

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ CHEMICAL TECHNOLOGY OF FUEL AND HIGH-ENERGY SUBSTANCES

Научная статья

УДК 547.024, 543.429.22.

DOI: 10.26730/1999-4125-2022-6-67-74

### АНАЛИЗ ФОРМЫ ЛИНИИ ЭПР-СПЕКТРОВ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ И КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

Исмагилов Зинфер Ришатович, Захаров Никита Сергеевич,  
Созинов Сергей Анатольевич

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН

для корреспонденции: 2metil4@gmail.com



#### Информация о статье

Поступила:

25 Ноября 2022 г.

Одобрена после

рецензирования:

16 декабря 2022 г.

Принята к публикации:

20 декабря 2022 г.

#### Ключевые слова:

каменноугольный пек,  $\alpha$ -фракция, электронный парамагнитный резонанс, анализ формы линии, EasySpin, каменноугольный пек радикалы

#### Аннотация.

В работе методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проведены исследования радикальной структуры в ряду: каменноугольная смола, каменноугольный пек,  $\alpha$ -фракция каменноугольного пек. Было показано, что в представленном ряду происходит увеличение концентрации парамагнитных центров, что связано с отщеплением (разрывы связей по гомолитическому механизму) атомов водорода и алифатических фрагментов от сопряженных ароматических систем в результате фракционирования. При этом значения ширины линии спектров ЭПР каменноугольной смолы и каменноугольного пек практически совпадают и существенно отличаются от значения ширины линии  $\alpha$ -фракции каменноугольного пек, что связано с существенной долей диполь-дипольных взаимодействий между радикалами в образце. Полученные экспериментальные спектры ЭПР моделировали с использованием программы симуляции ЭПР-спектров EasySpin в Matlab. Экспериментально полученные линии спектров удовлетворительно описываются в симуляторе при использовании функций Лоренца и Гаусса с несколькими спиновыми пакетами. Проведенные исследования показали, что в отличие от каменноугольной смолы в пек и  $\alpha$ -фракции присутствуют радикалы, связанные диполь-дипольным взаимодействием. При этом в каменноугольном пек основным типом таких связанных радикалов являются радикалы алифатической природы, а в его  $\alpha$ -фракции – ароматической. Также было показано, что  $\alpha$ -фракция каменноугольного пек содержит меньшее количество алифатических радикалов.

**Для цитирования:** Исмагилов З.Р., Захаров Н.С., Созинов С.А. Анализ формы линии ЭПР-спектров каменноугольной смолы и каменноугольного пек // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2022. № 6 (154). С. 67-74. doi: 10.26730/1999-4125-2022-6-67-74

Известно, что каменноугольная смола (КУС) и получаемый из нее каменноугольный пек (КУП) представляют собой сложную многокомпонентную смесь, состоящую в основном из

полициклических ароматических углеводородов с алифатическими фрагментами [1–4]. Известно [5, 6], что в КУС и КУП концентрация парамагнитных центров (ПМЦ), дающих сигнал ЭПР, находится в пределах  $10^{18} - 10^{19}$  спин/г. Такими ПМЦ могут быть неспаренные электроны, локализованные на атомах углерода в алифатических радикалах, а также электроны, делокализованные на сопряженной ароматической системе [7].

В работах [7–9] показано, что при нагревании КУС происходит удаление низкокипящих органических веществ и образование высокомолекулярных соединений за счет рекомбинаций радикалов, которые приводят к уменьшению концентрации ПМЦ. Стоит также отметить, что с ростом температуры наблюдается уменьшение алифатических фрагментов в общей органической массе за счет гомолитического разрыва связи С–С, что, напротив, приводит к увеличению концентрации ПМЦ. Так, в работах [5, 7, 8] было показано, что на начальных этапах температурной обработки в образцах КУП в основном присутствуют радикалы алифатической природы, а дальнейшее повышение температуры приводит к формированию ароматических радикалов.

Метод ЭПР-спектроскопии является важной частью комплексного подхода к исследованию структуры КУС и КУП наряду с ЯМР, КР и ИК-спектроскопией. Используя метод ЭПР, возможно не только оценить количество ПМЦ на разных технологических этапах получения углеродных материалов, но и установить их природу через описание формы линии ЭПР-спектров. Так, при наличии в органической массе образца радикалов различной природы линия ЭПР-спектр описывается функцией Гаусса и является неоднородно уширенным, состоящим из множества однородно уширенных лоренцианов с различными значениями  $g$ -фактора. При этом известно [7], что в случае преобладания в органической массе образца полициклических ароматических радикалов, которые связаны друг с другом за счет диполь-дипольного взаимодействия, наблюдаемая линия ЭПР-спектра является однородно уширенной и описывается функцией Лоренца.

