимно переплетающихся незамкнутых углеродных лент, состоящих из многократно изогнутых пачек графеновых слоев (4–6 нм); средняя толщина пачек определяется параметром L_c (7–18 Å), а длина их относительно прямолинейных участков – L_a (около 25 Å). Ленты в местах пересечения, вероятно, сшиты. Такая структура наиболее характерна для сетчатых полимеров и стеклоуглерода. В молекулярной структуре высших антраксолитов, кроме того, есть существенно более короткие отдельные слои, хаотично распределенные в пространстве между лентами. Высшие антраксолиты относятся к неграфитируемым веществам из-за высокой концентрации дефектов структуры, возникающих при полимеризации углеводородов и высокой концентрации гетероэлементов, особенно кислорода, а также из-за некомпланарных структурных элементов, например, искаженных плоскостей конденсированных ароматических колец, которые возникают за счет включенных гетероциклов, нафтеновых и парафиновых структур. Высшие антраксолиты обладают электронным типом проводимости и выраженной анизотропией физических свойств, в том числе электрических и диамагнитных. Диамагнитная проницаемость шуньгинского антраксолита равна (в ед. 10^{-7} CGS): $\chi_x = 30,0$, $\chi_y = 29,5$, $\chi_z = 40,0$ (Шуньга), анизотропия диамагнитной проницаемости, $\Delta\chi = \chi_z - \chi_x = 10 \cdot 10^{-7}$ CGS. Это свидетельствует о том, что углерод преимущественно входит в системы сопряженных связей. У графита анизотропия диамагнитной проницаемости значительно более высокая ($\Delta\chi = 122 \cdot 10^{-7}$ CGS). Абсолютная величина и анизотропия диамагнитной проницаемости высших антраксолитов указывают на то, что его графитоподобные сетки фрагментарны и ориентированы в разных направлениях. О наличии дефектов молекулярной структуры свидетельствуют также данные раман- спектроскопии [37-43]. Парамагнитные свойства возникают как на начальной стадии разрыва химических связей исходного органического вещества, так и при его полимеризации, когда молекулярная масса существенно возрастает, а система сопряженных связей уже достаточно развита, т. е. когда появляются условия для стабилизации неспаренных электронов в структуре свободных радикалов. Высшие антраксолиты имеют электронный тип проводимости, комплексы переходных металлов в них отсутствуют, поскольку при глубоком метаморфизме природных битумов они разрушены.

Исходя из концентрации радикалов и однородности состава шуньгинских антраксолитов, можно оценить, что один радикал приходится в среднем на ~1000 атомов углерода, а с учетом плотности образцов – на средний объем ~100 Å³. Данные величины сопоставимы с размерами и числом атомов углерода, образующих глобулы (Холодкевич и др., 1999) и пакеты из плоских сеток (Кучер и др., 2002).

Интересно сравнить эти литературные данные с нашими расчетами удельной радикальности шуньгинских антраксолитов. Число атомов углерода в 1г шунгита составляет : (доля углерода 0,98 : 12) x 6,022 x 10²³ (число Авогадро) = 0,492 x 10²³.

Число спинов на 1000 атомов углерода шунгита составляет: спиновое число углефиканта (количество спинов в 1г. углефиканта) : число атомов углерода в 1г. углефиканта = $8,3 \cdot 10^{19} : 0,492 \cdot 10^{23} = 16,87 \cdot 10^{-4} = 1,69 \cdot 10^{-3}$, или 1,69 на 1000 атомов углерода!

Полученный показатель вполне адекватен литературным данным (1 радикал на «примерно» 1000 атомов углерода !), что дополнительно подтверждает перспективность использования параметра удельной радикальности .

Максимальная концентрация спинов в термально не обработанных высших антракосолитах Карелии равна $8,3 \cdot 10^{19}$ сп/г (Шуньга) (Касаточкин и др., 1978), при нагревании до 400 и 2800 °С она снижается.

Концентрация спинов в антракосолитах месторождений Шуньга и Чеболакша близка к таковой в ацетиленовой саже, несколько выше по сравнению с коксами, полученными из асфальтена при температуре 460 °С, и значительно больше, чем у метаантрацитов. Форма сигнала ЭПР, величина N и ΔH свидетельствуют о невысокой степени упорядоченности молекулярной структуры антракосолитов, присутствии разных типов делокализации электронов и о существовании вакансий в структуре. Как полагают, концентрация свободных радикалов в антракосолитах месторождения Шуньга, видимо, близка к максимально возможной: равновесие между образованием и разрушением радикалов сохраняется при нагревании на воздухе до температур 600 °С включительно, термоокислительному разрушению радикалов препятствует преимущественно закрытая система пор [54-67].

