

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.026>

УДК 539.2:622.333

А.Ф. Булат¹, <https://orcid.org/0000-0002-6541-2140>

В.Л. Богданов², <https://orcid.org/0000-0001-9864-9120>

В.В. Трачевський³, <https://orcid.org/0000-0003-0590-5223>

О.В. Бурчак¹, orcid.org/0000-0001-9114-8585

Ю.А. Серіков¹, orcid.org/0000-0003-3716-9670

¹ Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, Дніпро

² Інститут механіки ім. С.П. Тимошенка НАН України, Київ

³ Технічний центр НАН України, Київ

E-mail: gvrvg@meta.ua, trachev@imp.kiev.ua

Дослідження механізмів і рушійних сил самоорганізації матриць природних твердих вуглеводнів

Представлено академіком НАН України А.Ф. Булатом

З метою візуалізації шляхів структурно-функціональної еволюції та виявлення рушійних сил і механізмів трансформації метастабільних матриць природних вуглеводнів із залученням структурно-чутливих методів діагностики самоорганізації конденсованих середовищ вперше запропонована активно діюча модель — віртуальний нанореактор, що відображає динаміку ієрархічної атомно-молекулярної архітектури композиції та дає змогу сформулювати і свідомо реалізувати алгоритм інформаційно ємного експерименту щодо вивчення особливостей перебігу механохімічних та магнітокероаних впливів, а також з'ясування стану системи, який виник внаслідок дії чинників різної природи. Узагальнення масиву накопичених даних відкриває перспективи опанування методологією спрямовано ініційованих процесів за раніше невідомими напрямками — створенням вуглецевмісних матеріалів з наперед заданими властивостями.

Ключові слова: метастабільний стан, ЯМР-, ЕПР-спектроскопія, рушійні сили перетворень, кам'яне вугілля, самоорганізація твердих вуглеводневих матриць.

Майже сторіччя приділяється увага системному вивченню структури та властивостей кам'яного вугілля. Проте осяжна еволюційно-структурна модель вуглефікації покладів органічної речовини досі не створена. Проблема пов'язана з динамікою перетворень; матриця формується під дією чинників різної природи на багаторівневу структуру. Ієрархія внутрішньо- та міжчастинкових напружень у геомасштабних масивах обумовлює вияв ряду механохімічно індукованих процесів: ініціювання каскаду структурно-функціональних пе-

Цитування: Булат А.Ф., Богданов В.Л., Трачевський В.В., Бурчак О.В., Серіков Ю.А. Дослідження механізмів і рушійних сил самоорганізації матриць природних твердих вуглеводнів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 3. С. 26–32. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.026>

ретворень у вугіллі та визначення основної особливості — адаптивної здатності змінювати сукупний ситуативний стан, склад і властивості залежно від зовнішніх умов, яка пов'язана з характеристиками сформованих на різних масштабних рівнях напружень. За формальною кінетикою швидкість механохімічно ініційованих процесів пов'язана з неоднорідністю розподілення напружень у об'ємі матриці вугілля, часом релаксації напружень, ступенем диспергування і природою хімічних зв'язків структурно-визначальних фрагментів. Наявність у композиції вугілля парамагнітних центрів — міграційно- та реакційноздатних дефектів електронної структури, підвищує енергетичний потенціал нерівноважної на нанорозмірному рівні матриці.

Практичний досвід щодо метастабільного стану, спряженого з точкою біфуркації — гілкуванням шляхів розвинення структурних перетворень, свідчить про те, що надходження енергії до композиції природних вуглеводнів ззовні ініціює просторово-часові перетворення, які супроводжуються утворенням метану та зміною фізико-хімічних властивостей твердої речовини. Характер і спрямованість структурних перетворень у речовині рослинного походження на всіх стадіях вуглеутворення визначається законами термодинаміки та хімічної кінетики. Тому, зважаючи на складність та невизначеність характеристик об'єкта досліджень, логічно прямувати від експерименту, тобто користуючись емпірично-аналітичним методом виділення предметної інформації: діагностувати процеси передачі енергії геомеханічних чинників на нанорівень необхідно, визначаючи механізми розподілення отриманої енергії як за ієрархічними рівнями архітектури матриць, так і безпосередньо між компонентами локальних молекулярних структур вугілля.

