

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И УГЛЕХИМИИ  
имени Л.М.ЛИТВИНЕНКО

На правах рукописи

БЕССАРАВОВ Владимир Иванович

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО  
ВЕЩЕСТВА УГЛЯ МЕТОДОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ

02.00.03 - "Органическая химия"

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Донецк - 1992

Работа выполнена в Институте Физико-органической химии и углеродимии им. Л.М.Литвиненко Академии наук Украины.

Научные руководители: член-корреспондент Академии наук Украины,  
доктор химических наук, профессор Попов А.Ф.;  
кандидат химических наук Носырев И.Е.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Липович В.Г.;  
доктор химических наук Рыбаченко В.И.

Ведущая организация: Институт проблем использования природных  
ресурсов и экологии Академии наук Беларуси.

Защита состоится " 6 " октября 1992 г. в 14 часов  
на заседании специализированного совета К 016.21.01 при Институ-  
те Физико-органической химии и углеродимии им. Л.М.Литвиненко Акаде-  
мии наук Украины по адресу: 340114, Донецк, ул. Р.Лажсембург, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Физико-  
органической химии и углеродимии им. Л.М.Литвиненко АН Украины.

Автореферат разослан 21 августа 1992 г.

Ученый секретарь специализированного  
совета, кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник

Шендрик А.Н.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00816183 (R)



**I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.**

Актуальность проблемы.

Уголь является ценнейшим сырьем для получения различных видов топлива и широкого спектра химических продуктов. В отдельных случаях он - не только альтернатива нефти, но и единственный источник сырья для получения химических материалов.

Изучение структуры и реакционной способности угля представляет несомненный интерес с точки зрения возможной его химической активации, что, в конечном счете, позволит направленно изменять реакционную способность органического вещества угля (ОВУ) в процессах химической и термической переработки.

Выполненная работа входит в программу фундаментальных исследований Академии наук Украины по проблеме 2.10.1 "Изучение строения, структуры и реакционной способности твердого топлива" (тема "Исследование строения и реакционной способности углей, графитов и продуктов их переработки с целью получения веществ, обладающих полезными свойствами", N гос. регистрации 01900010165) и координировалась приоритетным направлением развития химической науки и технологии при ГИИТ и АН СССР "Создание высокоэффективных процессов переработки и использования твердых горючих ископаемых, получение альтернативных моторных топлив и нефтехимических продуктов из угля" по теме "Разработка теоретических основ химической модификации углей с целью создания экологически чистых способов переработки твердых горючих ископаемых и практическое применение продуктов модификации".

Цель работы:

Синтезировать на базе единого нативного материала ряд образцов модифицированного битуминозного угля, характеризующихся различным содержанием функциональных групп и обладающих специфическими физико-химическими свойствами. Изучить влияние структурных особенностей, приобретенных углем в результате модификаций, на его реологические характеристики и поведение в процессе пиролиза. Исследовать влияние реакций восстановительной активации ОВУ анион-радикалами нафталина и парами металлического калия с последующим этилированием либо окислением на его структуру и парамагнитные свойства. Изучить влияние межмолекулярных взаимодействий на парамагнетизм органического вещества битуминозного угля.

Объект исследования.

В качестве объекта исследования выбран битуминозный уголь

марки Ж из пласта  $\tau_4$  (С - 85.9, Н - 5.0, N - I.5, (O+S) - 7.6, %, daf; Н/С - 0.698;  $A^d$  - 6.8 %) шахты Красногвардейская Донецкого бассейна (средний карбон) с показателем отражения  $R_1^0$  - 0.97 %. По степени восстановленности настоящий уголь относится к маловосстановленному типу "а". Петрографический состав (%): общий состав (чистый уголь - 99, минеральные примеси (кварц) - 1); состав по группам микрокомпонентов (витринит - 94, лейптинит - 2, фаззинит - 4).

#### Научная новизна.

Показано, что реакция восстановительной активации ОВУ металлическим калием может быть использована для моделирования структурных особенностей ОВУ и исследования их влияния на реакционную способность. Проведено детальное исследование влияния восстановления органического вещества битуминозного угля в системе калий-нафталин-тетрагидрофуран (К-Нр-ТГФ) и через уголь-калиевый аддукт на изменение его структуры. Изучена эффективность химических модификаций (по признаку глубины изменения структуры ОВУ) в зависимости от типа восстанавливающей системы при последующем взаимодействии с различными электрофильными реагентами. Показано, что восстановительные модификации органического вещества битуминозного угля приводят к снижению его термостабильности. Установлено, что процесс деструкции части ковалентных связей при восстановлении ОВУ анион-радикалами нафталина и парами металлического калия приводит к снижению жесткости молекул. Доказана принципиальная возможность уменьшения путем направленных химических модификаций температуры перехода ОВУ в вязкотекучее состояние и направленного изменения его реакционной способности в процессах термоструктурирования. Показано, что восстановительные химические модификации не изменяют природу парамагнитных центров органического вещества битуминозного угля и не приводят к появлению новых. Экспериментально доказана взаимосвязь между парамагнетизмом органического вещества битуминозного угля и его надмолекулярной организацией.

#### Практическая ценность полученных результатов.

Предложенный подход к изучению строения битуминозного угля на основе его модификации с помощью реакций восстановительной активации может быть также применен для изучения состава и свойств каменноугольных и тяжелых нефтебитумных пеков, малорастворимых отходов коксохимических и нефтехимических производств с целью разработки высокоэффективных процессов их утилизации. Обнаруженный эффект увеличения в результате химических модификаций выхода летучих

продуктов из битуминозного угля в процессе пиролиза создает предпосылки оптимизации процессов термохимической переработки твердого топлива. Установленная зависимость между парамагнитными свойствами ОВУ и его надмолекулярной организацией по аналогии с эффектом локальной активации, характерным для полимеров с системой полисопряжения, позволяет контролировать направленное изменение реакционной способности ОВУ в процессах пиролиза. Обнаруженные закономерности выделения преципитатов ОВУ из раствора позволяют оптимизировать процессы экстракции и получения растворимых продуктов из угля (например, гуминовых кислот). Обнаруженный эффект изменения реологических свойств угля в результате восстановительных химических модификаций открывает возможность направленного варьирования термопластических свойств угля и реакционной способности ОВУ в процессах термоструктурирования.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав и библиографии. Текст диссертации изложен на 175 страницах машинописного текста, 17 таблицах и 23 рисунках. Список использованной литературы включает 197 наименований.

В обзоре литературы (главы I и 2) обобщена информация о методиках восстановления ОВУ, последующих реакциях активированного интермедиата с электрофильными реагентами, процессах деструкции ковалентных связей в ходе модификаций и роли межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в ОВУ.

В экспериментальной части (глава 3) представлена характеристика выбранного образца битуминозного угля. Приводятся описания используемых реактивов и методов их очистки, подробно описывается эксперимент и методики приборных исследований.

В главах 4 - 7 рассматриваются результаты собственных исследований.

