

IDENTIFIKACE KOMPLEXŮ HLINÍKU V UHLÍ METODOU NMR TUHÉ FÁZE

PAVEL STRAKA^a a ZDENĚK KLIKA^b

^a Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8, ^b VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, Ostrava – Poruba
straka@irms.cas.cz, zdenek.klika@vsb.cz

Došlo 20.1.05, přepracováno 16.8.05, přijato 30.8.05.

Klíčová slova: komplexy, Al, NMR, uhlí

Úvod

Uhlí je v současné době významnou energetickou a chemickou surovinou a jeho význam i nadále poroste s vyčerpáváním zásob ropy. Pro pokročilé chemické využití uhlí má velký význam co možná nejširší poznání jeho komplikované chemické struktury, která zahrnuje alicyklicko-aromatické polymery, heterocyklické struktury, nízkomolekulární organické látky (fenoly, alkany C10–C24, cyklopentany a cyklohexany, alkylbenzeny a alkylnaftaleny aj.), minerální složky (hlinitokřemičitany, oxidy, sulfidy, uhličitany, sírany, chloridy a fosforečnany) a komplexní sloučeniny.

Komplexní sloučeniny s organickými ligandy jsou nejméně prozkoumanými sloučeninami uhelné substance (organická hmota nebo část uhlí, hořlavina) a jejich znalost je velmi vágní. Přítomnost těchto látek v uhlí je spíše spekulativní a analytické důkazy chybí. Je uvažován výskyt blíže nespecifikovaných komplexů Al, Be, Cu, Ge, U a W, porfyrinů Mn, Ni a vanadu¹, ftalocyaninů Al, Co, Cu, Ga a trikarbonylových komplexů Fe, Mn a chromu².

Z řady kovových prvků obsažených v různých koncentracích v uhelné substance se v souvislosti s komplexními sloučeninami jeví významný hliník, jehož komplexotvornost vyplývá z elektronové konfigurace a sp^3 a sp^3d^2 hybridizace valenčních orbitalů, poskytující 4 a 6

σ -vazeb. Hliník náleží v uhelné hmotě k majoritním kovovým prvkům, vytváří v uhlí minerál mellit^{1,3}, obecně poskytuje řadu komplexů a organokovových sloučenin⁴, tvoří tetraedrické komplexy s alkoholovými, etherovými a ketonovými ligandy⁵ a fenolát hliníty.

Koncentrace hliníku v hnědém i černém uhlí bývá oproti jiným kovům dosti vysoká, 0,3–0,5 % hm. (cit.^{6,7}); hliník také jeví výraznou afinitu k organické hmotě uhlí, jak vyplývá z posledně uvedených prací. Pro identifikaci Al komplexů jsou významné magnetické vlastnosti jádra isotopu ²⁷Al, zejména jaderný spin, dosti vysoký gyromagnetický poměr a další parametry (tabulka I) a rovněž výlučné zastoupení jader ²⁷Al v přírodním hliníku^{8,9}. Z tabulky I vyplývá, že vhodnou metodou ke sledování komplexů hliníku v uhlí je nukleární magnetická rezonance isotopu ²⁷Al v tuhé fázi (²⁷Al MAS NMR) a měření chemických posunů v závislosti na chemickém okolí atomu Al. (Pro srovnání jsou v tabulce I uvedeny magnetické vlastnosti a zastoupení isotopu ¹³C v přírodním uhlíku.)

Cílem této práce je popsat metodu identifikace komplexů hliníku umožňující studium těchto komplexů v uhlí, kaustobiolitech, horninách a surovinách. Jmenovitě uhlí prošlo při svém vzniku a zrání procesy v laboratoři prakticky nerealizovatelnými a mohly v něm vzniknout komplexní sloučeniny dosud nepopsané.