Для досліджень внутрішньо-молекулярних перетворень вибрана складна, полікомпонентна, гетерогенна система кам'яного вугілля, для якого, виходячи з метастабільного стану, притаманні низькі енергії активації структурних трансформацій. Такі системи є сенс сприймати як віртуальні нанореактори — природні об'єкти, які за специфікою формування та функціонування організовані оптимально для виявлення нових реакцій і раніше не описаних механізмів структурних перетворень, що дає змогу спланувати адекватний інформаційно-ємнісний експеримент: дослідження механохімічно-, магнітнокерованих реакцій з використанням магнітно-спінового тестування зразків за спектрами електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та ядерного магнітного резонансу (ЯМР).

Мета досліджень полягає у діагностиці самоорганізації молекулярної архітектури гетерогенних вуглеводневих матриць (тверде тіло — газ) з урахуванням зміни електронного стану атомів вуглецю, характеру міжфазної взаємодії в умовах дії зовнішніх чинників різної природи та інтенсивності.

Методи та об'єкти досліджень. Фізичні трансформації та хімічні перетворення можна визначати як процеси фазових змін, просторового перегрупування ядер і перебудови електронних оболонок, відстежуючи еволюцію архітектури макромолекулярних композицій, ідентифікуючи взаємодіючі об'єкти та механізми їх перетворень за оцінкою вмісту реакційноздатних фрагментів структури вугільної речовини та розподілу їх за функціональною належністю, під час зміни загального енергетичного стану системи під зовнішнім впливом, із застосуванням методів імітаційного моделювання, ЯМР- та ЕПР-спектроскопії [1, 2].

Експериментальні дослідження. На підставі сформованих уявлень започатковані експериментальні роботи з вивчення взаємозв'язку між особливостями дії зовнішніх чинників

і характером ініційованих фізико-хімічних процесів у гетерогенній системі вугілля—метан. За методикою широких ліній з використанням одноімпульсної послідовності в режимі накопичення ($n \approx 12000$ сканів) реєструються спектри ЯМР ^{13}C незмінної кількості реакційної суміші в умовах зміни тиску при постійній температурі в спеціально сконструйованій ЯМР-комірці зі зміною об'єму за рахунок введення немагнітного штоку вздовж осі скляної ампули.

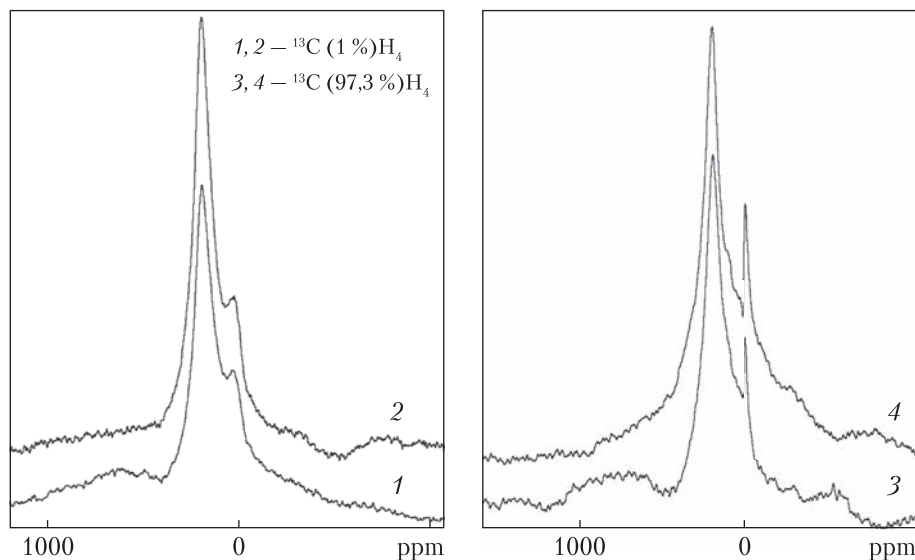
Для з'ясування структурно-функціональних особливостей вугільних композицій використані зразки високометаморфізованого кам'яного вугілля з природним вмістом ізотопу ^{13}C ($\approx 1\%$). Молекули метану в реакційних гетерогенних сумішах мали ізотопний склад $^{13}\text{C}(1\%)\text{H}_4$ та $^{13}\text{C}(97,3\%)\text{H}_4$. На рисунку зображено спектри ЯМР системи вугілля—метан за змінних баричних умов і з різним вмістом ізотопу ^{13}C .