Таким образом, ЭПР-спектры КУС и КУП представляют собой неоднородно уширенную линию, которая может быть описана пакетом однородно уширенных лоренцианов с разными значениями  $g$ -фактора и ширины линии. В ЭПР-сигнале  $\alpha$ -фракции КУП преобладает однородно уширенная линия, которая может быть описана функцией Лоренца [7–9].

Детальный анализ формы линии ЭПР-спектров КУС и КУП является сложной задачей за счет существенной асимметрии спектральных линий, которая возникает из-за  $g$ -деформации. Ее появление связано с присутствием неоднородностей в образце, а также различной ориентацией ПМЦ относительно внешнего магнитного поля. При описании спектральной линии необходимо варьировать большое количество параметров, таких как ширина линии каждого спинового пакета, значение их  $g$ -факторов,  $g$ -деформаций ( $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$ ), относительный вес ( $w$ ) каждого введенного в расчет спинового пакета [7, 10–18]. Детальный анализ формы линии ЭПР-спектра дает возможность проследить эволюцию радикальной структуры в процессе формирования КУП и вклад отдельных его компонентов в структуру.

#### **Экспериментальная часть**

В работе использовали промышленные образцы КУС и КУП;  $\alpha$ -фракцию получали по ГОСТ 10200-2017.

Регистрацию ЭПР-спектров проводили на ЭПР спектрометре Bruker EMX micro 6/1 (Германия), работающего в X-диапазоне, при комнатной температуре и атмосфере воздуха. Частота микроволнового излучения при записи спектров составляла  $\approx 9.8$  ГГц, мощность СВЧ-излучения 1.8 мВт; частота модуляционного сигнала – 100 кГц с амплитудой 1 Гс. Расчет концентрации парамагнитных центров проводили методом сравнения со стандартным образцом (ионы  $Mn^{2+}$  в  $MgO$ ) по методике, представленной в [19]. Анализ формы линии и симуляцию спектров проводили в программе EasySpin [20] в Matlab с использованием графического интерфейса Simultispin [21].

#### **Результаты и обсуждение**

Полученные ЭПР-спектры всех образцов (рис. 1) представляют собой ассиметричный синглет со значением  $g$ -фактора 2.0027–2.0029. В табл. 1 приведены рассчитанные из спектров концентрации ПМЦ.

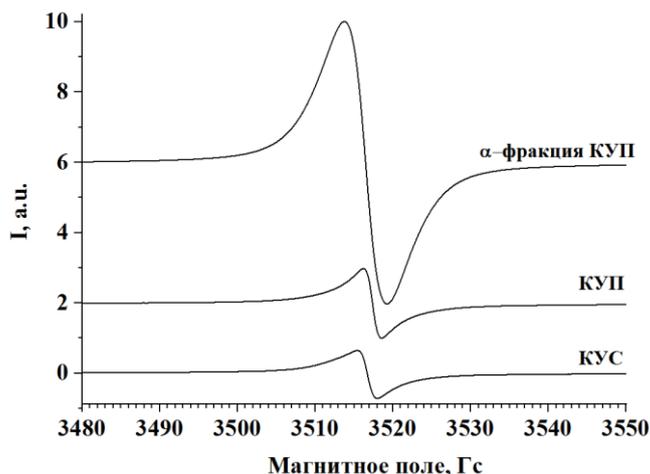


Рис. 1. ЭПР-спектры КУС, КУП,  $\alpha$ -КУП

Fig. 1. EPR spectra of coal tar, coal pitch and  $\alpha$ -fraction of coal pitch

Существенно отличается ЭПР-спектр образца  $\alpha$ -фракции (рис. 1) от спектров КУС и КУП как в площади под кривой, так и в ширине линии, при этом количество ПМЦ больше почти в 4 раза, а ширина линии более чем в два раза (таблица 1).