Глава 4 посвящена изучению структурных преобразований ОВУ в результате серии направленных химических модификаций. Здесь же представлены данные о влиянии модификаций на термическую стабильность ОВУ.

Глава 5 посвящена изучению реологических свойств образцов нативного и модифицированного битуминозного угля и его реакционной способности в процессах термоструктурирования.

В главе 6 представлены данные о влиянии модификаций на парамагнитные свойства ОВУ.

В главе 7 показана взаимосвязь парамагнетизма органического вещества битуминозного угля с его надмолекулярной организацией.

### Апробация работы.

Основные результаты работы обсуждались на Объединенном международном семинаре советско - польско - французского сотрудничества по проблемам углехимии "Caracterisation physico-chimique du charbon procedes de conversion et valorisation des produits lourds" (Закопане, Польша, 1991), Всесоюзной конференции "Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводородного сырья" (Харьков, 1991 г.), V Всесоюзной конференции по химии азотсодержащих гетероциклических соединений (Черноголовка, 1991 г.), 2-й и 3-й Всесоюзных научно-практических конференциях молодых ученых-химиков (Донецк, 1990, 1991 гг.).

### Публикации.

Основное содержание диссертации опубликовано в четырех статьях и тезисах шести докладов на конференциях и симпозиумах.

### На защиту диссертационной работы выносятся следующие основные положения:

1. Парамагнитные свойства органического вещества битуминозного угля существенно зависят от его надмолекулярной организации.

2. Процесс деструкции ковалентных связей в ходе восстановления органического вещества битуминозного угля анион-радикалами нафталина и парами металлического калия приводит преимущественно не к фрагментированию, но снижению жесткости его молекул.

3. Алкилирование органического вещества битуминозного угля снижает его температуру текучести. Замена подвижных протонов кислородсодержащих функциональных групп на ионы калия и алкилирование ОВУ, как по О-, так и по С-атомам, приводят к снижению его реакционной способности в процессах термоструктурирования.

4. Реакции восстановительных модификаций позволяют изменять некоторые особенности структуры ОВУ (уровень ММВ), изучать их взаимосвязь с поведением ОВУ в процессах переработки (в частности, в процессе пиролиза) и варьировать реакционную способность ОВУ в процессах термоструктурирования.

5. Эффективность этилирования органического вещества битуминозного угля, восстановленного в системе К-Np-TiF<sub>4</sub>, выше, чем восстановленного через уголь-калиевый аддукт, в то время как при окислении молекулярным кислородом наблюдается обратная зависимость; при этом в системе К-Np-TiF<sub>4</sub> происходит частичное гидрирование ароматических структур, а окислению молекулярным кислородом подвергается, в основном, алифатическая часть молекул ОВУ.

## 2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

### 2.1. Влияние восстановительных модификаций на структурные характеристики органического вещества битуминозного угля.

Исходный битуминозный уголь был подвергнут ряду направленных химических модификаций в соответствии со схемой (рис. 1). Подобранный ряд образцов позволяет моделировать следующие функции:

- Et(NpK) и Et(K) - ослабление ММВ за счет стерических затруднений, создаваемых этильными радикалами;
- Oх(NpK) и Oх(K) - усиление ММВ за счет введения в ОВУ кислородсодержащих функциональных групп;
- Oх(NpK)Bu и Oх(K)Bu - ослабление ММВ от достигнутого при окислении уровня за счет стерических затруднений, создаваемых бутильными радикалами.

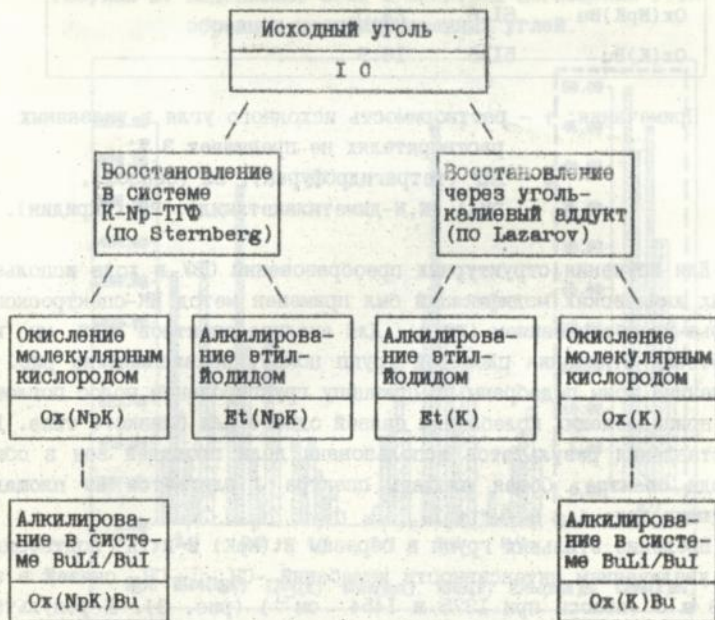


Рисунок 1. Схема химических модификаций битуминозного угля.

Важный результат модификаций - значительное увеличение растворимости продуктов реакций в органических растворителях (табл. I). С точки зрения повышения растворимости угля, методика Sternberg является более эффективной, чем методика Lazarov.

Таблица I. Растворимость продуктов химических модификаций битуминозного угля в органических растворителях<sup>†</sup> (% растворения ОБУ).

Образец	Растворитель <sup>‡</sup>			
	THF	Bz	DMAA	Py
Et(NpK)	89.5	83.3	84.3	
Et(K)	65.6	63.6	70.2	
Ox(NpK)			92.6	41.1
Ox(K)			29.4	27.6
Ox(NpK)Bu	61.6	24.0		
Ox(K)Bu	51.5	16.9		

Примечания: † - растворимость исходного угля в указанных растворителях не превышает 3 %;

‡ - THF (тетрагидрофуран), Bz (бензол),  
DMAA (N,N-диметилацетамид), Py (пиридин).

Для изучения структурных преобразований ОБУ в ходе использованных химических модификаций был применен метод ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR). Для анализа спектров FTIR мы использовали отношения площадей групп полос, показанных на рис. 2. Выделенные зоны подобраны по принципу группирования полос поглощения, принадлежащих колебаниям связей одного или близкого типа. Для сопоставления результатов использованы доли площадей зон в общей площади спектра. Общая площадь спектра J складывается из площадей следующих зон: A + B + F + I.

