

## Исследование структуры и механизма реакции синтеза моноалкил(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>) фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов, методом ИК-спектроскопии

### Investigation of the structure and mechanism of the reaction of synthesis of monoalkyl(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>) phenolformaldehyde oligomers modified by imidazolines based on natural petroleum acids and polyamines using method of IR-spectroscopy

*М.Н. АМИРАСЛАНОВА, Н.Р. АБДУЛЛАЕВА, Л.И. АЛИЕВА, Р.А. РУСТАМОВ, С.Ф. АХМЕДБЕКОВА, Э.И. АЗИЗБЕЙЛИ, Ш.Р. АЛИЕВА, Ф.А. МАМЕДЗАДЕ, А.П. АЛИЕВА*

*M.N. AMIRASLANOVA, N.R. ABDULLAYEVA, L.I. ALIYEVA, R.A. RUSTAMOV, S.F. AKHMEDBEKOVA, E.I. AZIZBEYLI, SH.R. ALIYEVA, F.A. MAMMADZADE, A.P. ALIYEVA*

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, Баку  
amenzer@mail.ru

Исследованы структуры новолачных моноалкил(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов – диэтиленetriамина, триэтилентетраамина, полиэтиленполиаминов методом ИК-спектроскопии. В результате анализа ИК-спектров исходных и конечных продуктов предложен механизм реакции.

The structures of novolac monoalkyl(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)phenol-formaldehyde oligomers, modified with imidazolines based on natural petroleum acids and polyamines-diethylenetriamine, triethylenetetraamine, polyethylenepolyamines were investigated by IR-spectroscopy. As a result of the analysis of the IR-spectra of the initial and final products, the reaction mechanism is proposed.

**Ключевые слова:** ИК-спектры, моноалкил(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)фенолформальдегидные олигомеры, модификация, имидазолины, структура, механизм реакции

**Keywords:** IR spectra, monoalkyl(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)phenolformaldehyde oligomers, modification, imidazolines, structure, reaction mechanism

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-16-19

Фенолформальдегидные олигомеры (ФФО) являются одними из первых синтетических высокомолекулярных соединений, но исследования в направлении их синтеза, превращений и применения актуальны по сей день [1, 2]. Продукты взаимодействия фенола и его производных с формальдегидом представляют практическую ценность в качестве антиокислительных присадок к минеральным маслам и топливам, ингибиторов коррозии, стабилизаторов для полимерных материалов, поверхностно-активных веществ и т.д. [3–7]. Успешное применение ФФО во многих областях народного хозяйства, высокие эксплуатационные свойства в основном связаны с составом и структурой подобных соединений. К примеру, наличие фенольных гидроксильных и метилольных групп, а также ароматических ядер с делокализованным шестиэлектронным облаком положительно влияют на адгезионные свойства на металлической поверхности, следовательно, на плёнкообразующие и ингибирующие характеристики ФФО. Представляет интерес модификация олигомеров азотсодержащими соединениями для улучшения этих свойств. К последним относятся амины, амиды, триазины, аминокислоты и т.д. [8–10]. Азотсодержащие функциональные группы, обладающие высокой полярностью, усиливают эффект притяжения олигомерных макромолекул поверхностью металла, тем самым и защитные свойства.

В настоящей статье в качестве азотсодержащих модификаторов взяты имидазолины на основе дистиллированных природных нефтяных кислот (ДПНК) и полиаминов (ПА) – диэтиленetriамина (ДЭТА), триэтилентетраамина (ТЭТА), полиэтиленполиаминов (ПЭПА). Для хорошего растворения в маслах и других средах неполярного характера в качестве исходного компонента при синтезе модифицированных олигомеров использованы производные фенолов с алкильными группами C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub> в п-положении. Синтез

имидазолинов проведён по известной методике [11] при мольном соотношении ДПНК к ДЭТА, ТЭТА и ПЭПА 1:1; 2:1; 3:1 соответственно [12–13]. При этом особое внимание уделено наличию реакционноспособных аминных групп в составе имидазолинов, которые участвуют во взаимодействии с ФФО.