Шунгит. По структуре представляет собой аллотропную форму углерода. В его состав кроме углерода входят SiO₂ – 57,0; TiO₂ – 0,2; Al₂O₃ – 4,0 и другие элементы в виде окислов. Шунгитовое углеродное вещество – продукт высокой степени карбонификации состава (мас.%) С – 98,6–99,6; рентгеноструктурные исследования показали, что оно представляет собой твердый углерод, который находится в различных состояниях – максимально разупорядоченном, близком к графиту, газовой саже, стеклоуглероду. Основу составляют полые, многослойные фуллереноподобные сферические глобулы диаметром 10–30 нм, содержащие пакеты охватывающих нанопоры плавно изогнутых углеродных слоев. Такие глобулы могут содержать от десятков до нескольких сотен атомов углерода и различаться по форме и размеру. Свойства шунгита определяются наноструктурой и составом образующих его элементов. Углерод равномерно распределен в силикатном каркасе из мелкодисперстных кристаллов кварца, размерами 1–10 мкм, что подтверждено исследованиями ультратонких шлифов. Описаны трубчатые разновидности углеродных фуллереноподобных кластеров – нанотрубки и пленочные формы [54-75]. В углеродном веществе шунгитовых пород выявлен (1985г.) ряд фуллеренов, в частности C₆₀, C₇₀, C₇₄, C₇₆, C₈₄, а также обособленные и связанные с минералами фуллереноподобные структуры. Описаны трубчатые разновидности углеродных фуллереноподобных кластеров – нанотрубки и пленочные формы. Благодаря сетчато-шарообразному строению природные фуллерены – идеальные сорбенты и наполнители. Их особенность состоит в том, что атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, покрывающих поверхность графитовой сферы или эллипсоида и образующих замкнутые многогранники, состоящие из четного числа атомов углерода в состоянии sp²-гибридизации.

Фуллерены практически нерастворимы в полярных растворителях типа спиртов, в ацетоне, тетрагидрофуране, малорастворимы в нормальных алканах (пентан, гексан, декан). Лучше всего они растворяются в бензоле и толуоле. Молекулы фуллеренов являются сильными окислителями, так как обладают высокой электроотрицательностью и способны присоединять к себе до шести свободных электронов.

(Для справки: В качестве сырья для получения фуллереносодержащей сажи используются графитовые электроды. В реакционной камере между двумя графитовыми электродами при силе тока от 300 до 500 А возникает электрическая дуга. В результате происходит образование паров углерода, которые выдуваются из высокотемпературной реакционной зоны потоком гелия с последующей самосборкой фуллереновых структур из углеродных кластеров. Содержание фуллеренов в фуллереносодержащей саже в зависимости от условий проведения синтеза находится в диапазоне от 6 до 12 мас.%. Производимая фуллереносодержащая сажа содержит смесь различных фуллеренов: C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂, C₈₄, C₈₆ и др., среди которых основными являются C₆₀ (CAS No.: 99685-96-8) и C₇₀ (CAS No.: 115383-22-7). Из полученной фуллереносодержащей сажи методом экстракции выделяется смесь фуллеренов. Затем осуществляется отгонка растворителя на роторном испарителе с кристаллизацией целевого продукта, содержащего смесь фуллеренов. В ИРИХ СО РАН производится фуллереносодержащая сажа по ТУ 20.13.21-002-03533719-2022 марок ФС-06, ФС-09, ФС-12, отличающихся между

собой содержанием фуллеренов. Из сажи в соответствии с ТУ 20.13.21-003-03533719-2022 выделяется целевой продукт – смесь фуллеренов C60/C70, чистота не менее 97%).

Таблица. Удельная радикальность карбонтов

Карбонт	Молекул. масса, кД	Углерод, %	Спиновое число, сп/г;	g(джи)-фактор	Удельная радикальность (число свободных радикалов на 1000 атомов углерода)	Лит.
Торф	-	50-60	2x10 (16)	2,0033	0,0001	17
Сапрпель		58	4x10(17)		0,002	18
Гуминовые кислоты	-	46-61	2,7x10(17)		0,015	19
Гиматомелановые кислоты	C(24)H(33)	56	4,8x10(16)	2,0033	0,001	20
Фульвовые кислоты	C(135)H(182)	44-49	0,8x10(16)	2,00345	0,004	21
Бурый уголь	-	66	2x10(17)		0,004	22
Черный уголь	-	66	2,3x10(19)		0,470	23
Антрацит	-	91-98	4x10(19)		0,830	24
Меланин	60 (чага)	60	2,7x10(19)		1,538	25
Антраксолиты	-	98	8,3x10(19)		1,690	
Шунгит		98	8,3x10(19)		1,690	27
Графит	12	98	2,7x10(20)		5,498	27
Озокерит	-	86	2,7x10(17)		0,005	29

Анализ данных, представленных в таблице, позволяет по-новому взглянуть на процесс карбонификации и свойства образующихся химических структур. При этом возникает целый ряд вопросов, ответы на которые способны существенно повлиять на направления поиска соединений с практически важными свойствами, такими, в частности, как сорбционные, антиоксидантно-акантигипоксантные, физиологическую активность и другие. Действительно, например, в какой степени величины спиновых чисел соединений являются показателями уровня тех или иных видов активности? Или при этом имеют значение также иные свойства веществ? Например, озокерит и кероген содержат в основном парафины, т.е. структуры далекие от каркасов, но почему-то имеют весьма высокие значения концентраций спинов. И вообще, можно ли говорить о каких-то предельно возможных значениях спиновых чисел ?

Чтобы ответ был полным, необходимо рассмотреть комплекс других физико-химических характеристик карбонтов и совокупно проанализировать данные в аспекте, прежде всего, проявления биологической активности.