Введение этильных групп в образцы Et(NpK) и Et(K) подтверждается увеличением интенсивности колебаний  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$  связей в зонах B и G (полосы при 1375 и 1454  $\text{cm}^{-1}$ ) (рис. 3). В результате окисления (образцы Ox(NpK) и Ox(K)) увеличивается поглощение в зонах C и H (рис. 3). Бутилирование окисленных углей (образцы

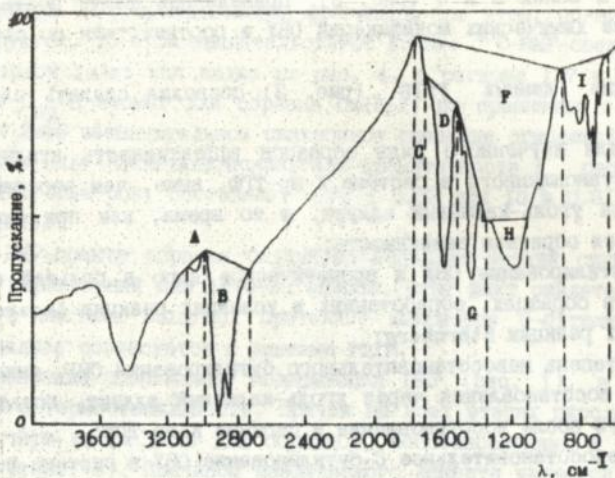


Рисунок 2. Выделяемые зоны в спектрах поглощения FTIR образцов модифицированных углей.

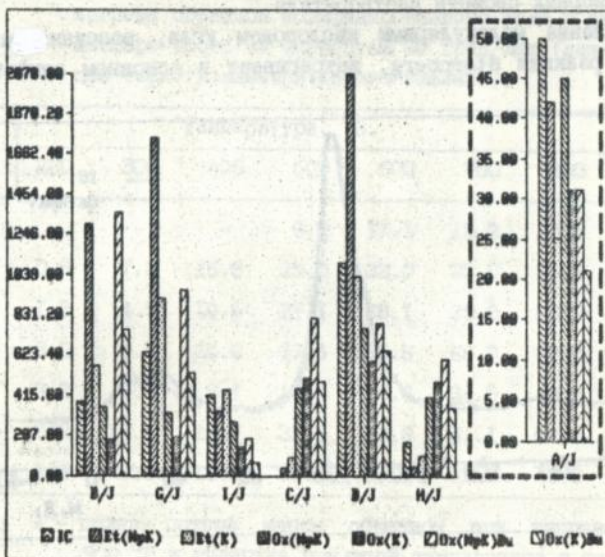


Рисунок 3. Уровень поглощения ( $\times 10^4$ ) в зонах спектров FTIR образцов модифицированного угля.

Ок(NpK)Bu и Ок(K)Bu сопровождается увеличением интенсивности поглощения в зонах В и G (рис. 3). Приведенные факты подтверждают протекание химических модификаций ОВУ в соответствии со схемой на рис. 1.

Анализ данных FTIR (рис. 3) позволил сделать следующие выводы:

1. для изученного ряда образцов эффективность этилирования ОВУ, восстановленного в системе К-Np-ТТФ, выше, чем восстановленного через уголь-калиевый аддукт, в то время, как при окислении наблюдается обратная зависимость;

2. этилирование ОВУ в ароматическое ядро в большей степени выражено в образцах, обработанных в условиях реакции Lazarov, чем в условиях реакции Sternberg;

3. степень невосстановительного бутилирования ОВУ, окисленного после восстановления через уголь-калиевый аддукт, больше, чем окисленного после восстановления в системе К-Np-ТТФ;

4. невосстановительное С-бутилирование ОВУ в системе BuLi/BuI сопровождается О-бутилированием;

5. процесс восстановления ОВУ в системе К-Np-ТТФ сопровождается частичным гидрированием анион-радикальных центров за счет протонодонорных свойств растворителя.

Окисление молекулярным кислородом угля, восстановленного в условиях реакции Sternberg, затрагивает в основном алифатическую

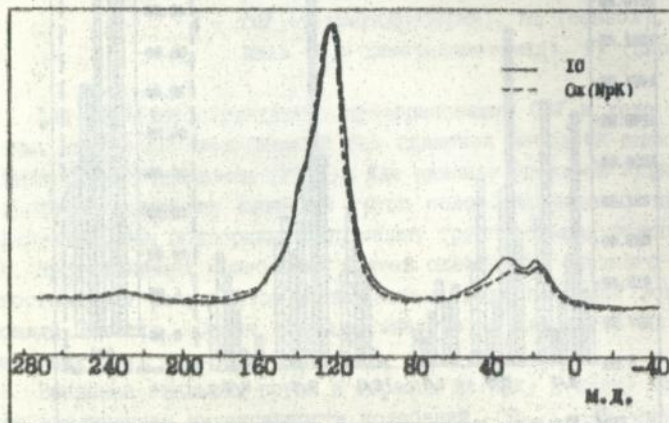


Рисунок 4. Суперпозиция  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектров в твердом теле (CP/MAS) образцов 10 и Ок(NpK).

часть молекул ОВУ, ароматические фрагменты при этом, по-видимому, регенерируются. Об этом свидетельствуют данные  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии в твердом теле: как видно из рис. 4, в регионе 127 м.д., где поглощают  $\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$  атомы, для образца Ох(НрК) по сравнению с ІС наблюдается лишь незначительное синхронное смещение отгибавшей сигнала в слабое поле (величина показателя ароматичности  $f_{\text{а}}$ , рассчитанная из этих спектров, составляет  $0.78 \pm 0.02$  для ІС и  $0.81 \pm 0.02$  для Ох(НрК)).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектр образца Ох(НрК)Ву содержит четкий сигнал при 67 м.д., характерный для  $\Delta\text{g-O-Vu}$  эфиров. Этот факт свидетельствует, что в системе ВуLi/ВуI протекает некоторое О-бутилизирование ОВУ. Последнее согласуется с данными FTIR.

Примененные химические модификации ОВУ (рис. 1), в целом, снижают его термостабильность, причем на всех этапах пиролиза величина потери массы ниже для образцов, восстановленных в системе К-Нр-ТТФ (табл. 2). Причиной наблюдаемого эффекта является дополнительное гидрирование ОВУ за счет протонов растворителя. При этом

**Таблица 2.** Суммарная потеря массы (в % от исходной) при нагреве образцов модифицированного угля в атмосфере азота со скоростью 20 град/мин (данные термогравиметрического анализа).

Образец	Температура, °С.							ППМ*
	200	300	400	500	600	700	800	
І О †	-	-	-	6.0	17.1	19.2	19.3	19.6
Et(НрК)	0.8	7.3	16.8	29.0	33.0	35.0	36.8	36.5
Et(К)	1.3	4.9	10.5	21.1	26.1	29.0	30.9	33.9
Ох(НрК)	3.0	8.4	22.0	39.5	55.8	68.3	80.0	91.4
Ох(К)	3.2	5.2	9.1	16.2	26.6	34.5	40.2	45.9
Ох(НрК)Ву	2.8	12.5	23.7	33.0	42.6	51.1	57.6	63.7
Ох(К)Ву	1.8	9.9	19.2	27.9	33.5	37.2	41.6	44.8

Примечания: \* - полная потеря массы образцом при нагреве до 900 °С и выдержке при этой температуре в течение 1.5 мин.;

† - знак "-" показывает, что заметной потери массы при данной температуре не наблюдается.