ИК-спектры исходных аминов, ДПНК и имидазолинов, полученных на их основе, а также модифицированных имидазолинами олигомеров сняты на ИК-Фурье спектрометре ALPHA (фирмы BRUKER, Германия) в диапазоне волновых чисел 600–4000 см<sup>-1</sup>. Ниже приведены спектры и результаты исследований на примере моноалкил(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированных имидазолином на основе ДПНК и ДЭТА.

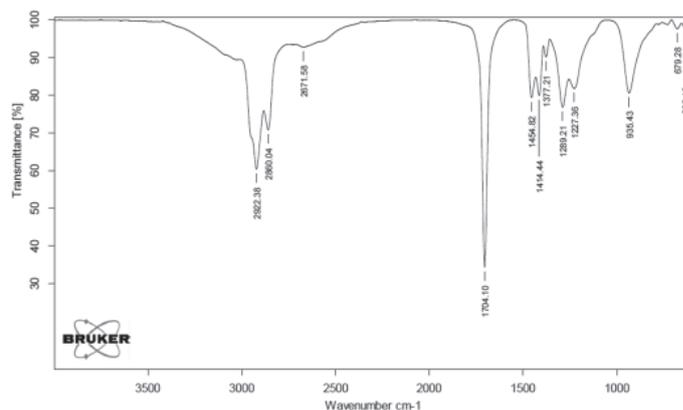


Рис. 1. ИК-спектр ДПНК.

На ИК-спектре ДПНК (рис. 1) наблюдаются следующие полосы поглощения: деформационные (1377, 1454 см<sup>-1</sup>) и валентные

(2860, 2922 см<sup>-1</sup>) колебания С–Н связи СН<sub>3</sub> и СН<sub>2</sub> групп; деформационные (1414 см<sup>-1</sup>) колебания С–Н связи СН<sub>2</sub> групп, находящихся по соседству с С=О группой кислоты; валентные (1227, 1289 см<sup>-1</sup>) колебания С–О связи кислоты; валентные (1704 см<sup>-1</sup>) колебания С=О группы кислоты; деформационные (935 см<sup>-1</sup>) колебания О–Н связи кислоты; валентные (2671 см<sup>-1</sup>) колебания СООН групп.

На ИК-спектре ДЭТА (рис. 2) имеются следующие полосы поглощения: деформационные (1347, 1452 см<sup>-1</sup>) и валентные (2807, 2928 см<sup>-1</sup>) колебания С–Н связей СН<sub>3</sub> и СН<sub>2</sub> групп; неплоские деформационные (766, 853 см<sup>-1</sup>) колебания N–H связей; деформационные (1596 см<sup>-1</sup>) и валентные (3277, 3353 см<sup>-1</sup>) колебания N–H связей; валентные (1065 см<sup>-1</sup>) колебания С–N связей.

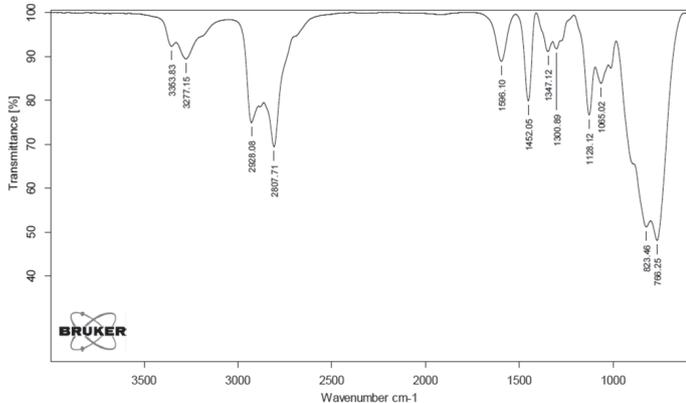


Рис. 2. ИК-спектр ДЭТА.