У вихідному стані метано-вугільної суміші в спектрі (див. рисунок, 1, 3) спостерігається три сигнали: $\delta = 27,1$ ppm, $\delta = 188$ ppm, $\delta = 650$ ppm, які відповідають аліфатичним ($\delta = 27,1$ ppm) та ароматичним ($\delta = 188$ ppm) фрагментам структури твердих вуглеводнів, а сигнал з $\delta = 650$ ppm ($\Delta H = 30$ кГц) обумовлений атомами вуглецю фрагментів структури, які безпосередньо знаходяться в локальному магнітному полі парамагнітних центрів. Ширина лінії обумовлена різним просторовим розподілом напруженості магнітних полів і пов'язаною з цим віддаленістю фрагментів структури від центрів локалізації спінової густини [3, 4].

Висновки за результатами експериментів, до яких залучені молекули метану з різним вмістом ізотопу ^{13}C , корелюють між собою. Порівняння спектрів (див. рисунок) системи вугілля—метан з різним ступенем збагачення молекул газу ізотопом ^{13}C підтверджує достовірність визначення структурно-функціональних перетворень у даній системі за зміни тиску. Після підвищення тиску змінилося співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів з одночасною зміною значень δ ($27,1 \rightarrow 30$ ppm; $188 \rightarrow 180$ ppm), що вказує на глибинні перетворення матриці за участі молекул метану: перерозподіл атомів вуглецю у фрагментах різної природи, а також витрати молекулярного метану в реакціях формування додаткових вуглеводневих ароматичних фрагментів [5, 6]. Відомо також [6, 7], що органічні парамагнетики більш ефективні у спіновому каталізі, ніж неорганічні, та зазначено, що спіновий каталіз виявлено в гетерогенних процесах гідрування та ізомеризації і, що надважливо, для відриву низькомолекулярних сполук від матриці, тобто для процесів метаногенерації у вугільних пластах [2, 8—10]. Тому теоретично значущим є подальше вивчення особливостей міжелектронної взаємодії в багатоспінових системах і дослідження механізму трансляції електронів на великі відстані по молекулярних ланцюгах [6, 11].

Крім того, слід зазначити: в присутності метану змінюється час релаксації ароматичних фрагментів структури кам'яного вугілля; спостерігається метрологічно достовірний ефект підвищення інтегральної інтенсивності ліній з $\delta \approx 90$ ppm і $\delta \approx 300$ ppm при підвищенні тиску в системах, що може свідчити про участь молекул частини метану та фрагментів високомолекулярних вуглеводнів у реакціях, які зумовлюють спостережені структурно-функціональні перетворення вугільної матриці [12, 13].

Під час аналізу розподілу інтегральних інтенсивностей сигналів ЯМР ^{13}C для врахування відмінностей параметрів релаксаційних процесів за участі фрагментів, розташованих у різних локальних магнітних полях, вимірювання проведені із великими часовими інтер-



Зіставлення ефектів від зміни тиску та ізотопного збагачення для системи вугілля–метан. 1, 3 – вихідний стан системи; 2, 4 – за підвищеного тиску

валами (30 та 60 с). Виходячи з природи ідентифікованих атомів вуглецю, зниження інтегральної інтенсивності лінії $\delta \approx 650$ ppm (див. рисунок, 2, 4) свідчить про зменшення напруженості локальних магнітних полів за рахунок рекомбінації неспарених електронів при ущільненні матриці [4, 8].

До того ж зміна значень δ ліній у спектрах ЯМР ^{13}C , характерних для молекул метану: від $-1,4$ ppm за лабораторних умов до $-11,3$ ppm після підвищення тиску, може вказувати (див. рисунок, 3, 4) на вплив матриці як середовища капсулювання.

Отримані експериментальні результати на базі якісної оцінки картини перерозподілу атомів вуглецю між sp^3 - та sp^2 -станами в конкретних термодинамічних умовах, свідчать про зміну внутрішньої енергії та реакційної здатності адсорбованих молекул метану. Оскільки перекривання орбіталей, яке ініціює спіновий обмін, відбувається за досягнення відстані, оптимальної для організації фізичного контакту партнерів, та подальшої реалізації хімічної взаємодії [5, 13], перерозподіл інтегральних інтенсивностей сигналів ЯМР слід сприймати як джерело інформації та шлях до розуміння сукупного механізму фізико-хімічної сорбції [9].