Симуляция ЭПР-спектров образцов с применением только функции изотропного уширения спектральной линии (Гауссово, Лоренцево, псевдо-Войт I уширение) не подходит к исследуемым образцам из-за описанной

выше асимметрии спектральной линии вследствие небольшого отклонения  $g$ -фактора от чисто изотропного значения. Данный факт свидетельствует о том, что полученные ЭПР-спектры являются неоднородно уширенными. В связи с этим при симуляции спектров необходимо введение дополнительных спиновых пакетов, а также моделирование анизотропного уширения, которые включают в себя деформации, т.е. распределения по параметрам спинового гамильтониана ( $g$ -деформацию,  $H$ -деформацию (последняя вводится в случае наличия неразрешенной сверхтонкой структуры ЭПР-спектра)) [20].

Так, достижение удовлетворительной аппроксимации ЭПР-спектров КУС и КУП возможно только при введении минимум трех спиновых пакетов с различными значениями как  $g$ -факторов, так и ширины линии (рисунок 2 а, б). Введение большего количества спиновых пакетов не имеет существенного физического смысла, так как при этом значение столь низкого квадрата отклонения уменьшается не существенно.

ЭПР-спектр КУС можно представить в виде 3-х лоренцианов с незначительным отклонением значений  $g$ -факторов друг от друга (рис. 2, а и табл. 2), спектр КУП описать двумя лоренцианами и одним гауссианом.

Таблица 1. Концентрация свободных радикалов ( $N$ ),  $g$ -фактор и ширина линии ( $\Delta H_{p-p}$ ) ЭПР-спектров образцов КУС, КУП и  $\alpha$ -КУП

Table 1. Data obtained from EPR spectra: free radicals concentration ( $N$ ),  $g$ -factor and linewidth ( $\Delta H_{p-p}$ ) for the samples of coal tar, coal pitch and  $\alpha$ -fraction of coal pitch

Образец	$N$ , спин/г	$g$ -фактор	$\Delta H_{p-p}$ , Гс
КУС	$1.75 \cdot 10^{19}$	2.0027	2.54
КУП	$2.19 \cdot 10^{19}$	2.0027	2.37
$\alpha$ -фракция	$8.44 \cdot 10^{19}$	2.0029	5.52

ЭПР-спектр образца  $\alpha$ -фракции КУП можно описать одним гауссианом и одним (двумя) лоренцианом (см. рис. 2, б, в). Появление преобладающих лоренцианов в ЭПР-спектре КУП и его  $\alpha$ -фракции (62.6 и 80.8% соответственно) согласно [7, 8] свидетельствует о наличии в образце радикалов, связанных друг с другом диполь-дипольным взаимодействием. Высокое значение ширины линии (18.4 Гс) фиксируемого гауссиана в ЭПР-спектрах КУП и его  $\alpha$ -фракции связано с локализацией неспаренных электронов на алифатических фрагментах, в которых происходит их взаимодействие с протонами, что в свою очередь увеличивает значение константы сверхтонкого взаимодействия (разрешение которой в нашем случае невозможно) и, как следствие, наблюдаемая линия на спектре может обладать шириной в несколько десятков Гаусс.