Experimentální část

Princip metody

Organická hmota uhlí obsahující komplexy Al byla separována ze suchého uhlí dlouhodobým loužením 2-methoxyethanolem za laboratorní teploty¹⁰. Ze získaného výluhu bylo pak odstraněno rozpouštědlo a sušina podrobena elementární, rentgenfluorescenční a ²⁷Al MAS NMR analýze. Dále byly v sušině stanoveny fenolické skupiny OH pro jejich význam v uhelné substance^{11,12} a schopnost fenolů tvořit sloučeniny s Al.

Separace komplexů

Předpokládané organické komplexy hliníku byly separovány z uhlí tak, aby koncentrace Al v získaném tuhém

Tabulka I
Magnetické vlastnosti atomového jádra isotopu ²⁷Al a isotopu ¹³C

Isotop	Přirozený výskyt [%]	Spin	$10^4 \gamma$	Magnetický moment ^a	Kvadrupólový moment $\times 10^{28}$ [m ²]	Relativní citlivost ^b	Rezonanční frekvence ^c [MHz]
²⁷ Al	100	5/2	6971	3,639	0,149	12,9	26,0
¹³ C	1,11	1/2	6728	0,702	–	1,0	25,15

γ – gyromagnetický poměr [rad s⁻¹ T⁻¹], ^a násobek jaderného magnetonu μ_N ; ^b při stejném počtu jader ve stejném magnetickém poli; ^c v magnetickém poli o indukci 2,349 T

Tabulka II

Obsah popela a elementární analýza sušin výluhů z černého a hnědého uhlí

Vzorky	Obsah popela a elementární analýza [% hm.]					
	popel	C	H	N	S	O
Uhlí Dukla	0,5	82,4	7,0	1,1	0,6	8,4
Uhlí ČSA	1,2	80,0	7,9	0,9	2,6	7,4

organickém vzorku byla okolo 0,5 % hm. Pro organický charakter sledovaných Al komplexů byly tyto sloučeniny odděleny loužením v 2-methoxyethanolu. Toto činidlo bylo zvoleno na základě výsledků studie loužení¹⁰. Výluhy obsahovaly organické látky a organické komplexní sloučeniny Al, zbytky po loužení pak hlinitokřemičitany.

Ke sledování uvažovaných komplexů byly použity výluhy z černého uhlí z dolu Dukla (ostravsko-karvinský revír, česká část hornoslezské pánve, obsah popela 10,41 % hm. v suchém uhlí, obsah Al 0,45 % hm. v původním uhlí) a výluhy z hnědého uhlí z velkolomu Čs. armády (severočeský hnědouhelný revír, obsah popela 17,42 % hm. v suchém uhlí, obsah Al 0,51 % hm. v původním uhlí).

K loužení byl použit 2-methoxyethanol čistoty 99,3+% (Sigma Aldrich). Proschlá, jemně mletá uhlí byla loužena tak, že vždy 60–70 g vzorku bylo smíšeno se 140 až 150 cm³ 2-methoxyethanolu v uzavřené nádobce s fritou zatavenou v postranním tubusu a louženo za laboratorní teploty po dobu 20 měsíců za občasného míchání (většinou 1–2× denně). Po odfiltrování roztoku a šetrném odpaření 2-methoxyethanolu byly získané tuhé výluhy (sušiny) analyzovány.

Srovnávací sloučeniny

Pro interpretaci ²⁷Al MAS NMR spekter získaných sušin výluhů byla pořízena srovnávací spektra 4 sloučenin: chloridu Al-ftalocyaninu, chloridu Al-naftalocyaninu, fenolátu hlinitého a α-Al₂O₃. Dále bylo pořízeno srovnávací spektrum směsi hexafluoridového komplexu Al a chloridu Al-ftalocyaninu (vše Sigma Aldrich).