Результати паралельного обчислення ступеня ароматичності вугільної речовини трьома незалежними фізичними методами: ЯМР ^{13}C , ЕПР колективізованих і локалізованих електронів та ГЧ-спектроскопії валентних коливань водневмісних фрагментів у структурі вугілля різного ступеня метаморфізму, прямо чи опосередковано свідчать про зв'язок між розвитком систем спряження (типу гібридизації домінуючих атомів вуглецю) та сорбційними властивостями матриці твердих вуглеводнів – стадією самоорганізації молекулярної структури вугільної речовини [1, 9, 10].

Формування більш точних уявлень щодо природи структурно-функціональних трансформацій природного парамагнетика урізноманітнює сфери розвитку спінового каталізу – свідомого стимулювання широкого кола хімічних реакцій зміною електронного кутового моменту (спіну) реагентів [6, 7] у гомо- та гетерогенних системах.

До того ж для з'ясування незвичної поведінки досліджуваної гетерогенної системи (див. рисунок, сигнал з $\delta = 300$ ppm) продуктивним буде поглиблення знань щодо механізму недостатньо вивчених коарктатних реакцій, особливістю яких є одночасний розрив і утворення двох зв'язків атомів реагентів [14]. Важливими також можуть стати результати моделювання електронного зсуву, під яким, на відміну від одноелектронного переносу, розуміється узгодження характеристик електрона зі зміною параметрів хімічних зв'язків. Використання ієрархічно побудованого об'єкта досліджень і можливість залучення витонченого інструментарію для ефективної діагностики зазначених перетворень відкривають перспективи пізнання глибинних аспектів природи і розкриття нових потенційно можливих проявів реакційної здатності речовини, спонукають розвивати такі напрями наукових досліджень, як: спінтроніка (спінова інженерія, хімічна радіофізика), спінова хімія (спіновий катализ, механізм каталізу перетворень органічних речовин з пошуком нових перехідних станів, багатокomпонентні каскадні реакції), спінова мікромеханіка з встановленням меж стабільності та пружних властивостей поліциклічних ароматичних вуглеводнів за зміни тиску та температури.

На підставі наведених результатів інструментальних вимірювань можна констатувати таке.

Одним з найбільш яскравих представників метастабільних композицій з нерівноважним станом атомно-молекулярної архітектури є кам'яне вугілля, яке еволюціонувало із зміною просторової організації та функціональної належності її фрагментів, акумулюючи енергію в умовах дії різноманітних зовнішніх чинників і виокремлення летких фракцій, що дає можливість відстежувати особливості послідовного трансформування будови реакційної матриці та проводити імітаційне моделювання для визначення механізмів перебігу в багатоспінових системах процесів з низьким активаційним бар'єром.

Рушійними силами структурно-функціональних трансформацій, що відбуваються у твердій матриці кам'яного вугілля, є вивільнення (релаксація) енергії, накопиченої під час формування напружень, та дефектоутворення впродовж безперервної та періодичної дії геомеханічних чинників різної природи й інтенсивності; механізмами і маршрутами самоорганізації ієрархічної архітектури вуглеводневих композицій є складний набір низькоенергетичних вільнорадикальних різнорівневих перетворень, каталітично прискорених спіновою взаємодією.

Застосування структурно-чутливих методів дослідження (ЯМР-, ЕПР-, ІЧ-спектроскопія) для виявлення особливостей динаміки електронно-ядерних систем досліджуваних природних вуглеводневих матриць з різною технологічною та методичною підготовкою речовини відкриває широкі перспективи для формулювання, із залученням результатів квантово-хімічних розрахунків і досягнень у галузі спінтроніки, спінової хімії, спінового каталізу, більш точних уявлень щодо маршрутів реакцій та механізмів взаємодій у гетерофазних системах вуглеводнів.

Розроблена і задіяна в експериментах ЯМР-комірка з постійною кількістю вуглеводневої гетерогенної суміші (вугілля—газ) дає змогу дослідити процеси в штучно утвореному нанореакторі, де рушійними силами перетворень є структурні напруження різної природи, функціональні особливості реагентів та зовнішні чинники (тиск, температура).