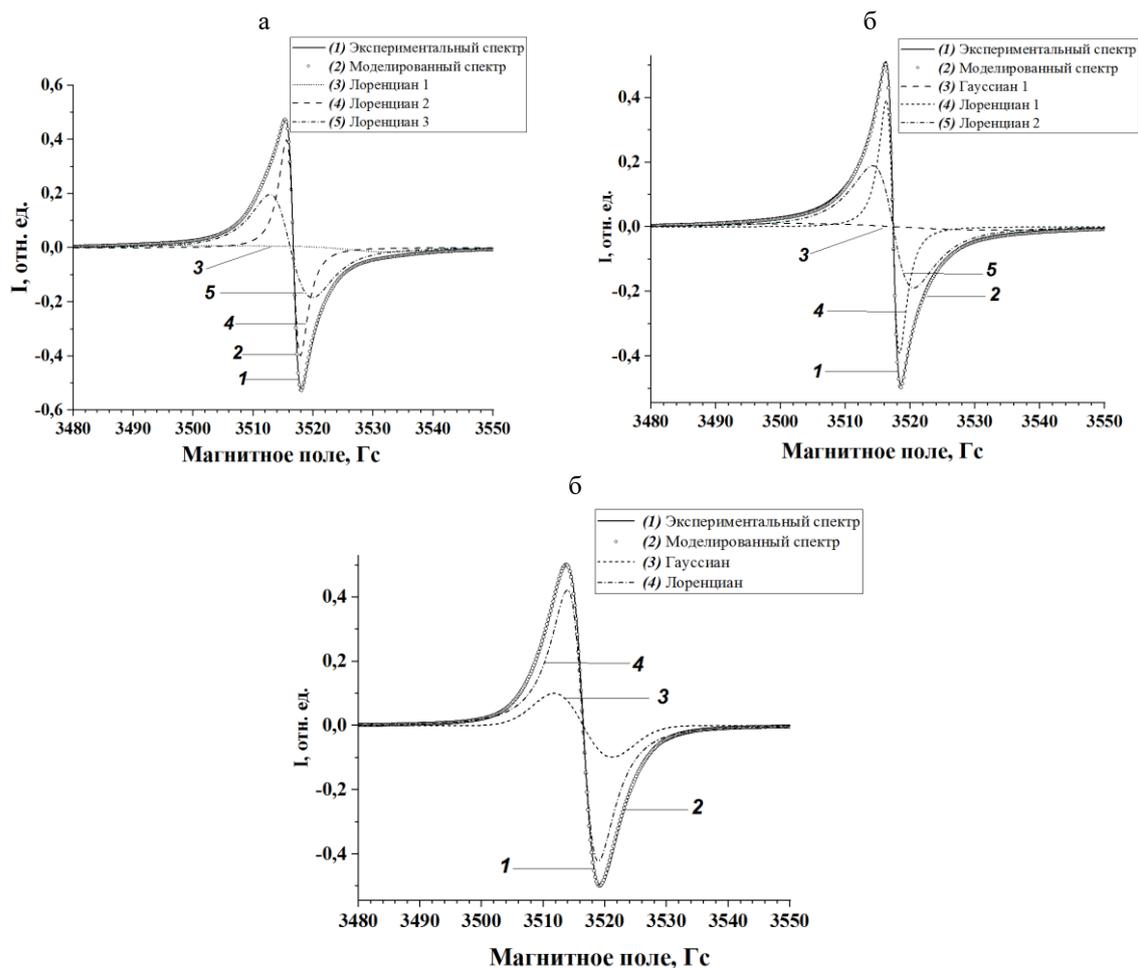


Рис. 2. Экспериментальные (1), моделированные ЭПР-спектры (2) и их компоненты (3–5) для образцов КЭС (а), КУП (б),  $\alpha$ -КУП (в)  
 Fig. 2. Experimental (1), simulated EPR spectra (2) and their components (3–5) for coal tar (a), coal pitch (b) and  $\alpha$ -fraction of coal pitch (c)

Таблица 2. Результаты деконволюции ЭПР-спектров образцов КЭС, КУП и  $\alpha$ -КУП  
 Table 2. Deconvolution results of EPR spectra of coal tar, coal pitch and  $\alpha$ -fraction of coal pitch

Компонента спектра	Каменноугольная смола		
	g-фактор	$\Delta H_{p-p}$ , Гс	w, %
Лоренциан 1	2.0023	11.05	30.8
Лоренциан 2	2.0026	2.00	15.5
Лоренциан 3	2.0028	4.95	53.7
Каменноугольный пек			
	g-фактор	$\Delta H_{p-p}$ , Гс	w, %
Гауссиан 1	2.0023	18.4	23.9
Лоренциан 1	2.0025	1.75	13.5
Лоренциан 2	2.0025	5.45	62.6
$\alpha$ -фракция каменноугольного пека			
	g-фактор	$\Delta H_{p-p}$ , Гс	w, %
Гауссиан	2.0027	5.20	19.2
Лоренциан	2.0028	4.25	80.8

КУП с шириной 4.25 Гс свидетельствует о том, что в результате фракционирования исходного пека произошла существенная эволюция радикальной структуры. Снижение значения ширины линии гауссиана в образце  $\alpha$ -КУП по сравнению с гауссианом в КУП говорит об уменьшении количества протонов, с которыми может взаимодействовать неспаренный электрон, что приводит к наблюдаемому уменьшению значения ширины линии. Таким образом в  $\alpha$ -КУП присутствует значительное количество ароматических радикалов, связанных друг с другом за счет диполь-дипольного взаимодействия. В то же время образование таких связанных структур произошло не в полной мере, так как в спектре присутствует гауссиан с шириной линии 5.2 Гс.