сочетание в структуре ОВУ кислородсодержащих функциональных групп с гидроароматическими структурами способствует увеличению полной потери массы (ППМ) в процессе пиролиза. В то же время, введение алкильных групп приводит к снижению ППМ. Поскольку известно, что с изменением скорости нагрева изменяется характер пиролиза, то следует считать, что настоящая закономерность характерна для скорости нагрева, близкой к 20 °С в минуту.

## 2.2. Реологические свойства угля и продуктов его химических модификаций.

С целью получения информации о проявлении ММВ и деструктурирующем эффекте стадии восстановления с помощью термомеханического анализа (ТМА) изучены реологические свойства модифицированных образцов угля. Основные показатели ТМА, — энергия активации вязкого течения ( $U$ , возрастает при увеличении жесткости молекул и зависит от энергии их когезии, но не зависит от молекулярной массы) и температура текучести ( $T_f$ , возрастает при увеличении жесткости молекул, энергии когезии и молекулярной массы) — связаны с характеристиками надмолекулярной структуры.

ТМА показал, что выбранный для изучения уголь марки Ж, не имеет развитой трехмерной сетчатой структуры, образованной ковалентными связями. Его переход в пластическое состояние носит физический характер. Об этом свидетельствует тот факт, что прогрев угля в условиях ТМА до температуры несколько выше  $T_f$  (если есть сетка, образованная ковалентными связями, то она разрушается при достижении  $T_f$ ) и последующее охлаждение в инертной атмосфере не приводит к изменению характера термомеханической кривой (ТМК), которая полностью повторяется при повторном анализе образца.<sup>1</sup>

Общим для модифицированных углей является значительное снижение величины энергии активации вязкого течения (табл. 3). Уменьшение  $U$  при восстановительном алкилировании угля связано, прежде всего, с резким уменьшением когезии (ММВ) макромолекул ОВУ за счет стерических затруднений, создаваемых алкильными радикалами. В случае образца Вt(НрК) дополнительный вклад вносит, по-видимому, гидрирование ароматических структур ОВУ с соответствующим уменьшением эффективных размеров блоков ароматического полисопряжения и, как

---

<sup>1</sup> Аналогичный результат на других коксующихся углях ранее получен в ВУХИНе.

следствие, уменьшением дисперсионных взаимодействий между ними.

Помимо ММВ в уменьшение величины  $U$  может зносить свой вклад также снижение жесткости молекул за счет деструкции части ковалентных связей внутри молекул. Однако отделить этот эффект от одновременного влияния когезии угольных молекул не удается. Такая возможность представляется при анализе образцов с повышенным путем окисления количеством кислородсодержащих функциональных групп, где когезия угольных молекул увеличена за счет большего числа водородных связей.

Окисленные образцы (Ох(НрК) и Ох(К)) по сравнению с исходным углем характеризуются снижением величины  $U$  на

180 кДж/моль (табл. 3). В то же время, по данным Прокопьевой Т.Л. (1987 г.), окисление углей в атмосфере воздуха для сильноокисленных образцов дает прирост функциональных групп, сравнимый с примененными нами вариантами окисления и приводит к снижению  $U$  не более чем на 17 - 57 кДж/моль. Когезия может быть лишь увеличена в процессе окисления за счет образования межмолекулярных водородных связей. Следовательно, причину столь значительного снижения наблюдаемой  $U$  в нашем случае следует искать в уменьшении жесткости молекул вследствие деструкции части ковалентных "немостиковых" связей и значительном увеличении реакционной способности молекул ОВУ.

Увеличение реакционной способности по сравнению с уменьшением жесткости молекул играет второстепенную роль в снижении  $U$ . Об этом свидетельствуют результаты следующего эксперимента. Если в процессе выделения окисленного угля Ох(НрК) из реакционной массы заменить операцию промывки 2 %-ной соляной кислотой на промывку

Таблица 3. Параметры ТМК битуминозного угля и продуктов его модификации.

Образец	$U_{\text{актив}}$ кДж/моль	$T_f'$ °C	$E_{\text{ост}}$ %
И 0	198.0	312	1.0
Кт(НрК)	67.0	94	0
Кт(К)	25.6	74	0
	219.0	248	0
Ох(НрК)	19.1	84	45.9
Ох(НрК)К	58.0	[ 78 170	0
Ох(К)	17.3	72	53.4
Ох(НрК)Вц	32,6	86	0
Ох(К)Вц	58.9	94	0

10 %-ным раствором карбоната калия, то в выделяемом угле карбоксильные и гидроксильные группы будут находиться в виде солей - образец  $Ox(NpK)K$  (обработанный раствором соляной кислоты -  $Ox(NpK)$ ). ТМА показывает, что для солевой формы характерна потеря прежней реакционной способности. Остаточная деформация  $E_{ост}$  в этом случае отсутствует, а  $U$  приближается к значениям этилированного угля  $Et(NpK)$ . Именно этот факт указывает на то, что влияние энергии когезии на  $U$  для образцов  $Et(NpK)$  и  $Ox(NpK)K$  приблизительно одинаково и нивелировано в одном случае блокированием функциональных групп ионами калия, в другом - блокированием этильными радикалами вследствие реакции  $O$ -алкилирования, а также стерического воздействия этильных групп.

Наибольшее снижение величины  $U$ , характерное для образцов  $Ox(NpK)$  и  $Ox(K)$  (табл. 3), связано с совокупным эффектом уменьшения жесткости молекул и увеличения их реакционной способности в процессах термоструктурирования.

Реологические свойства продукта этилирования через уголь-калийевый аддукт существенно отличаются от свойств угля, этилированного после восстановления в системе  $K-Np-TTF$ . На его ТМК фиксируется два участка деформации: низко- и высокотемпературный. На этом основании можно полагать, что восстановительное этилирование в условиях реакции *Lazarov* является менее деструктивным, чем в условиях реакции *Sternberg*. С этой точки зрения, молекулы, ответственные за высокотемпературную деформацию претерпели наименьшие изменения в процессе алкилирования. С этим коррелируют данные по растворимости модифицированных образцов в органических растворителях (табл. I) и среднечисловой молекулярной массе  $M_n$  (по данным ПХ для тетрагидрофуранового экстракта из образца  $Et(Np)$   $M_n$  составляет 1390 Д, а для аналогичного экстракта из образца  $Et(K)$  - 1970 Д).

Отсутствие участка высокотемпературной деформации на ТМК образцов  $Ox(K)$  и  $Ox(K)Cu$  может служить указанием на дополнительную деструкцию ковалентных связей, протекающую во время окисления. Этому выводу соответствует значения  $M_n$  тетрагидрофурановых экстрактов из образцов  $Ox(NpK)Cu$  и  $Ox(K)Cu$  (750 и 830 Д, соответственно). Появление второй ступени деформации в случае образца  $Ox(NpK)K$  скорее всего связано с образованием мостиковых эфирных связей, увеличивающих жесткость части угольных молекул. Гидролиз этих связей кислотой устраняет высокотемпературную деформацию (образец  $Ox(NpK)$ ).