7. О некоторых свойствах карбонтов

Последовательные стадии карбонификации базируются на использовании веществ предыдущих стадий. Карбонты всех групп обладают рядом общих свойств : способны к гидрофильно-гидрофобным взаимодействиям, обладают антирадикальной, антиоксидантной и

радиопротекторной активностью, могут выступать в качестве лигандов для ионов металлов. Карбонты обладают мембранотропными свойствами, проявляют ферментативную активность и несут фрагменты, которые организмы могут использовать как источник энергии или в качестве строительных блоков при синтезе клеточных компонентов. Низшие карбонты- торф, сапропели, гуминовые составляющие (гуминовые, гиматомелановые, фульвовые кислоты), бурые угли - достаточно полно изучены и их свойства в литературе представлены многими оригинальными работами и обзорами. Для систематизации и интегрального подхода к пониманию общих свойств остановимся на характеристиках высших карбонтов и их перспективы вписаться в общий пул рассматриваемых веществ. В последнее время значительное внимание исследователей привлекают шунгиты [58-64]. Благодаря своему строению последние- идеальные сорбенты и наполнители, они адсорбируют на своей поверхности до 95% загрязнителей, включая хлорорганические соединения, фенолы, диоксины, тяжелые металлы, радионуклиды, устраняют мутность и цветность, придают воде хорошие органолептические качества, насыщают ее микро- и макроэлементами. Кристаллы тонкомолотого шунгита обладают выраженными биполярными свойствами – они имеют высокий уровень адгезии и смешиваются практически со всеми органическими и неорганическими веществами. Наличие в одном минерале почти всего набора аллотропных модификаций углерода обеспечивает ему применение в различных областях техники и медицины.

Вследствие сорбционной активности по отношению к патогенной микрофлоре, шунгит имеет ярко выраженные бактерицидные свойства, что позволяет проводить с его использованием эффективное обеззараживание питьевой воды. В России проблема очистки воды на основе шунгита разрабатывается с 1995 года. Исследования антиоксидантных свойств шунгита по отношению к хлорорганическим соединениям и свободным радикалам показали, что шунгит выводит свободные радикалы из воды в 30 раз эффективнее, чем активированный уголь. Кроме этого, шунгит адсорбционно активен по отношению к некоторым бактериальным клеткам, фагам, патогенным сапрофитам. Отмечена его бактерицидная активность по отношению к патогенным сапрофитам и простейшим. Имеются данные, что после пропускания воды, содержащей кишечную палочку, через шунгит наблюдается почти полное ее удаление . Шунгит можно использовать в подготовке питьевой воды в проточных системах любой производительности промышленного и бытового назначения, а также в колодцах с целью улучшения качественных характеристик воды и для придания воде полезных свойств. Особенно эффективным и технологически оправданным является применение в фильтрующих системах смесей на основе шунгита с активированным углем или цеолитом. При добавлении в систему очистки к шунгиту других природных сорбентов (кремень, доломит, глауконит) очищаемая вода обогащается до физиологически оптимальных значений кальцием, магнием, кремнием и гидрокарбонатами. Вода, пропущенная через шунгит или настоянная на шунгите, обладает общим оздоравливающим воздействием на организм, уменьшает раздражения кожи, зуд, аллергические сыпи, эффективна при вегето-сосудистой дистонии и заболеваниях суставов, при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, камнях в почках и других заболеваниях . Из шунгита в воду переходят фуллереноподобные соединения, вода, выходящая из шунгитовых пластов, оказывает общее оздоравливающее воздействие на организм. Она эффективна при вегетососудистой дистонии, ею лечат многие заболевания, включая дерматологические, аллергические, болезни суставов желудочно-кишечного тракта, камни в почках [54-60]. **Фуллерены (компоненты шунгита)** перспективны для использования в нанотехнологиях, микроэлектронике, медицине, космической и военной технике, в машиностроении, при производстве технической продукции, сталей и сплавов, строительных, огнеупорных материалов, красок, тонкодисперсных порошков, в водоочистке, в качестве носителей лекарственных препаратов. На основе фуллеренов разрабатываются противовирусные и противораковые препараты, введение которых в организм позволит избирательно воздействовать на клетки, противодействуя их размножению. Антиоксидантные свойства производных фуллеренов : Химическая структура каркаса фуллерена такова, что она может с легкостью поглощать электроны за счет большого количества сопряженных двойных связей и поэтому производные фуллерена обладают мощной антиоксидантной активностью. В растворах фуллерены являются настолько мощными

поглотителями свободных радикалов, что они получили название "радикальные губки" и считаются наиболее эффективными антиоксидантами в мире. Производные фуллеренов, растворимые в воде, проникают через фосфолипидный бислой и локализуются возле митохондрий, таким образом, есть потенциал для использования этих соединений для защиты клеток от токсинов и других повреждающих воздействий. Карбоксильные производные фуллеренов могут защищать нейроны и эпителиальные клетки [61-78] от повреждений и апоптоза, фуллеренол в комбинации с ультразвуком подавляет рост опухолей из подсаженных клеток в мышцах [61-67], нефункционализированный фуллерен C60 замедляет рост опухоли в мышцах с карциномой легкого (Льюиса). Противовирусная активность. Фуллерены и их производные обладают потенциальной противовирусной активностью. Показано, что производные фуллеренов способны ингибировать протеазу ВИЧ [59-66]. Основным типом химических превращений фуллеренов являются реакции по двойной связи – нуклеофильное и радикальное присоединение, циклоприсоединение. Такие реакции очень удобны для получения производных фуллерена. Большинство аддуктов, образующихся в результате этих процессов, имеют достаточную стабильность, что позволяет привлекать для создания новых веществ уже модифицированные продукты. Биологическая активность фуллерена обусловлена липофильностью (связывание с липидами, мембранотропные свойства), электроноакцепторной активностью (взаимодействие со свободными радикалами, активными формами кислорода) и способностью к фотовозбуждению (образование синглетного кислорода). К свойствам фуллеренов можно отнести электронно-акцепторную активность, высокую поляризуемость молекул, наличие эквивалентных реакционных центров и гидрофобность. На текущий момент синтезированы сотни функциональных фуллеренов с широким спектром биологической активности: противоопухолевой, антивирусной, антимикробной, антиоксидантной, нейропротективной, фотодинамической, мембранотропной и т.д [58-69].