#### **Заключение**

Таким образом, детальный анализ формы линии ЭПР-спектров каменноугольной смолы, каменноугольного пека и его  $\alpha$ -фракции показал, что в образцах пека присутствуют радикалы, связанные друг с другом за счет диполь-дипольного взаимодействия. При этом в КУП связанными являются радикалы алифатической природы, а в  $\alpha$ -фракции – радикалы ароматической природы. В результате выделения  $\alpha$ -фракции происходит уменьшение количества алифатических радикалов – как связанных, так и отделенных друг от друга.

*Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН при поддержке РНФ в рамках проекта № 22–13–00042.*

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Thami G. P., Sarkar R. Coal tar: past, present and future // Clin. Exp. Dermatol, 2002. V. 27. № 2. P. 99–103.
2. Diaz C., Blanco C. G. NMR: a powerful tool in the characterization of coal tar pitch // Energy fuels, 2003. V. 17. № 4. P. 907–913.
3. Wang P. Jin L., Liu J., Zhu S., Hu H. Analysis of coal tar derived from pyrolysis at different atmospheres // Fuel, 2013. V. 104. P. 14–21.
4. Sozinov S. A., Sotnikova L. V., Popova A. N., Ismagilov Z. R. Study of the molecular structure of hexane-insoluble asphaltene in coal tar pitch // J. Phys. Conf. Ser., 2021. V. 1749. № 1. P. 012032.
5. Wang W., Ma Y., Li S., Shi J., Teng J. Effect of temperature on the EPR properties of oil shale pyrolysates // Energy Fuels, 2016. V. 30. № 2. P. 830–834.
6. Pilawa B., Więckowski A. B., Wachowska H., Kozłowski M. Effect of reduction and butylation on coal: Application of microwave saturation of two-component EPR spectra // Appl. Magn. Reson, 2003. V. 24. № 1. P. 73–83.
7. Singer L. S., Lewis I. C., Riffle D. M., Doetschman D. C. EPR characteristics of separated fractions of mesophase pitches // J. Phys. Chem, 1987. V. 91. № 9. P. 2408–2415.
8. Doetschman D. C., Mustafi D., Singer L. S. A pulsed electron paramagnetic resonance study of a series of separated fractions of mesophase pitches // J. Phys. Chem., 1988. V. 92. № 12. P. 3663–3669.
9. Brustolon M., Giamello E. Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioners Toolkit / John Wiley & Sons, 2009. 560 p.
10. Patil S. V., Argyropoulos D. S. Stable organic radicals in lignin: a review // ChemSusChem, 2017. V. 10. № 17. P. 3284–3303.
11. Eaton S. S., Eaton G. R. Electron paramagnetic resonance // Analytical instrumentation handbook. CRC Press, 2004. P. 375–424.
12. Green U., Keinan-Adamsky K., Attia S., Aizenshtat Z., Goobes G., Ruthstein S., Cohen H. Elucidating the role of stable carbon radicals in the low temperature oxidation of coals by coupled EPR–NMR spectroscopy – a method to characterize surfaces of porous carbon materials // Phys. Chem. Chem. Phys., 2014. V. 16. № 20. P. 9364–9370.
13. Liu P., Le J., Zhang D., Wang S., Pan T. Free radical reaction mechanism on improving tar yield and quality derived from lignite after hydrothermal treatment // Fuel, 2017. V. 207. P. 244–252.
14. Semenova S. A., Patrakov Y. F., Yarkova A. V., Lyrshchikov S. Y., Zakharov N. S. Changes in the Properties of Native Low-Metamorphosed Coal in Contact with Air // Solid Fuel Chem., 2022. V. 56. № 3. P. 157–165.
15. Cai J., Zhou B., Yang S., Yang W., Jiang X., Song W., Qin X., Tang Z. Dissect the capacity of low-temperature oxidation of coal with different metamorphic degrees // Fuel, 2021. V. 292. P. 120256.
16. Вергц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М. : «МИР», 1975. 548 с.
17. Ismagilov Z. R., Nikitin A. P., Valnyukova A. S., Mikhaylova E. S., Zaporin V. P., Galyautdinov A. G. ESR analysis of industrial needle-coke samples // Coke Chem., 2019. V. 62. № 3. P. 89–94.
18. Popova A. N., Lyrshchikov S. Y., Sotnikova L. V., Dudnikova Y. N. Complex research of the components of the coal tar pitch // J. Phys. Conf. Ser., 2021. V. 1749. № 1. P. 012037.
19. Eaton G. R., Eaton S. S., Barr D. P., Weber R. T. Quantitative EPR / Springer Science & Business Media,

2010. 185 p.

20. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson.*, 2006. V. 178. № 1. P. 42–55.

21. Molton F. Simultispin: A versatile graphical user interface for the simulation of solid-state continuous wave EPR spectra // *Magn. Reson. Chem.*, 2020. V. 58. № 8. P. 718–726.

© 2022 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

**Захаров Никита Сергеевич**, ведущий инженер, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, (650000, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18), e-mail: 2metil4@gmail.com

**Созинов Сергей Анатольевич**, руководитель Центра коллективного пользования, к.ф.-м.н., Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, (650000, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18), e-mail: sozinov71@mail.ru

**Исмагилов Зинфер Ришатович**, научный руководитель, академик РАН, д.х.н., Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, (650000, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18), e-mail: Zinfer1@mail.ru

Заявленный вклад авторов:

Захаров Никита Сергеевич – пробоподготовка образцов, регистрация ЭПР-спектров и их обработка, проведение анализа формы линии ЭПР-спектров, обзор соответствующей литературы, написание текста.

Созинов Сергей Анатольевич – анализ экспериментальных результатов, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования.

Исмагилов Зинфер Ришатович – постановка задач и выбор методов исследования, научный менеджмент, анализ экспериментальных данных, формулировка выводов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

## Original article

### ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDY OF COAL TAR AND COAL PITCH BY LINE SHAPE ANALYSIS

Zinfer R. Ismagilov, Nikita S. Zakharov, Sergey A. Sozinov,

Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS

for correspondence: 2metil4@gmail.com



#### Article info

Submitted:

25 November 2022

Approved after reviewing:

16 December 2022

Accepted for publication:

20 December 2022

**Keywords** coal tar pitch,  $\alpha$ -fraction, electron spin

#### Abstract.

In this work, the method of electron paramagnetic resonance (EPR) was used to study the radical structure in the series: coal tar, coal tar pitch,  $\alpha$ -fraction of coal tar pitch. It was shown that in the presented series there is an increase in the concentration of paramagnetic centers, which is associated with the elimination (breaking of bonds by the homolytic mechanism) of hydrogen atoms and aliphatic fragments from conjugated aromatic systems as a result of fractionation. In this case, the linewidths of the EPR spectra of coal tar and coal tar pitch practically coincide ( $\sim 2.4 \pm 0.1$  G) and differ significantly from the linewidth of the  $\alpha$ -fraction of coal tar pitch (5.5 G), which is associated with a significant proportion of dipole–dipole interactions between radicals in the sample. The obtained experimental EPR spectra were simulated using the program for simulating EPR spectra EasySpin in Matlab. The experimentally obtained spectral lines are satisfactorily described in the simulator using the Lorentz and Gaussian functions with several spin packets. The conducted

**resonance, line shape analysis,  
EasySpin, radicals**

studies have shown that, unlike coal tar pitch, the pitch and  $\alpha$ -fraction contain radicals bound by dipole-dipole interaction. At the same time, in coal tar pitch, the main type of such bound radicals are radicals of an aliphatic nature, and in its  $\alpha$ -fraction, aromatic. It has also been shown that the  $\alpha$ -fraction of coal tar pitch contains a smaller amount of aliphatic radicals.

**For citation:** Ismagilov Z.R., Zakharov N.S., Sozinov S.A. Electron paramagnetic resonance study of coal tar and coal pitch by line shape analysis. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2022; 6(154):67-74. (In Russ., abstract in Eng.). doi: 10.26730/1999-4125-2022-6-67-74