Наличие остаточной деформации ( $E_{\text{ост}}$ ) является свидетельством повышенной реакционной способности молекул ОВУ в реакциях термоструктурирования. Большая величина  $E_{\text{ост}}$  для образца Ох(К) согласуется с более высоким содержанием в его органическом веществе кислорода по сравнению с образцом Ох(НрК). Реакционная способность этих углей может быть понижена до нуля блокированием кислородсодержащих функциональных групп алкильными радикалами или ионами калия.

### 2.3. Влияние модификаций на парамагнитные свойства органического вещества битуминозного угля.

Спектры поглощения ЭПР исходного угля и продуктов его модификации (табл. 4) представляют собой суперпозицию двух перекрывающихся сигналов: широкого (Ш) и узкого (У). Сопоставление значений  $g$  - фактора, коэффициентов  $\alpha$  и  $\gamma$ , а также ширины Ш и У сигналов при различной величине подаваемой в резонатор СВЧ-мощности показывает, что парамагнитные центры (ПМЦ), ответственные за Ш и У сигналы (ПМЦ(Ш) и ПМЦ(У), соответственно) в модифицированных образцах имеют ту же природу, что и в исходном угле. Т.е., настоящие модификации (рис. 1) не изменили природу исходных ПМЦ и не привели к возникновению качественно новых.

Низкие значения  $g$  - фактора, близкие к  $g$  - фактору свободного электрона (2.0023), характер релаксационного уширения сигналов при СВЧ-насыщении, ширина У и Ш сигналов указывают на близость рассматриваемых ПМЦ к ПМЦ полимеров с системой полисопряжения (ПСС). Такие ПСС могут быть "плоскостными" (например, полинафталин) либо "линейными" (например, полиацетилен). Близость величин  $\Delta H_{\text{р-р}}$  и  $K$  Ш-сигнала к величинам аналогичных параметров спектров ПСС "плоскостного" типа свидетельствует, что ПМЦ(Ш) образованы структурами с "плоскостным" характером сопряжения.

Узкие сигналы ПМЦ(У), с трудом насыщаемые СВЧ-мощностью, свидетельствуют о более высокой степени делокализации неспаренных электронов в этих центрах по сравнению с ПМЦ(Ш). По-видимому, ПМЦ(У) обусловлены "объемным" сопряжением, характеризующимся переносом электронов между ароматическими плоскостями определенным образом упакованных "плоскостных" полисопряженных структур ОВУ.

Основная причина уменьшения концентрации ПМЦ при алкилировании - введение объемных алкильных радикалов, затрудняющих ММВ. Об этом свидетельствует тот факт, что С - алкилирование в системе

Вул/Вул образцов окисленного угля приводит к существенному уменьшению концентрации ПМЦ (табл. 4). Такое алкилирование является невосстановительным, т.е. ненарушающим участки сопряжения. Однако его влияние на концентрацию ПМЦ аналогично восстановительному алкилированию. Т.о., межмолекулярные связи являются условием, позволяющим полисопряженным участкам молекул ОВУ проявлять парамагнитные свойства.

В ходе восстановительного алкилирования в системе К-Нр-ТТФ активированные ароматические структуры ОВУ превращаются в гидроароматические за счет присоединения либо протона от ТТФ, либо алкильного радикала. Таким образом, количество ароматических структур, способных к "плоскостному" сопряжению, снижается. Следовательно, это может быть дополнительной причиной уменьшения концентрации ПМЦ в ОВУ.

Из изученных методов химических модификаций наименее влияющим на концентрацию ПМЦ оказалось окисление молекулярным кислородом предварительно восстановленного ОВУ (несмотря на существенное увеличение растворимости в органических растворителях, как видно из табл. I). В то же время, для образца Ох(НрК) методом СР/МАН  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии и FTIR показано, что при окислении анионрадикалов и дианионов ароматических фрагментов молекул ОВУ проис-

Таблица 4. Параметры спектров ЭПР продуктов модификации битуминозного угля. ( $\lambda = 3.2 \text{ см}$ ,  $f_m = 1 \text{ МГц}$ )

Образец	g-фактор	Параметры III-сигнала			
		$\Delta H_{p-p}$ $\times 10^{-4} \text{ Тл}$ (0.5 мВТ)	$\Delta H_{p-p}$ $\times 10^{-4} \text{ Тл}$ (50 мВТ)	$K^*$	C(III) $\times 10^{17}$ спин/г ОВУ
I O	2.0026	5.4	6.4	3.6	222
Et(НрК)	2.0028	5.7	5.0	10.9	48
Et(К)	2.0028	5.5	7.4	5.1	108
Ох(НрК)	2.0029	5.1	8.4	3.2	187
Ох(К)	2.0028	4.8	6.1	4.0	256
Ох(НрК)Вул	2.0028	4.1	4.8	4.7	61
Ох(К)Вул	2.0028	4.3	7.4	2.8	97

Образец	Параметры У-сигнала				$\alpha^\dagger$	$\gamma^\ddagger$
	$\Delta H_{P-P}$ $\times 10^{-4}$ Тл (0.5 мВт)	$\Delta H_{P-P}$ $\times 10^{-4}$ Тл (50 мВт)	$k^*$	$S(Y)$ $\times 10^{17}$ СПИИ/Г ОВУ		
IC	0.9	1.1	8.0	13	0.17	2.07
Et(NpK)	1.0	1.0	8.9	11	0.18	7.69
Et(K)	0.7	1.1	11.0	5	0.13	2.96
Ox(NpK)	1.0	1.0	8.5	14	0.20	1.93
Ox(K)	0.8	1.1	8.7	12	0.17	1.75
Ox(NpK)Bu	0.9	1.0	7.7	7	0.21	2.72
Ox(K)Bu	0.8	1.1	9.0	7	0.19	2.10

ПРИМЕЧАНИЯ: \* -  $k = A/A_0$ , где  $A$  - амплитуда сигнала при  $P = 50$  мВт,  $A_0$  - амплитуда сигнала при  $P = 0.5$  мВт.

† -  $\alpha = \Delta H(Y)/\Delta H(W)$  при  $P = 0.5$  мВт.

‡ -  $\gamma = A(Y)/A(W)$  при  $P = 0.5$  мВт, где  
 $A(Y)$  - амплитуда узкого сигнала,  
 $A(W)$  - амплитуда широкого сигнала.

ходит их регенерация. Поэтому, в отличие от восстановительного алкилирования, при окислении не наблюдается существенного снижения концентрации ПМЦ за счет уменьшения ароматичности. Нет в этом случае и стерических препятствий для реализации ММВ. Главной причиной сохранения концентрации ПМЦ на прежнем уровне после окисления кислородом активированного ОВУ является, по-видимому, образование слабых межмолекулярных водородных связей. Действуя кооперативно, эти связи обеспечивают сохранение порядка упаковки угольных молекул, что позволяет неспаренным электронам находиться в прежних зонах делокализации. Растворение ОВУ в органических растворителях приводит к подавлению в экстракте ПМЦ(Y) и уменьшению концентрации ПМЦ(W).