Алмазы (наноалмазы детонационные). В результате изучения свойств детонационных наноалмазов (ДНА) было обнаружено новое явление, имеющее большие перспективы практического использования - способность лекарственного вещества при иммобилизации на поверхности ДНА изменять спектр своей фармакологической активности вследствие супрамолекулярного взаимодействия молекулы с поверхностью ДНА. На основании этого эффекта объяснено не только усиление фармакологического эффекта глицина (а также амикацина), но и появление новых свойств, которые лекарственные вещества ранее не проявляли. Фармакологический эффект конъюгата ДНА с глицином в ряде случаев превосходил действие высокоэффективного отечественного препарата мексидол [70-72].

Патент [73] описывает средство для лечения заболевания кожи, которое представляет собой нано-графитоуглерод бисульфат формулы $C+24HSO_4-4H_2SO_4C+4H_2SO_4$ HSO-4, полученный путем обработки наноуглерода и графита в соотношении 1:1, серной кислотой в присутствии концентрированной азотной кислоты в синусоидальном высокочастотном 20-30 МГц электромагнитном поле при плотности потока мощности 5×10^{-3} Вт/см². Способ лечения заболеваний кожи с использованием указанного средства обеспечивает синергическое действие на иммунные механизмы, соединительную ткань с сохранением основных структур кожи - коллагеновой и артериальной.

8. Деструктивный синтез-природная закономерность

Всесторонние исследования органических молекул от гуминовых кислот до графитов при карбонификации показали, что основными компонентами всех изученных объектов являются ароматические, а также гетероароматические, кольца, которые имеются во всех карбонатах. Они сохраняются при высоких температурах, как очень устойчивые структурные образования. От бурых углей (а в целом, от гуматов) до антрацитов процесс карбонификации протекает непрерывно, причем карбонифицируется вся масса, испытывая переход через ряд промежуточных веществ, имеющих свои собственные сочетания атомов углерода в полимер-каркасной системе. ***В процессе карбонификации происходит не простое наращивание и упорядочение уже готовых молекул, а одни типы углеродных веществ, обладающих собственной пространственной структурой и межатомными связями, переходят в другие при одновременном общем***

совершенствовании и усложнении структуры. Это есть один из важнейших элементов деструктивного синтеза. Переход от антрацита к графиту при медленном изменении температуры и давления чрезвычайно затруднен, но облегчается в условиях резкого изменения внешних условий, например в контакте с изверженными породами. В веществе углей здесь возникают узлы графитовой структуры и кристаллы графита (и алмаза!). Значительным шагом в изучении структуры карбонтов послужило установление двумерного характера атомной сетки углерода, лежащей в основе структурных единиц сажи. Развито представление о турбостратном строении сажи, согласно которому углеродные сетки расположены параллельно одна другой, но беспорядочно вокруг общей к ним нормали. В слабо унифицированных образованиях преобладают органические вещества неароматического характера, связывающие собой небольшие группы ароматических колец и обуславливающие трехмерное строение. По ходу карбонификации неароматические мостики исчезают, плоские ароматические комплексы становятся все шире, вырастая в слоистые образования, параллельные друг другу, но азимутально неориентированные. Эта стадия соответствует кристаллитам с турбостратным строением, увеличение размеров ароматических слоев все более сближает угли с графитом. Таким образом, метаморфизм (карбонификация) угля определяется ароматизацией гуминового комплекса благодаря процессам поликонденсации за счет разрушения органических образований неароматического характера, что существенно дешифрует конкретные процессы деструктивного синтеза.

В антрацитах, несмотря на ярко выраженные оптические свойства кристаллических тел, строение нельзя считать кристаллическим, трехмерная кристаллическая решетка появляется только у графита.

Нельзя отказываться от представлений, которые возникают у химиков- органиков при рассмотрении различных стадий карбонификации с позиций закономерностей химической науки. Название настоящей работы определено как «деструктивный синтез» - оксюморон, требующий расшифровки. В подавляющем числе работ анаэробные процессы, протекающие с участием органической материи, рассматриваются и подаются как восстановительные. Что такое восстановительный процесс? Это процесс, в котором одна молекула (восстановитель) отдает свой электрон другой молекуле (окислитель). А что мы имеем в нашем случае анаэробных процессов, когда окислительные потенциалы взаимодействующих атомов весьма близки? Имеет место жесткий термодинамический уклон в направлении процессов, «устраивающих» как сторону, имеющую небольшое преимущество как окислителя, так и сторону преимущественного восстановления, поскольку передача электрона по ионному механизму (с полной передачей электрона) невозможна. При этом факторы давления, температуры и времени никто не отменял. Выход по условиям термодинамики один – гомолитический, а не гетеролитический процесс, разрыв связующей электронной пары на равных, т.е. образование радикалов. Так формируется электронное облако из вновь образующихся радикалов и свободных электронов пи-орбиталей до их рекомбинации. Если в рекомбинации участвует наиболее распространенный метильный радикал, то с молекулой, атомом или радикалом водорода он даст метан, с другими углеродсодержащими фрагментами образует парафины, циклоалифатические, ароматические соединения (нефть!), а также каркасы в зависимости от строения реагирующих веществ. Аналогично реагируют другие углеводородные радикалы.