## REFERENCES

1. Thami, G.P., Sarkar R. Coal tar: past, present and future. *Clin. Exp. Dermatol.* 2002; 27(2):99–103.
2. Diaz C., Blanco G. NMR: a powerful tool in the characterization of coal tar pitch. *Energy fuels*, 2003; 17(4):907–913.
3. Wang P. Jin L., Liu J., Zhu S., Hu H. Analysis of coal tar derived from pyrolysis at different atmospheres. *Fuel*. 2013; 104:14–21.
4. Sozinov S.A., Sotnikova L.V., Popova A.N., Ismagilov Z.R. Study of the molecular structure of hexane-insoluble asphaltenes in coal tar pitch. *J. Phys. Conf. Ser.* 2021; 1749(1):012032.
5. Wang W., Ma Y., Li S., Shi J., Teng J. Effect of temperature on the EPR properties of oil shale pyrolysates. *Energy Fuels*. 2016; 30(2):830–834.
6. Pilawa B., Więckowski A.B., Wachowska H., Kozłowski M. Effect of reduction and butylation on coal: Application of microwave saturation of two-component EPR spectra. *Appl. Magn. Reson.* 2003; 24(1):73–83.
7. Singer L.S., Lewis I.C., Riffle D.M., Doetschman D.C. EPR characteristics of separated fractions of mesophase pitches. *J. Phys. Chem.* 1987; 91(9):2408–2415.
8. Doetschman D.C., Mustafi D., Singer L.S. A pulsed electron paramagnetic resonance study of a series of separated fractions of mesophase pitches. *J. Phys. Chem.* 1988; 92(12):3663–3669.
9. Brustolon M., Giamello E. *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioners Toolkit*. John Wiley & Sons; 2009. 560 p.
10. Patil S.V., Argyropoulos D. S. Stable organic radicals in lignin: a review. *ChemSusChem*. 2017; 10(17):3284–3303.
11. Eaton S.S., Eaton G.R. *Electron paramagnetic resonance. Analytical instrumentation handbook*. CRC Press, 2004. P. 375–424.
12. Green U., Keinan-Adamsky K., Attia S., Aizenshtat Z., Goobes G., Ruthstein S., Cohen H. Elucidating the role of stable carbon radicals in the low temperature oxidation of coals by coupled EPR–NMR spectroscopy – a method to characterize surfaces of porous carbon materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014; 16(20):9364–9370.
13. Liu P., Le J., Zhang D., Wang S., Pan T. Free radical reaction mechanism on improving tar yield and quality derived from lignite after hydrothermal treatment Pan. *Fuel*. 2017; 207:244–252.
14. Semenova S.A., Patrakov Y.F., Yarkova A.V., Lyrshchikov S.Y., Zakharov N.S. Changes in the Properties of Native Low-Metamorphosed Coal in Contact with Air. *Solid Fuel Chem.* 2022; 56(3):157–165.
15. Cai J., Zhou B., Yang S., Yang W., Jiang X., Song W., Qin X., Tang Z. Dissect the capacity of low-temperature oxidation of coal with different metamorphic degrees. *Fuel*. 2021; 292:120256.
16. Wertz J., Bolton. J. *Теория и практические приложения метода EPR [Theory and practical applications of EPR methods]*. Moscow: "MIR"; 1975. 548 p. (rus)
17. Ismagilov Z.R., Nikitin A.P., Valnyukova A.S., Mikhaylova E.S., Zaporin V.P., Galyautdinov A.G. ESR analysis of industrial needle-coke samples. *Coke Chem.* 2019; 62(3):89–94.
18. Popova A.N., Lyrshchikov S.Y., Sotnikova L.V., Dudnikova Y.N. Complex research of the components of the coal tar pitch. *Phys. Conf. Ser.* 2021; 1749(1):012037.
19. Eaton G.R., Eaton S.S., Barr D.P., Weber R.T. *Quantitative EPR*. Springer Science & Business Media, 2010. – 185 p.
20. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *J. Magn. Reson.* 2006; 178(1):42–55.
21. Molton F. Simultispin: A versatile graphical user interface for the simulation of solid-state continuous wave EPR spectra. *Magn. Reson. Chem.* 2020; 58(8):718–726.

© 2022 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

*About the authors:*

**Nikita S. Zakharov**, Lead Engineer, Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, (650000, Russia, Kemerovo, Soviety Av., 18), e-mail: 2metil4@gmail.com

**Sergey A. Sozinov**, Head of the Center of Collective Use, C. Sc. in Physics and Mathematics, Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, (650000, Russia, Kemerovo, Soviety Av., 18), e-mail: sozinov71@mail.ru

**Zinfer R. Ismagilov**, Scientific director, Dr. Sc. in Chemistry, Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, (650000, Russia, Kemerovo, Soviety Av., 18), e-mail: Zinfer1@mail.ru

*Contribution of the authors:*

Nikita S. Zakharov - sample preparation, registration of EPR spectra and their processing, line shape analysis of EPR spectra, review of relevant literature, writing the text.

Sergey A. Sozinov - analysis of experimental results, review of relevant literature, conceptualization of research.

Zinfer R. Ismagilov - research problem statement conceptualization of research, scientific management; analysis of experimental data; drawing the conclusions.

*All authors have read and approved the final manuscript.*