Изучение зависимостей формы и амплитуд колоколообразного сигнала дисперсии ЭПР от скорости прохождения для образцов IC, Et(NpK), Ox(NpK) показало, что в результате восстановительных мо-

АНБ Ин. В. Стефанни  
АН УРСР

дификаций в условиях реакции Sternberg возрастает степень полидисперсности (структурно-конфигурационной неоднородности) парамагнитных структур органического вещества угля.

Обобщение данных по влиянию химических модификаций ОВУ на концентрацию ПМЦ показывает, что уровень парамагнетизма ОВУ существенно зависит от характера межмолекулярных взаимодействий. Последние, в свою очередь, определяют надмолекулярную организацию ОВУ. Следовательно, информация о природе ПМЦ(Ш) и ПМЦ(У) ОВУ следует искать во взаимосвязи свойств полисопряженных молекул "плоскостного" типа с их надмолекулярной структурой.

#### 2.4. Взаимосвязь парамагнетизма органического вещества битуминозного угля с его надмолекулярной организацией.

Парамагнитные свойства органического вещества битуминозного угля существенно зависят от его надмолекулярной организации. Это утверждение основано на следующем:

□ С целью изучения роли надмолекулярной организации ОВУ в возникновении ПМЦ образцы IG, O<sub>x</sub>(NpK) и O<sub>x</sub>(K) были модифицированы гидроксидами непарамагнитных металлов (Ca, Ba, Na, K) и аммония.

Оказалось, что импрегнирование битуминозного угля гидроксидами непарамагнитных металлов не изменяет природу ПМЦ (судя по неизменности основных параметров спектров ЭПР), но приводит к увеличению концентрации парамагнитных центров в ОВУ (рис. 5). Аналогичная

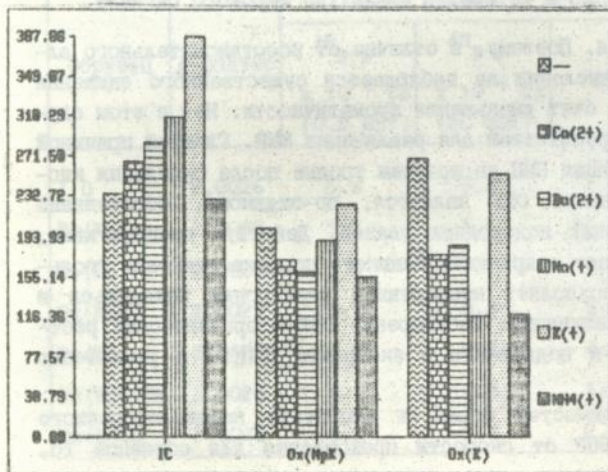


Рисунок 5. Общая концентрация ПМЦ ( $\times 10^{-17}$  спин/г) в органическом веществе исходного и окисленных углей до и после обработки гидроксидами непарамагнитных металлов и аммония.

обработка образцов окисленного угля вызывает снижение общей концентрации ПМЦ ( $S(\text{ПМЦ})$ ) в ОВУ, причем степень этого снижения выше для более окисленного образца Ох(К) (рис. 5). Это свидетельствует о принципиальной роли надмолекулярной организации ОВУ в образовании ПМЦ.

[2] С целью изучения влияния солюбилизации ОВУ на его парамагнитные свойства ряд модифицированных углей ( $\text{Et}(\text{NpK})$ ,  $\text{Et}(\text{K})$ ,  $\text{Ox}(\text{NpK})$ ,  $\text{Ox}(\text{K})$ ,  $\text{Ox}(\text{NpK})\text{Bu}$  и  $\text{Ox}(\text{K})\text{Bu}$ ) экстрагировали органическими растворителями. Существенно отметить, что экстракция и последующее выделение растворимой части и твердого нерастворившегося остатка проводились при комнатной температуре. Выход растворимых продуктов представлен в табл. I. Сухие экстракты и нерастворившиеся остатки исследовали методом нелинейной ЭПР-спектроскопии при вакуумировании образцов. Оказалось, что если учесть распределение ОВУ в результате экстракции между экстрактом и нерастворившимся остатком, то сумма  $S(\text{ПМЦ})$  в экстракте и в остатке всегда существенно меньше, чем в неэкстрагированном образце угля. Эта неаддитивность наиболее ярко выражена для образца  $\text{Et}(\text{K})$ , экстрагированного бензолом (56 % от ожидаемой  $S(\text{ПМЦ})$ ), и образца  $\text{Ox}(\text{NpK})$ , экстрагированного  $N,N$ -диметилацетамидом (50 % от ожидаемой  $S(\text{ПМЦ})$ ). Таким образом, часть ПМЦ гибнет в результате экстракции, несмотря на мягкие условия выделения продуктов. По-видимому, причина этого явления состоит в преобразовании надмолекулярной организации ОВУ в результате экстракции, что неизбежно приводит к изменению  $S(\text{ПМЦ})$ .

[3] С целью изучения природы парамагнетизма исследуемого угля образцы  $\text{Et}(\text{NpK})$  и  $\text{Et}(\text{K})$  последовательно экстрагировали гексаном,  $N,N$ -диметилацетамидом и бензолом при 298 К. Из экстрактов удалили растворитель и из остатков приготовили растворы в ТГФ с равной концентрацией (20 мг/мл). Часть полученных ТГФ-растворов смешивали попарно в соотношении 1:1 по объему. Все индивидуальные растворы и их попарные смеси упаривали в открытых сосудах при 298 К до испарения растворителя. Образцы индивидуальных экстрактов и их попарных смесей исследовали методом нелинейной ЭПР-спектроскопии на воздухе при атмосферном давлении. Спектры поглощения ЭПР исследуемых образцов представлены одним сигналом с  $\Delta H$  от 4.5 до  $5.7 \times 10^{-4}$  Тл.

Из рис. 6 следует, что  $S(\text{ПМЦ})$  в попарных смесях экстрактов всегда существенно ниже, чем рассчитанная по принципу аддитивности.

$N,N$ -диметилацетамидная (ДМАА) фракция является наиболее представительной (61.1 % ОВУ для образца  $\text{Et}(\text{NpK})$  и 60.7 % ОВУ для образца  $\text{Et}(\text{K})$ ) и характеризуется труднонасыщаемыми СВЧ - мощностью

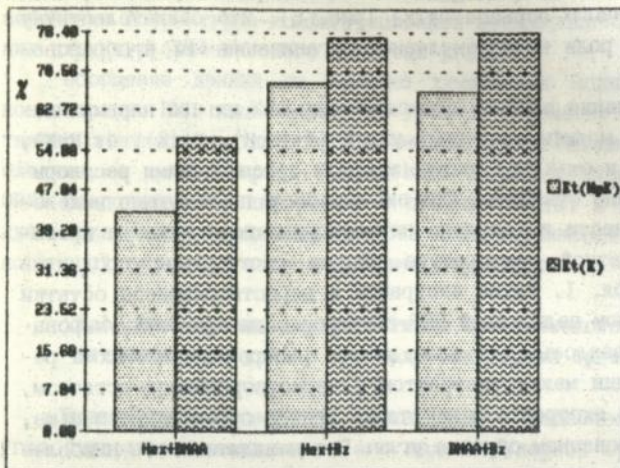


Рисунок 6.  
Уровень С(ПМЦ) в попарных смесях экстрактов из образцов Et(NpK) и Et(K) (в % от ожидаемой С(ПМЦ) при аддитивном смешивании в соотношении 1 : 1). Hex - гексановый экстракт, DMAA - N,N-диметилацетамидный экстракт, Bz - бензольный экстракт.