Тем самым, имеет место процесс деструкции органических соединений («предкарбонтов») с одновременным синтезом новых органических веществ – карбонтов следующего структурного уровня – деструктивный синтез.

В этой связи целесообразно дополнительно рассмотреть общие факторы процесса карбонификации, жестко определяющие как рамки его варибельности, так и структурообразования продуктов. При всей стохастичности процесса он управляется следующими факторами :

- проходит в анаэробных и безводных условиях. Строго говоря, в условно анаэробных, поскольку кислород может содержаться в сопутствующих минералах, равно как и некоторое количество воды ;

- действующими факторами являются микроорганизмы, температура, давление и время протекания процессов. Влияние их на процесс является определяющим, однако степень весьма существенно меняется по глубине залегания ;

- поскольку является по существу радикальным процессом, то по законам последнего имеет строгое направление движения на образование предельно устойчивых структур. Таковыми среди органических соединений являются кольцевые ароматические и гетероциклические (гетероароматические) структуры ;

- основным (наиболее прочным) «строительным» элементом образующихся структур является связь углерод-углерод как в виде одинарной (-C-C-), так и двойной (-C=C-), а также связи с каким-либо гетероатомом, прежде всего с атомом азота (связи углерода с другими гетероатомами, как правило, значительно менее прочны).

Эти факторы действуют на всем протяжении процесса карбонификации. Причем, чем более в глубину земной коры уходит процесс, тем более, как можно полагать, будет усиливаться их влияние. Многочисленные исследования показали, что органические вещества нефтематеринских отложений генерируют нефть в значительных количествах лишь при достижении ими глубин 2–4 км и более, где температура недр составляет 80-150 °С.

Весьма примечателен еще один фактор, касающийся процессов образования карбонтов, его рассмотрим на примере меланинов. Речь идет об исходном сырье для процесса карбонификации. Действительно, меланин способен образовываться из растительных, животных, минеральных видов сырья, т.е. весьма различающихся между собой по химическому строению структур. То же самое имеет место при образовании других карбонтов. Иначе говоря, ***какое бы углеродсодержащее сырье ни лежало в основе карбонификации, в конечном счете все равно образуется тот или иной (в зависимости от стадии) карбонт !***

Теперь рассмотрим степень структурной определенности, задаваемой данными параметрами образующимся органическим соединениям. Облик каркасов вещества приобретают не сразу, а лишь по мере возрастающего влияния перечисленных выше факторов. В условиях отсутствия кислорода, воды и все усиливающихся давления и температуре эффективно протекают процессы химического и микробиологического окисления- восстановления, уменьшающие содержание водорода и за счет этого повышающие содержание углерода в образующихся структурах. Роль микробиологических процессов с глубиной уменьшается и при больших глубинах практически сходит «на нет», на первое место выходят температура и давление, создающие условия фактического крекинга. Необходимость термодинамического движения в направлении минимума энергии приводит к реорганизации строения и образованию наиболее устойчивых построений на основе фрагментов циклического характера- ароматических и гетероциклических колец. При этом для каждой стадии карбонификации структуры образующихся веществ в большей мере зависят от предельных значений действующих факторов и времени их воздействия, нежели от состава исходного «сырья», естественно, с учетом практических разбросов. Особенно следует подчеркнуть значение фактора времени, поскольку химические потенциалы взаимодействий весьма невелики, что определяет возможность накопительных эффектов. Процессы в большей мере приобретают гомолитический (радикальный) характер, разрываются связи углерод-углерод и углерод-водород, идет интенсивное образование свободных радикалов и неопределенных соединений. ***Такая структурная «штамповка» создает вещества весьма близкие по своему строению, однако различающиеся по массе и периферийным фрагментам.***

От стадии к стадии процесс карбонификации, повторимся, вне зависимости от структуры исходного сырья последовательно уменьшает содержание водорода в соединениях, за счет чего идет увеличение содержания углерода, а также наращивает содержание ароматических фрагментов, спланированных в свои компактные построения- двумерные плоскости и трехмерные каркасы. Вершиной наблюдаемой эволюции можно считать графены и фуллерены, структуру алмаза сюда тоже можно добавить, однако условия ее образования резко выходят за пределы технологических параметров карбонификации [73-93].

(Хотя можно высказать чисто химическое предположение, что образование алмазов является результатом статистически неизбежной встречи графитсодержащей массы с

раскаленным ядром планеты, в результате чего происходит мощное суммарное воздействие температуры и давления взрывного характера. Если сила такого взрыва способна разрушить поверхностную мантию, «реакционная масса» вырывается наружу, образуя кимберлитовые трубки (отсюда их коническая форма!), в которых находят не только алмазы, но и другие минералы, содержащие углерод.)