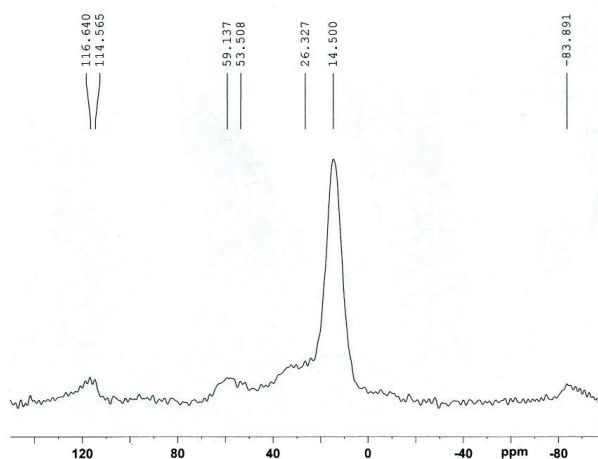
Přístroje a metody

K elementární analýze H, C, N, S a O sušin výluhů byl použit přístroj Flash 1112 EA (Thermo Finnigan, Rodano), k rentgenfluorescenčním analýzám hliníku a SiO₂ v uhlí i v sušinách výluhů pak přístroj XRF EDS Spectro X-Lab (SPECTRO Analytical Instruments, Kleve). Popel byl stanoven podle ČSN¹³. Sušiny výluhů byly dále analyzovány NMR spektrometrií tuhé fáze. ²⁷Al MAS NMR spektra byla pořízena na přístroji Bruker Avance 500 (Bruker, Rheinstetten). Jako NMR standard sloužil Al(NO₃)₃·6 H₂O, měření proběhla při rotační frekvenci vzorku 12 kHz. Fenolické skupiny OH v sušinách byly stanoveny acetylační metodou¹¹, vyzkoušenou pro daná uhlí¹².

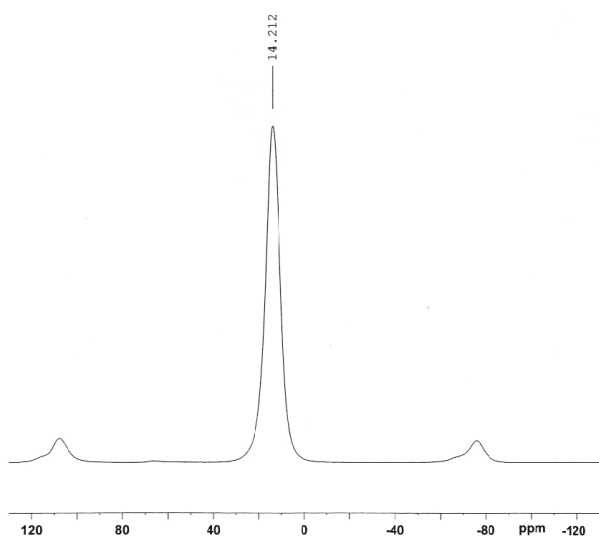
Výsledky a diskuse

Zvolená uhlí měla dobré předpoklady pro sledování komplexů hliníku, protože obsahovala dostatečná množství Al, jak bylo výše uvedeno. U černého uhlí z dolu Dukla byla novou metodou stanovení afinity prvku k organické a minerální části uhlí^{6,7} prokázána vysoká afinita Al k organické substanci (75,9 %). U hnědého uhlí z velkolomu ČSA byla tato afinita pouze 32 %, avšak pro známý vysoký obsah kyslíkatých a dusíkatých skupin v hnědých uhlích byla zkoumána možnost výskytu Al komplexů i v tomto případě. Pro identifikaci organických Al komplexů je významné, že sušiny výluhů měly vysoký obsah C a H, nízký obsah popela (tabulka II) a tím i SiO₂, obsahovaly 0,4 % hm. Al (tedy množství dostačující pro identifikaci metodou ²⁷Al MAS NMR uvedeným přístrojem) a vykázaly významné obsahy dusíku a kyslíku (tabulka II), což bylo důležité vzhledem k tomu, že organické komplexy Al obsahují vždy vazby Al–N nebo Al–O.