ПМЦ (для Et(NpK)  $k = 9.6$ , а для Et(K)  $k = 7.3$ ), дающими в спектре поглощения ЭПР неоднородно уширенную линию с  $\Delta H = 4.9 - 5.0 \times 10^{-4}$  Тл. Такие значения  $k$  типичны для труднасыщаемых структур, ответственных за узкий сигнал в спектре каменного угля<sup>2</sup>. Сигнал самого угля насыщается значительно сильнее ( $k = 4$ ). Гексановая (Hex) и бензольная (Bz) фракции характеризуются небольшими значениями  $k$  ( $k = 2 - 3$ ), соответствующими легконасыщаемым структурам. В смесях же DMAA фракции с Hex и Bz фракциями при сравнении с исходными компонентами наблюдается некоторое сужение сигнала ЭПР и существенное повышение степени его насыщения СВЧ - мощностью (уменьшение коэффициента  $k$ ). В случае смеси (Hex + Bz) отклонения от аддитивности существенно ниже.

Наиболее полно соответствует этим экспериментальным данным модель ОВУ, в соответствие с которой ПМЦ, ответственные за широкий сигнал, построены на основе полисопряженных ароматических структур, образующих ассоциаты с зонами упорядоченной плоско - парал-

<sup>2</sup> Возможное влияние ионов парамагнитного и ферромагнитного железа на величину  $k$  исключают исследования ЭПР при развертке поля 0.4 Тл, указывающие на отсутствие широкого сигнала, характерного для этих ионов.

лельной упаковки ароматических колец. При этом в случае ДМАА фракции (по данным ИК-спектроскопии она имеет наиболее высокий коэффициент ароматичности) за счет ММВ отдельные ламели ассоциата настолько сближаются, что становится возможным перенос неспаренного электрона между компланарными ароматическими плоскостями. Т.е., можно считать, что по существу мы имеем дело с "квазиобъемным" поллиспряжением, что и проявляется в наибольшей интенсивности сигнала и практическом отсутствии его насыщения СВЧ - мощностью. В то же время, вакуумирование образца ДМАА не приводит к появлению узкого сигнала ( $\Delta H \sim 1 \times 10^{-4}$  Тл), который мог бы повлиять на насыщение исследованного сигнала. Снятие насыщения может быть обусловлено появлением электронов проводимости, не дающих регистрируемого спектра ЭПР.

Опираясь на эту модель, легко объяснить неаддитивность С(ПМЦ) при смешивании индивидуальных фракций и эффекты СВЧ - насыщения при смешивании ДМАА фракции с Нех либо Вз фракциями. В последнем случае молекулы ОБУ, входящие в Нех и Вз фракции, внедряются между ароматическими плоскостями, тем самым значительно затрудняя межплоскостные дисперсионные взаимодействия. Это приводит к падению общей концентрации ПМЦ и облегчает насыщение сигнала ЭПР СВЧ - мощностью.

[4] С целью изучения взаимосвязи между условиями формирования преципитата ОБУ из раствора и его парамагнитными свойствами из окисленных углей (Ох(НрК) и Ох(К)) выделяли растворимую в N,N-диметилацетамиде часть и получали преципитаты ОБУ различными способами:

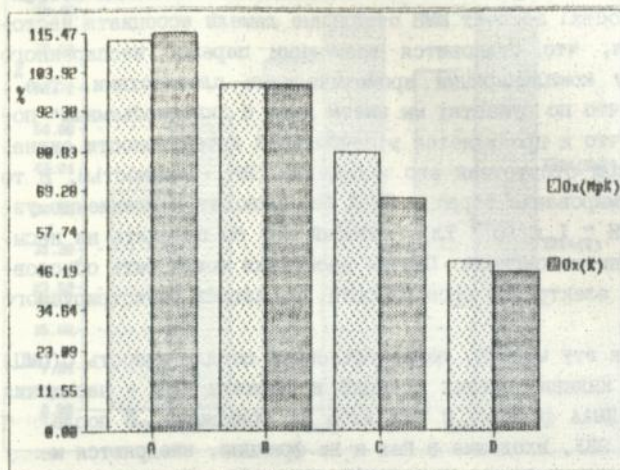
А. 25 мл ДМАА-ного раствора ОБУ быстро (1 - 2 с) вливали в шестикратный избыток 0.5 М раствора соляной кислоты;

В. к 25 мл ДМАА-ного раствора ОБУ медленно (1 час) добавляли 150 мл осадителя - 0.5 М раствор соляной кислоты;

С. то же, что и в варианте В, но раствор осадителя дополнительно содержал мочевины в концентрации 10 М;

Д. то же, что и в варианте В, но раствор осадителя дополнительно содержал 0.5 % поверхностно-активного вещества TWEEN 60.

ЭПР-спектроскопические исследования выделенных преципитатов ОБУ показали, что уровень С(ПМЦ) существенно зависит от условий образования твердой фазы из раствора (рис. 7). При этом важным является факт более значительного падения С(ПМЦ) при введении в раствор осадителя детергента (образцы Д), по сравнению с мочевиной (образцы С). По-видимому, это свидетельствует о меньшем вкладе во-



**Рисунок 7.**  
Уровень С(ПМЦ) в преципитатах N,N-диметилацетамидных экстрактов из образцов Ох (NpK) и Ох (K) в зависимости от условий образования твердой Фазы. А, В, С, D-способы получения преципитата ОВУ (см. в тексте).

дородных связей в организацию ПМЦ по сравнению с гидрофобными взаимодействиями.

Обнаруженные эффекты позволяют считать, что парамагнитные свойства ОВУ существенно зависят от его надмолекулярной организации, в процесс формирования ПМЦ в ОВУ, вероятнее всего, является следствием совокупности ММВ.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

1. Предложен подход к изучению строения угля, основанный на моделировании его структурных особенностей. В основу моделирования положена химическая модификация ОВУ, позволяющая на базе единого нативного материала угля получить широкий спектр образцов, обладающих различными свойствами.

2. Синтезирован ряд образцов восстановительно модифицированного битуминозного угля, для которых показано, что они характеризуются повышенным либо пониженным уровнем ММВ и реакционной способности в процессах термоструктурирования.