Можливість формалізації та свідоме створення умов для спрямованої реалізації певного типу гібридизації електронних орбіталей атомів вуглецю у складі гібридних композицій

(враховуючи ситуації з нестандартною координацією структуротвірних атомів), що виникають у системах вуглеводнів (тверде тіло — газ), дозволять в перспективі свідомо керувати процесами самоорганізації цих систем з метою конструювання вуглецевих наноматеріалів нового покоління з властивостями, що мають практичну цінність.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Бурчак О.В., Трачевський В.В., Балалаєв О.К. Порівняння коефіцієнтів ароматичності вугільної речовини в процесі вуглефікації. *Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць*. 2016. Вип. 124. С. 208–215.
2. Шпак А.П., Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Трачевский В.А., Чистоклетов В.В. Природа метаногенерации в угольных пластах. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2012. № 6. С. 105–110.
3. Глазов М.М. Когерентная спиновая динамика электронов и экситонов в наноструктурах. *Физика твердого тела*. 2012. **54**, вып. 1. С. 3–28.
4. Ролдугин В.И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях. *Усп. химии*. 2004. **73**, № 2. С. 123–156. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n02ABEH000866>
5. Мельников М.Я., Пергушов В.И., Вайнштейн Ю.А. Химия электронно-возбужденных интермедиатов (радикалы, ион-радикалы, возбужденные состояния координационных соединений). Матричные эффекты и молекулярная организация процессов. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2005. **46**, № 3. С. 168–200.
6. Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л. Спиновый катализ – новый тип катализа в химии. *Усп. химии*. 2004. **73**, вып. 11. С. 1023–1030. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n11ABEH000888>
7. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салехов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 286 с.
8. Лоскутников В.В., Шульман Н.В., Эттингер И.Л. Квантово-механический подход к физической химии газоносных ископаемых углей. *Химия твердого топлива*. 1987. № 1. С. 3–10.
9. Бучаченко А.Л. Второе поколение магнитных эффектов в химических реакциях. *Усп. химии*. 1993. **62**, вып. 12. С. 1139–1149. <https://doi.org/10.1070/RC1993v062n12ABEH000064>
10. Бутин К.П. Механизмы органических реакций: достижения и перспективы. *Рос. хим. журн.* 2001. **45**, № 2. С. 11–34.
11. Моргунов Р.Б. Спиновая микромеханика в физике пластичности. *Усп. физ. наук*. 2004. **174**, № 2. С. 131–153. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0174.200402c.0131>
12. Кривошеев С.И., Шнеерсон Г.А., Платонов В.В., Селемир В.Д., Таценко О.М., Филиппов А.В., Бычкова Е.А. Влияние сильного магнитного поля на адсорбцию газов. *Журн. техн. физики*. 2016. **86**, вып. 1. С. 127–131.
13. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов. *Усп. химии*. 2003. **72**, вып. 8. С. 731–763. <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n08ABEH000836>
14. Магдесиева Т.В. Новые виды “комбинированных” перициклических реакций. *Усп. химии*. 2013. **82**, вып. 3. С. 228–247. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n03ABEH004318>

Надійшло до редакції 23.03.2021

REFERENCES

1. Burchak, O. V., Trachevsky, V. V. & Balalaev, O. K. (2016). The coal aromaticity coefficient comparison during carbonization. *Neotekhnichna mekhanika: Mizhvidomchyy zbirnyk naukovykh prats'*, Iss. 124, pp. 208-215 (in Ukrainian).
2. Shpak, A. P., Alexeev, A. D., Ulyanova, E. V., Trachevsky, V. V. & Chistokletov, V. N. (2012). Nature of methane generation in coal beds. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 6, pp. 105-110 (in Ukrainian).
3. Glazov, M. M. (2012). Coherent spin dynamics of electrons and excitons in nano-structures. *Phys. Solid State*, 54, Iss. 1, pp. 3-28 (in Russian).
4. Roldughin, V. I. (2004). Self-assembly of nanoparticles at interfaces. *Russ. Chem. Rev.*, 73, Iss. 2, pp. 115-145. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n02ABEH000866>
5. Mel'nikov, M. Ya., Pergushov, V. I. & Weinstein, J. A. (2005). Chemistry of electronically excited intermediates (radicals, radical ions, excited states of coordination compounds). Matrix effects and molecular organization of processes. *Vesnik Mosk. un-ta. Ser. 2: Khimiya*. 46, No. 3, pp. 168-200 (in Russian).