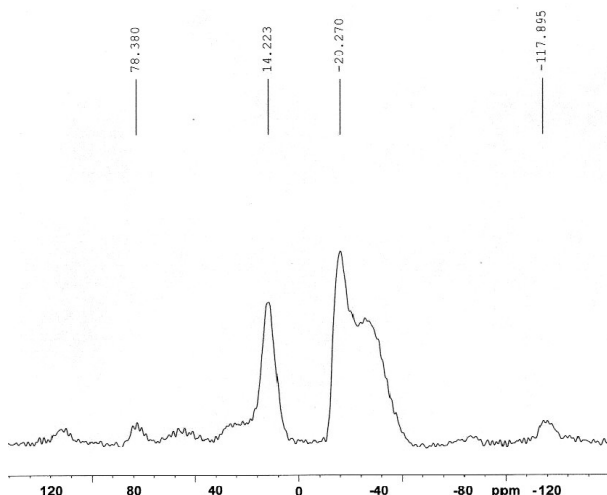
Sloučeniny hliníku se v uhlí vyskytují v tetraedrické a oktaedrické koordinaci jako součást anorganické/minerální části uhlí ve formě alumosilikátů a rovněž jsou zastoupeny v jeho organické části. Výskyt tetraedricky koordinovaných komplexů hliníku s alkoholovými, etherovými nebo ketonovými ligandy není v uhlí pravděpodobný vzhledem k jeho aromatickému charakteru. Jiné organické



Obr. 1. ²⁷Al MAS NMR spektrum sušiny výluhu z černého uhlí z dolu Dukla; pik při 14,5 ppm odpovídá Al hexakoordinovanému s kyslíkem



Obr. 2. ^{27}Al MAS NMR spektrum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; pík při 14,2 ppm odpovídá Al hexakoordinovanému s kyslíkem v oktaedrickém uspořádání



Obr. 3. ^{27}Al MAS NMR spektrum směsi Al-hexafenoxidového komplexu a chloridu Al-ftalocyaninu; pík při 14,2 ppm odpovídá Al hexakoordinovanému s kyslíkem

ligandy, zejména aromatického charakteru, však mohou v uhlí tvořit komplexy s atomem Al koordinovaným se 4 nebo 6 atomy kyslíku nebo se 4 atomy dusíku. Z uvedených možností výskytu komplexů hliníku v organické složce uhlí vyplývá, že lze uvažovat ftalocyaniny a – pro vysoký obsah fenolických struktur v uhlí^{12,14,15} – také fenoxidové komplexy ($\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_n^{3-n}$), tj. komplexy odvozené od fenolátu hlinitého ($\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3$): tetrafenoxidový ($\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4^-$) a hexafenoxidový ($\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_6^{3-}$).