Итак, мы имеем процесс, с виду стохастический, хаотичный, на самом деле в Природе хаоса быть не может, и этот также жестко управляется химическими, физико-химическими и термодинамическими правилами. Как отмечено выше, образуются структуры, имеющие единые принципиальные черты. Это похоже на порядок в школе- есть классы начальные, средние, выпускные, все они обучаются по единой логически выстроенной программе, однако каждый уровень имеет свою индивидуальность, как и каждый отдельный ученик. Вот почему не бывает двух одинаковых гуматов, меланинов, углей, антраксолитов, алмазов. Что делает их индивидуально устроенными ? В большей мере это связано с тем, что их «несущие конструкции»-каркасы, имеющие многие общие черты, о чем мы уже упоминали, имеют на своей периферии весьма различные фрагменты, различающиеся по химическому строению, количеству, массе и реакционной способности. Последние существенно влияют, или даже определяют такие свойства как растворимость в различных гидрофильных и гидрофобных растворителях, аб(ад-) сорбционные свойства, способность к прохождению через биологические мембраны, включая гемато-энцефалический барьер, персистентность и другие характеристики. Отсюда, становится понятной разница в свойствах, например, меланинов и графита при том, что значения спиновых чисел у них весьма близки. Вместе с тем вся эта фактура достойна внимательного изучения, поскольку ее можно и нужно рассматривать как огромную, практически неисчерпаемую базу для выбора исходного сырья для конструирования на его основе принципиально новых веществ будущих поколений, обладающих эффективными параметрами оздоровления, включая волновые и другие, неведомые сейчас для нас формы.

9. Заключение

Окончательные выводы о степени взаимного подобия карбонтов делать рано, поскольку научных данных пока недостаточно, однако совершенно понятно, что оно налицо, и все карбонты вышли из-под единого структурного штампа Природы, общие свойства просматриваются от гуматов до высших карбонтов :

- все карбонты структурно выстроены одинаково- это гетерополимеры каркасного (т.е. трехмерного) построения или имеющие термодинамическую направленность (детерминированность) к каркасу. Все известные к настоящему времени структурные формулы, например, описывают их в виде плоскостей с множеством циклических фрагментов (алициклов, ароматических и гетероциклов) в сочетании с линейными фрагментами различной протяженности. «Сжатие» таких структур за счет радикальных окислительно-восстановительных процессов, протекающих в анаэробных условиях в итоге дает трехмерные каркасные формы. С некоторой смелостью можно предположить, что каркасные формы в определенных (хотя и небольших !) количествах имеются во всех карбонтах. В финальных фазах процесса наблюдается образование наиболее компактных, тем самым наиболее устойчивых каркасов- фуллеренов, нанотрубок и др.;

- за счет радикального характера протекающих процессов у них сильны парамагнитные свойства. Хотя в значениях спиновых чисел наблюдается существенная разница, достигающая до порядковых величин. Различия касаются также удельных радикальностей веществ и характера электронных облаков;

- антиоксидантные свойства, выраженная антиоксидантная активность, обусловленная наличием свободных радикалов . Следовательно, в определенных условиях будет проявляться антигипоксантное действие, и можно говорить о карбонтах как об антиоксидантно-антигипоксантных системах;

- поверхностный, а также объемный электронный рисунок, несмотря на то, что имеет индивидуальные особенности, определяется во всех случаях двумя типами электронов с конкурентным преобладанием того или другого в каждом случае – электронами проводимости,

являющимися делокализованными электронами π -связей углерода и электронами в составе свободных радикалов, что в значительной мере подтверждается параметрами спектров ЭПР ;

- существенное электронное напряжение (насыщенность электронами, удельная радикальность) молекул карбонтов определяет специфическую структуру (дизайн) поверхностей, как имеющих множество полярных центров, за счет чего вещества обладают выраженными сорбционными свойствами по отношению к ионам металлов

- это же лежит в основе антивирусной активности, поскольку при адсорбции белковой поверхности вируса на поверхности карбонта могут происходить нарушения его (белка) третичной и четвертичной структуры, вызывающие гибель. Такие же явления могут иметь место при контактах с бактериями, грибами, раковыми клетками;

- важным является также общее свойство карбонтов- передача эффектов, в частности оздоравливающих, через пространство, впервые выявленных на астромеланине, и найденных впоследствии у других веществ.

Необходимо для полной ясности дополнительно коснуться существа процессов, лежащих в основе структурной динамики карбонтов. По внешнему виду (выход восстановленных форм) – это восстановительные процессы, а по сути – процессы радикального диспропорционирования, деструкции исходных соединений и синтеза новых веществ. Происходит системное последовательное разрушение с одновременным последовательным системным созиданием. Именно поэтому он получил название – деструктивный синтез.

Весьма перспективным является дальнейшее изучение конкурентного влияния высоких удельных радикальностей отдельных групп карбонтов, прежде всего высших (меланины, антраксолиты, фуллерены) и влияние заместителей при углеродных скелетах в других группах с более низкими значениями спиновых чисел (гуматы и др.). Заместители могут создавать предпочтительные условия для биодиффузионных процессов (биосорбции, преодоление ГЭБ т.п.). Сейчас трудно сказать, чья возьмет – экспериментальных данных по практическим приложениям пока недостаточно. Однако потенциал перспективного поиска воистину колоссален и, наверняка, будут созданы препараты для оздоровления из всех видов карбонтов. Особое значение при этом могут приобрести симбиотические сочетания структурно модифицированных ядерных структур.