6. Buchachenko, A. L. & Berdinsky, V. L. (2004). Spin catalysis as a new type of catalysis in chemistry. Russ. Chem. Rev., 73, Iss. 11, pp. 1033-1039. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n11ABEH000888>
7. Buchachenko, A. L., Sagdeev, R. Z. & Salekhov, K. M. (1978). Magnetic and spin effects in chemical reactions. Novosibirsk: Nauka (in Russian).
8. Loskutnikov, V. V., Shulman, N. V. & Ettinger, I. L. (1987). Quantum-mechanical approach to the physical chemistry of gaseous fossil coals. Khimiya tverdogo topliva, No. 1, pp. 3-10 (in Russian).
9. Buchachenko, A. L. (1993). Second generation of magnetic effects in chemical reactions. Russ. Chem. Rev., 62, Iss. 1, pp. 1073-1082. <https://doi.org/10.1070/RC1993v062n12ABEH000064>
10. Butin, K. P. (2001). Mechanisms of organic reactions: achievements and prospects. Russ. Chem. J., 45, No. 2, pp. 11-34 (in Russian).
11. Morgunov, R. B. (2004). Spin micromechanics in the physics of plasticity. Phys. Usp., 47, No. 2, pp. 125-147. <https://doi.org/10.1070/PU2004v047n02ABEH001683>
12. Krivosheev, S. I., Shpeerson, G. A., Platonov, V. V., Selemir, V. D., Tatsenko, O. M., Filippov, A. V. & Bychkova, E. A. (2016). Effect of strong magnetic fields on gas adsorption. Tech. Phys., 61, No. 1, pp. 125-129. <https://doi.org/10.1134/S1063784216010138>
13. Tretyakov, Yu. D. (2003). Self-organization processes in the chemistry of materials. Russ. Chem. Rev., 72, Iss. 8, pp. 651-679. <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n08ABEH000836>
14. Magdesieva, T. V. (2013). New types of “combined” pericyclic reactions. Russ. Chem. Rev., 82, Iss. 3, pp. 228-247. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n03ABEH004318>

Received 23.03.2021

A.F. Bulat¹, <https://orcid.org/0000-0002-6541-2140>
V.L. Bogdanov², <https://orcid.org/0000-0001-9864-9120>
V.V. Trachevsky³, <https://orcid.org/0000-0003-0590-5223>
O.V. Burchak¹, <https://orcid.org/0000-0001-9114-8585>
Yu.A. Serikov¹, <https://orcid.org/0000-0003-3716-9670>

¹ N. S. Poljakov Institute of Geotechnical Mechanics of the NAS of Ukraine, Dnipro

² S.P.Timoshenko Institute of Mechanics of the NAS of Ukraine, Kyiv

³ Technical Center of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: gvrvg@meta.ua, trachev@imp.kiev.ua

RESEARCH OF MECHANISMS AND DRIVING FORCES OF THE SELF-ORGANIZATION OF THE MATRICES OF NATURAL SOLID HYDROCARBONS

Analysis of the development of a methodology of cognition of natural metastable hydrocarbon matrices showed that such systems are perceived as a virtual nanoreactor – the optimal object for detecting the new reactions and mechanisms of structural transformations. This approach allows organizing an adequate information-intensive experiment to study the mechanochemically and magnetically controlled reactions using the testing of multispin systems by NMR and EPR spectra. Structurally sensitive methods for diagnosing the state of a carbonized substance at the influence of external factors have revealed a number of effects that were previously ignored. When forming the ideas, it is necessary to account for the mechanisms and driving forces of the self-organization of homo- and heterophase (solid, solid-gas) hydrocarbon systems. Therefore, it is important to study the features of the dynamics of electron-nuclear systems of hydrocarbon matrices and to research the involvement of natural carbon-containing compositions to processing technologies that are differentiating the substance. The formalization of transformations and the creation of conditions for the directed realization of a certain type of hybridization of electronic orbitals of carbon atoms open prospects of a management of the processes of self-organization of systems and the acquisition of carbon nanomaterials with the set properties.

Keywords: metastable state, NMR, EPR spectroscopy, driving forces of transformations, coal, self-organization of solid hydrocarbon matrices.