K identifikaci předpokládaných komplexů byly proto

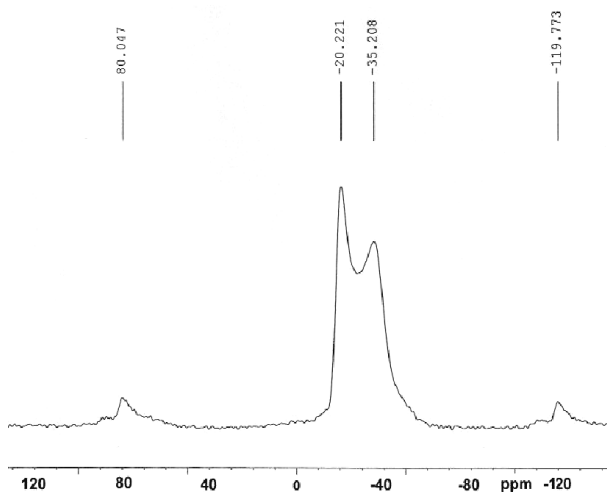
Tabulka III

Obsah fenolických OH skupin v sušině výluhů A, B, C z černého a hnědého uhlí

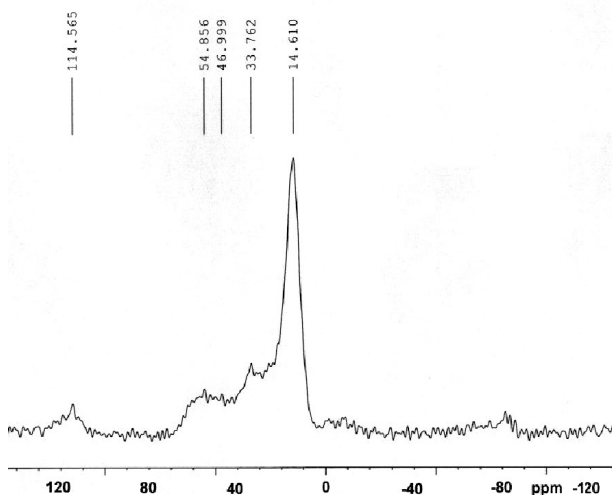
Vzorky	Obsah fenolických skupin OH [% hm.]		
	A	B	C
Uhlí Dukla	1,0	1,1	1,4
Uhlí ČSA	5,2	5,4	5,3

vybrány odpovídající srovnávací sloučeniny a jedna směs (viz výše). Jejich ^{27}Al MAS NMR spektra potvrdila vhodnost výběru.

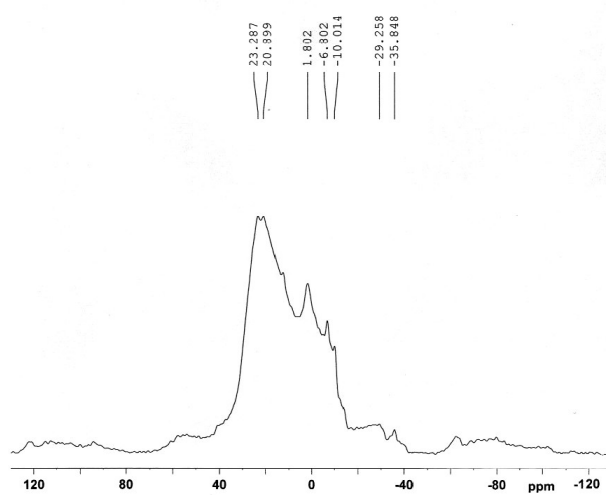
Ve ^{27}Al MAS NMR spektrech sušin výluhů z černého uhlí z dolu Dukla byla nalezena výrazná odezva (pík) při 13,5–14,8 ppm, často při 14,5 ppm (obr. 1), odpovídající symetrickému píku při 14,2 ppm nalezenému u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, který vytváří Al hexakoordinovaný s kyslíkem v oktaedrickém uspořádání⁵ (obr. 2), a píku 14,2 ppm u směsi hexafenoxidového komplexu Al a chloridu Al-ftalocyaninu (obr. 3). Pík na obr. 1 lze tedy připsat Al hexakoordinovanému s kyslíkem, což vyplývá i z uvedené schopnosti Al vytvářet organické komplexy s vazbou Al–O. U srovnávací směsi jde o Al hexakoordinovaný s fenolickým kyslíkem, protože jiný kyslík tato směs neobsahovala. Pík identifikovaný v sušině výluhu uhlí z dolu Dukla proto náležel Al hexakoordinovanému s fenolickým kyslíkem. Sušina výluhu měla jednoznačně organický charakter (tabulka II) a vysoký obsah fenolů, vyplývající ze stanoveného obsahu fenolických skupin OH (tabulka III). Přítomnost hexafenoxidového komplexu hliníku je velmi pravděpodobná také vzhledem k vysokému obsahu fenolických struktur v původním uhlí z dolu Dukla a jeho frakcích¹². Komplex má oktaedrické uspořádání organických