Строгость законов Природы конкурирует с их простотой. Строгость требует выполнения, зато простота дает определенность и понимание. В нашем случае понимание взаимосвязи и структурной динамики карбонтов дает основание рассматривать их как единый класс веществ с общностью полезных свойств прежде всего в направлении создания оздоравливающих средств.

Литература :

1. Промоненков В.К., Эгида кванта, «Академия Тринитаризма», М., Эл № 77-67, публ.26953,04.02.2021.
2. Михеев О., Виткалов В. и др., Подземная разработка пластовых месторождений, Мос. гос. Горный ун-т, Москва, 2001, ISBN 5-7418-0162-
3. Бакиров А.А., Бордовская М.В., Мальцева А.К., Табасаранский З.А., Геология и геохимия нефти и газа, Недра, Москва, 1982 г.
4. Lloyd E., Trembath-Reichert K. и др., Science, 2021, 10,1126.
5. Наумов Л. С., Металлургия, 1984, с. 96 .
6. Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., и др., (2006), Георесурсы, 2(19), с. 40.
7. Промоненков В.К., Парадигма информации, «Академия Тринитаризма», М., Эл № 77-6567, публ.20589, 16.05.2015
8. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З.,1990, Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 224 с.
9. Лиштван И. И., Король Н. Т., Основные свойства торфа и методы их определения, Минск, 1975.
10. Оленин А. С., Торфяные месторождения, М., Недра, 139.

11. Оленин А. С., Марков В. Д., Клад Солнца, М., Мысль, 1983, 111
12. Bowman A. F., Soils and the Greenhouse Effect, 163.
13. Безуглова О. С., Торф и торфяные компосты, Удобрения и стимуляторы роста, 122
14. Лопотко М.З., Евдокимова Г.А., Минск, Использование сапротелей в народном хозяйстве СССР и за рубежом, М, 1990.
15. Кирейчева Л. В., Хохлова О. Б., Сапротель: состав, свойства, применение, М., Изд-во Рома,1998.
16. Покровская Л.С, ХТТ, 1978, №6, с.69.
17. Потонье Г., Сапротелиты, М., Изд-во журн. нефт. и сланц.хоз.,1920,с.45.
18. Перминова И.В. Химия и жизнь, 2008, № 1.
19. Бамбалов Н.Н., и др., Док. НАН Беларуси, Сер. хим. наук, 1998, т. 42, № 6, с. 95.
20. Капуцкий Ф.Н.и др., Природопользование, 2004, вып. 10, с. 114.
21. Бамбалов Н.Н., Тычинская Л.Ю, Химия твёрдого топлива, 2006, № 3,с. 3.
22. Flaig W., Zeitschrift Chemie, 1964, В. 4, Н. 7, S. 253.
23. Flaig W., Agrochemica, 1978, № 22, S. 226.
24. Azo, S., Sakai, I, (1963), Soil Science and Plant Nutrition, 2004, 9(3).
25. Murray, K., Linder, P., (1983) Journal of Soil Science, 34.
26. Senesi, N., Chen, Y., (1977), Soil Biology and Biochemistry, 9, 17.
27. Inglot, A.D., Zielinksa-Jencylyk, J., E., Arch. Immunol. Ther. Exp. (Warsz), 1993, 41(1).
28. Blach-Olszewska, Z., и др., Immunol. Ther. Exp. (Warsz), 1993, 41(1).
29. Van Rensburg CEJ, van Straten A, Dekker J., Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 46,835.
30. Кондакова И. В., и др., НИИ онкологии Томского НЦ СО РАМН, 1, (2005), с. 58.
31. Катунина Е. Е., Агапов А И., Актуальные проблемы экологии человека, Труды VIII Всероссийского конгресса, Самара, 2002,с. 6.
32. Катунина Е. Е., Агапов А.Н, Медицинская экология, Материалы II научно-практической конференции, Пенза,2003, с. 76.
33. Катунина Е. Е., Кривопалова М А, Доклады междунар. экол. Форума,Спб, 2004,с. 422.
34. Stenberg M., Suwarnasaran M., Fuel, 1985, No.4, Vol.64,p. 470.
35. Petrakis L., Nature, 1981, Vol. 289,p. 476.
36. Aizenshtat, Pinsky B., Org. Geochemistry, 1986, No.6, Vol.9,p. 321.
37. Liu Dai-Jun, Chinese Physics, в. 2014, vol. 23, no. 2.
38. Тараканова А.В., и др., Вестник МГУ, Сер. 2, Химия, 2016, т. 5.
39. Огарков Б. Н., Огаркова Г. Р., Самусенок Л. В. Грибы - защитники, целители и разрушители, Иркутск, 2008.
40. Жеребин Ю. М., Бондаренко Н. А., и др., Доклады АН УССР,1984. № 3, с. 23.
41. Моссэ И. Б., Кострова Л. Н., и др., Радиацион. биол. радиоэкол., 1999, т. 39, с.1.
42. Островский М. А., Донцов А. Е., Физиология человека,1985,т. 11, № 4,
43. Борщевская М. И., Васильева С. М., Вопросы медицинской химии, 1999,т. 45, вып. 1,с. 13
44. Lerner A. B., Hormones and skin color, Springer Nature, 1961,Vol. 205, no. 1.
45. Mason H. S. Structure of melanins, Pigment cell biology, New York, 1959, p. 563.
46. Короткова В.П., Радиобиология ,1963, 3 (2), 281.
47. Бердышев Г.Д., Радиобиология ,1964,4,644.
48. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., и др., Высокомолекул. соед., 2004, т.46, № 6,с.1061.
49. Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Журн. физ. Химии, 1999, №2, с.299
50. Акимбаева А.М., и др., Химия твердого топлива, 2005, №2,с.71.
51. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М., Совр. наукоемкие технол., 2007, 1,с. 71.
52. Касаточкин В.И., Элизен В.М. и др., Химия твердого тела. 1978. №3. с.17.
53. Heath J. R., Nature, 1985, Vol, 318, No 6042, 162.
54. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Nature, 1990, Vol. 347, No 6291, p. 354.
55. Дворина Л. А., и др. Материалы, технологии, инструменты, 1998,т. 3, № 2,с.129.