3. Установлены следующие особенности реакций модификации ОВУ:

- эффективность восстановительного этилирования органического вещества битуминозного угля в системе К-Np-TiCl<sub>4</sub> выше, чем через уголь-калийный аддукт, в то время как при окислении молекулярных

кислородом наблюдается обратная зависимость;

- при восстановлении в системе К-№-ТГФ, в отличие от восстановления через уголь-калиевый аддукт, происходит частичное гидрирование ароматических структур;

- при окислении молекулярным кислородом полианиона угля, полученного в условиях реакции Sternberg, окислению подвергается в основном алифатическая часть молекул ОВУ;

- этилирование битуминозного угля в ароматическое ядро протекает в большей степени в условиях реакции Lazarov, чем в условиях реакции Sternberg.

4. Установлено, что невозстановительное С-бутилирование в системе  $BuLi/BuI$  ОВУ, окисленного после обработки в условиях реакции Sternberg, сопровождается О-бутилированием.

5. Показано, что восстановительные модификации битуминозного угля приводят к снижению его термостабильности на всех этапах пиролиза.

6. Установлено, что в процессе восстановления ОВУ анион-радикалами нафталина и парами металлического калия снижается жесткость его молекул за счет деструкции части ковалентных связей, в результате чего отдельные молекулярные фрагменты приобретают большую подвижность. При этом процесс, в основном, протекает внутримолекулярно и не приводит к образованию новых частиц.

7. Показано, что в результате окисления восстановленного ОВУ увеличивается его реакционная способность в процессах термоструктурирования. Она может быть снижена путем блокирования активных функциональных групп ионами калия или в результате алкилирования.

8. Установлено, что изученные модификации органического вещества битуминозного угля (восстановление в системе калий-нафталин-тетрагидрофуран или через уголь-калиевый аддукт с последующим алкилированием этилидом или окислением молекулярным кислородом) не изменяют природу ПМЦ ОВУ и не приводят к появлению новых.

9. Показана взаимосвязь между парамагнетизмом органического вещества каменного угля и его надмолекулярной организацией. Установлено, что парамагнетизм не есть свойство отдельных молекул ОВУ, но определяется совокупностью межмолекулярных взаимодействий.

10. Обнаружен эффект увеличения полидисперсности (структурно-конфигурационной неоднородности) парамагнитных структур органического вещества угля в результате восстановительных модификаций в системе К-№-ТГФ.

11. Показано, что ПМЦ(Ш) битуминозного угля построены на осно-

ве сопряженных ароматических систем и подобны ПМЦ ПСС "плоскостного" типа. Высказано предположение, что ПМЦ(У) определяются объемносопряженными структурами, характеризующимися переносом неспаренного электрона между ароматическими плоскостями.

**СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.**

1. Попов А.Ф., Носырев И.Е., Бессарабов В.И., Стригуцкий В.П., Прохоров С.Г. Ассоциативная природа парамагнетизма экстрактов из алкилированного каменного угля // Докл. АН Украины. - 1992. - № 6. - С. 127 - 130.

2. Попов А.Ф., Стригуцкий В.П., Бессарабов В.И., Носырев И.Е., Стефанова М.Д., Прохоров С.Г., Цвирко Л.В. Некоторые результаты изучения продуктов восстановительной модификации каменного угля методом дисперсии ЭПР / ИнФОР АН Украины. - Донецк, 1991. - 16 с. - Деп. в ВИНТИ 26.II.91, № 4422-В91.

3. Носырев И.Е., Бессарабов В.И., Прокопьева Т.Л., Попов А.Ф., Грубер Р., Фиксари Б., Перше П. Влияние химической модификации угля на его реологические свойства / ИнФОР АН Украины. - Донецк, 1991. - 13 с. - Деп. в ВИНТИ 26.II.91, № 4423-В91.

4. Попов А.Ф., Носырев И.Е., Стригуцкий В.П., Бессарабов В.И., Прохоров С.Г., Маринов С.П., Любченко Л.С. ЭПР-спектроскопия восстановительно модифицированного битуминозного угля / ИнФОР АН Украины. - Донецк, 1991. - 16 с. - Деп. в ВИНТИ 04.02.92, № 375-В92.

5. Бессарабов В.И., Прилуцкая В.В., Носырев И.Е., Самойленко Г.В. Взаимодействие гетероциклических соединений с углем в условиях реакции Штернберга // Тез. докл. 2-й Всесоюзной научно-практической конференции молодых ученых-химиков (Донецк, 28-31 мая 1990 г.). - Донецк: Б.и., 1990. - С. 32.

6. Bessarabov V.I., Nosyrev I.E., Stefanova M.D., Marinov S.P., Prokoreva T.L., Popov A.F. Reduction of coal organic matter by anion radicals of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkali metals // Seventh international conference of young scientists on organic and biological chemistry, Varna, Bulgaria, 1990. - Sofia: Publishing house of the Bulg. Acad. of Sci., 1990. - P. 182 - 184.

7. Попов А.Ф., Носырев И.Е., Бессарабов В.И. Окисление органической массы угля молекулярным кислородом в системе калий-нафталин-тетрагидрофуран // Тез. докл. Всесоюзной конференции "Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводород-

ного сырья" (Харьков; 17 - 20 сентября 1991 г.). - Харьков: Б.и., 1991. - С. 73 - 74.

8. Бессарабов В.И., Стригуцкий В.П., Носырев И.Е., Попов А.Ф., Прохоров С.Г., Прилуцкая В.В. Влияние восстановительных модификаций органической массы угля на параметры спектров поглощения ЭПР // Тез. докл. 3-й Всесоюзной научно-практической конференции молодых ученых-химиков (Донецк, 25 - 29 мая 1991 г.). - Донецк: Б.и., 1991. - С. 36.

9. Novyutsev I.E., Bessarabov V.I., Prokopieva T.L., Popov A.F., Gruber R., Fixari B., Le Percheo P. Influence de la modification chimique du carbon sur ses proprietes rheologiques // Объединенный международный семинар советско-польско-французского сотрудничества по проблемам углекимики "Caracterisation physico-chimique du charbon procedes de conversion et valorisation des produits lourds", Zakopane, Pologne, 23 - 25 septembre 1991. - Paris, Gliwice: PICS, PAN, 1991. - P. 35 - 43.

10. Бессарабов В.И., Носырев И.Е., Попов А.Ф., Самойленко Г.В., Стефанова М., Маринов С. Синтез азотсодержащих гетерилированных производных каменного угля // Тез. докл. V Всесоюзной конференции по химии азотсодержащих гетероциклических соединений (Черноголовка, 22 - 25 октября 1991 г.). - Черноголовка: Б.и., 1991. - Часть I. - С. III.



Подписано в печать 14.08.92.

Формат 60x84/16. Бумага писчая. Офсетная печать.

Усл.п.л. 1,0. Заказ 684. 100экз. Бесплатно.

Р-т ИАП АН Украины. 340048, г.Донецк, ул. Университетская, 77.



467357

Ab 25.765

**AB 25.765**

~~K~~