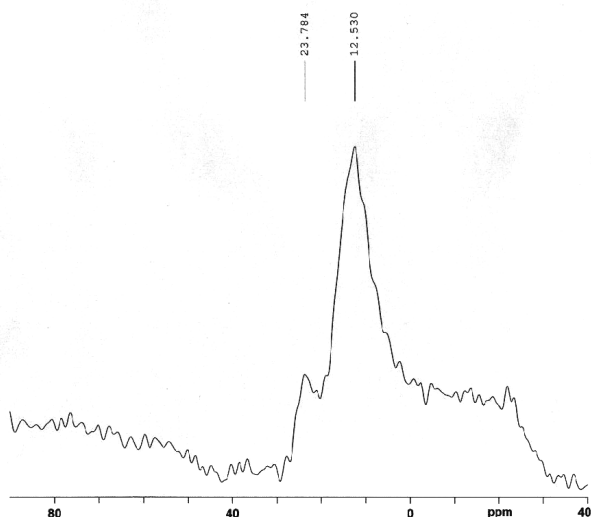
Obr. 4. ^{27}Al MAS NMR spektrum chloridu Al-ftalocyaninu; píky při –20,2 a –35,2 ppm náleží Al tetrakoordinovanému s pyrrolovým dusíkem a vazbě Al–Cl



Obr. 5. ^{27}Al MAS NMR spektrum sušiny výluhu z hnědého uhlí z velkolomu ČSA; pík při 14,6 ppm odpovídá Al hexakoordinovanému s kyslíkem



Obr. 7. ^{27}Al MAS NMR spektrum fenolátu hlinitého; dvojitý pík při 23,3/20,9 ppm odpovídá Al vázanému na 3 atomy kyslíku



Obr. 6. ^{27}Al MAS NMR spektrum chloridu Al-naftalocyaninu; pík při 12,5 ppm náleží Al tetrakoordinovanému s pyrrolovým dusíkem a vazbě Al–Cl

ligandů, což vyplývá z sp^3d^2 hybridizace valenčních orbitalů Al.

Srovnávací směs vykázala kromě píku při 14,2 ppm také píky při –20,3 a –35,2 ppm (obr. 3). Srovnání se spektrem chloridu Al-ftalocyaninu samotného (obr. 4) potvrdilo, že tyto píky náleží Al ve ftalocyaninovém komplexu. Je zřejmé, že tento ftalocyaninový komplex hliníku se v uhelné substanci nevyskytoval, o čemž svědčí evidentní odlišnost spektra sušiny výluhu z uhlí z dolu Dukla na obr. 1 a chloridu Al-ftalocyaninu na obr. 4.

Obdobné výsledky byly získány u sušiny výluhu z hnědého uhlí z velkolomu Čs. armády, kdy byl detego-

ván výrazný pík při 13,6–14,6 ppm (obr. 5) odpovídající opět píku při 14,2 ppm na obr. 2 a obr. 3 a svědčící o přítomnosti hexafenoxidového komplexu hliníku. Tě nasvědčuje i vysoký obsah fenolických OH skupin v sušinách výluhů uvažovaného uhlí (tabulka III).

Hexafenoxidový komplex hliníku je sloučenina v uhlí dosud nezjištěná.

Pík při 13,6–14,6 ppm může odpovídat také naftalocyaninovému komplexu hliníku, protože jeho pík při 12,5 ppm (obr. 6) je blízký píku nalezenému v sušinách výluhů. Pro přítomnost tohoto komplexu hovoří i relativně vysoká koncentrace chloru ve výluhu uhlí ČSA (485 ppm) a zjištěná velmi vysoká afinita chloru k organické hmotě sledovaného hnědého uhlí (96,8 %).