56. Вуль А. Я, Материалы электронной техники, 1999, № 3, с. 4.
57. Goodson A. L., Gladys C. L., J. Chem. Inf. and Comput. Sci. 1995. Vol. 35, No 6. p. 969.
58. Стельмах В. Ф., и др., Материалы, технологии, инструменты, 1998, 3, № 2, с.129.
59. Saitoh A., Miyaniishi J., Photochem Photobiol, 2011, V. 102, p. 69.
60. Gonçalves, D., Chem. Res. Toxicol., 2013, V.26, № 12, p. 1884.
61. Zhanga W., Env. Toxicol. Pharmacol., 2015, V. 39. p. 237.
62. ХМЫЛЬ А. А., и др., Фуллерены и фуллереноподобные структуры, Минск, 2000, с. 83.
63. Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф., Фуллерены и фуллереноподобные структуры, Инженерно-физический журнал, 2001, т.76, №6, с.25.
64. Волкова И.Б., Богданова М.В. Шунгиты Карелии, Сов. геология, 1985, №10, с.93.
65. Парфенева Л.С., Волконская Т.И., др., Физика твердого тела, 1994, т.36, №4, с.1150.
66. Хадарцев А.А., Туктамышев И.Ш, Вестник нов. мед. технол., 2002, т.9, №2, с.83.
67. Веселовский В. С. Графит, 2 изд.. М.: Металлургия, 1960, 180 с.
68. Тейлор, Гарольд А., (2005), Графит, Промышленные полезные ископаемые и горные породы (7-е изд.), Литтлтон, (Колорадо), АИМЕ- Общ-во горных инженеров; ISBN 978-0-87335-233-8 .
69. Яковлев Р.Ю.и др.,Росс.хим.журн.,2012,т.56, с.114–125.
70. Yakovlev R. Y., Pat. US9254340, Public. 09.02.2016.
71. Яковлев Р.Ю, Пат. РФ 2560700, опубл. 20.04.2015
72. Новицкий Ю.А., Новицкий М.Ю., Пат., опубл. 27.10.2004.
73. Ильясов А. В, Химия и технология топлив и масел, 1962, т. 59, с. 63.
74. Касаточкин В. И., Элизен В. М., и др., Химия твердого топлива, 1978. № 3, с. 17.
75. Недошивин Ю.Н., Касаточкин В.И., Радиоспектроскопия твердого тела, М., 1967, с. 435.
76. Фиалков А.С., Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе, М., 1997, с.718.
77. Холодкевич С. В., и др., Физика твердого тела, 1999, 41, вып. 8., с. 1412.
78. Лосев Б.И., Былына Э.А., ДАН СССР, 1959, т.125, №4, с .814.
79. Бутузова Л.Ф., и др., Химическая технология, Москва, 2010.
80. Попова Л.А, Горный информ.-аналит. технический журнал, 2012, №11, с.94.
81. Вохидов М.М., Муродиён А, и др., Доклады АН республики Таджикистан, 2014, т.57, №3, с.225.
82. Adashkevich et al, J. of Appl. Chem., 2000, Vol.XLIV, No.2-3, p.139.
83. Халикова З.С., Хрупов В.А., и др., Химия твердого топлива, Москва, 2008.
84. Русьянова Н.Д., Углекимия, М., Наука. 2003, с.316.
85. Фурега Р.И., Хабибулина Е.Р., и др., Butlerov Commun., 2017, Vol.51, No.9, p.149.
86. Рябин Ю.А. и др., Химия твердого топлива, 2011, №2, с. 53.
87. Гагарин С.Г., Химия твердого топлива, 1987, №2, с. 12.
88. Piawa V. et al., Intern. Journal of Coal Geology, 2009, No.77, p. 372.
89. Любченко Г.П., Темерова А.Ф., Химия твердого топлива, 1987, №5, с.16.
90. Шкляев А.А., Химия твердого топлива, 1987, №2, с. 3.
91. Бутузова В.И., Саранчук В.А., Химия твердого топлива, 1985, №4, с. 41.
92. Ильясов А.В., Гарифьянов Н.С., Рыжманов Ю.С., 1961, Химия и технология топлив и масел, 1, с. 28.