Je známo, že hliník vytváří fenolát hlinitý, jehož charakteristiky uvádí příručka⁹. Možnost jeho výskytu v uhlí byla proto rovněž sledována. Z porovnání uvedených ^{27}Al MAS NMR spekter sušiny výluhů černého i hnědého uhlí a spektra fenolátu hlinitého (obr. 7) vyplývá, že tato sloučenina se v uhelné substanci nevyskytovala. Hliník tedy v uhlí vytváří nikoli jednoduché, ale komplexní sloučeniny.

Závěr

V sušinách výluhů černého a hnědého uhlí získaných dlouhodobým loužením 2-methoxyethanolem za laboratorní teploty a následným šetrným odpařením činidla byl metodou ^{27}Al MAS NMR nalezen hexafenoxidový komplex hliníku, velmi pravděpodobně s oktaedrickým uspořádáním organických ligandů Al. Naproti tomu se předpokládaný ftalocyaninový komplex hliníku v uvažované uhelné složce nevyskytoval, avšak přítomnost naftalocyaninového komplexu hliníku není vyloučena.

Tato práce byla podporována Grantovou agenturou České republiky jako grantový projekt č. 105/02/0163 a Akademií věd ČR v rámci výzkumného záměru AVOZ30460519.

LITERATURA

1. Bouška V., Pešek J., Sýkorová I.: Acta Montana Ser. B 10(117), 53 (2000).
2. Straka P., Náhunková J.: Acta Geodyn. Geomater. 1, 245 (2004).
3. Bouška V., Pešek J.: Folia Musei Rerum Nat. Bohem. Occidentalis – Geol. 42, 3 (1999).
4. Shriver D. F., Atkins P. W.: *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, Oxford 1999.
5. Gažo J., v knize: *Všeobecná a anorganická chemia*. Str. 479. Alfa, Bratislava 1981.
6. Klika Z., Mrozek S., Kolomazník I.: Uhlí Rudy Geologický průzkum 6, 9 (1999).
7. Klika Z., Kolomazník I.: Fuel 79, 659 (2000).
8. Spasov S., Kamenov L., v knize: *Jaderná magnetická rezonance v organické chemii*. Str. 13. SNTL, Praha 1981.
9. Raghavan P., Holden N. E., Pyykkö P., v knize: *Handbook of Chemistry and Physics*. 74. vyd. (D. R. Lide, ed.), str. 9/156. CRC Press, Boca Raton 1993–1994.
10. Straka P., Klika Z.: *5th European Conference on Coal Research & Its Applications, Edinburgh, 6 – 8 Sept. 2004*, Book of Abstracts (Thompson A., ed.), Session 9 – Trace Elements, No. 5.
11. Bhaumik I. K., Murkherjee A. K., Murkherjee P. N., Kahiri A.: Fuel 41, 443 (1962).
12. Zubková H.: *Doktorská disertační práce*. VŠCHT v Praze, Praha 2003.
13. ČSN 44 1378: *Tuhá paliva – Stanovení obsahu popela* (leden 1981).
14. Buryan P., Macák J.: Chem. Listy 69, 457 (1975).
15. Buryan P., Macák J.: Chem. Listy 71, 829 (1977).

P. Straka^a and Z. Klika^b (^a *Institute of Rock Structure and Mechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, ^b *Faculty of Mining, Technical University, Ostrava*): **Identification of Aluminium Complexes in Coal by Solid State NMR Spectroscopy**

On the basis of solid-state NMR measurements organoaluminium complexes in coal substance are presented. Solid extracts obtained from the Ostrava-Karviná bituminous coal and from the North Bohemian brown coal were used. It was found that the significant chemical shift at 13.5–14.8 ppm corresponds to that obtained for the hexaphenolatoaluminium complex (14.2 ppm). This shift can be also ascribed to the Al-naphthalocyanine complex. Hence, organoaluminium compounds coordinated to six oxygens are present in coal substance.