На ИК-спектре имидазолина на основе ДПНК и ДЭТА (рис. 3) зарегистрированы следующие полосы поглощения: маятниковые (725 см<sup>-1</sup>) колебания С–Н связей СН<sub>2</sub> групп; деформационные (1373, 1453 см<sup>-1</sup>) и валентные колебания (2858, 2922 см<sup>-1</sup>) С–Н связей СН<sub>3</sub> и СН<sub>2</sub> групп; деформационные (1547 см<sup>-1</sup>) и валентные (3291 см<sup>-1</sup>) колебания N–H связей; неплоские деформационные (768 см<sup>-1</sup>) колебания N–H связей; валентные (1144, 1266 см<sup>-1</sup>) колебания С–N связей; валентные (1644 см<sup>-1</sup>) колебания С=N связей; 3065 см<sup>-1</sup> - колебания N–H связей амидных групп.

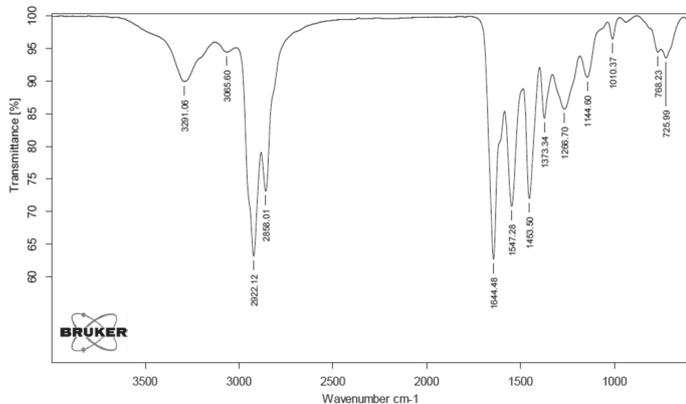


Рис. 3. ИК-спектр имидазолина на основе ДПНК и ДЭТА, полученного при их мольном соотношении 1:1.

Наконец, на ИК-спектре моноалкил(С<sub>8</sub>–С<sub>12</sub>)ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ДЭТА (рис. 4) обнаружены следующие полосы поглощения: деформационные (750, 782, 828, 878, 1594 см<sup>-1</sup>) колебания С–Н связей замещенного бензольного кольца; валентные (1002, 1013 см<sup>-1</sup>) колебания С–О связей первичных спиртовых групп; 1122 см<sup>-1</sup> – колебания С–N связей; 1180, 1238 см<sup>-1</sup> – колебания С–О связей фенола; деформационные (1364, 1375, 1458 см<sup>-1</sup>) и валентные (2870, 2928, 2956 см<sup>-1</sup>) колебания С–Н связей СН<sub>3</sub> и СН<sub>2</sub> групп; деформационные (1511 см<sup>-1</sup>) колебания N–H связей; 1611 см<sup>-1</sup> – колебания С=N связей; валентные (3309 см<sup>-1</sup>) колебания О–Н связей фенола.

В результате сравнения ИК-спектров исходных компонентов и конечного продукта выявлено: 1) сигналы, соответствующие С=О группам кислоты при 1704 см<sup>-1</sup> исчезают в спектрах имидазолина и конечного продукта; 2) в спектрах имидазолина наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1644 см<sup>-1</sup>, которые подтверждают формирование имидазолинового цикла. Следует отметить, что данный сигнал мог бы относиться к аминным фрагментам, но

в таком случае они должны были присутствовать в спектрах исходного ДЭТА. С другой стороны, сигнал при 1644 см<sup>-1</sup> не может указывать на присутствие амидных  $\text{C}=\text{N}-\text{H}$  фрагментов, которые обычно фиксируются при данных волновых числах, т.е. отнесение сигнала к этим группам нереально в связи с тем, что азотсодержащий модификатор синтезирован при высокой (240°C) температуре, соответствующей получению имидазолинов. Получение амидаминов проводится при более низкой температуре 130–140°C. Ниже приведена реакция получения имидазолина.

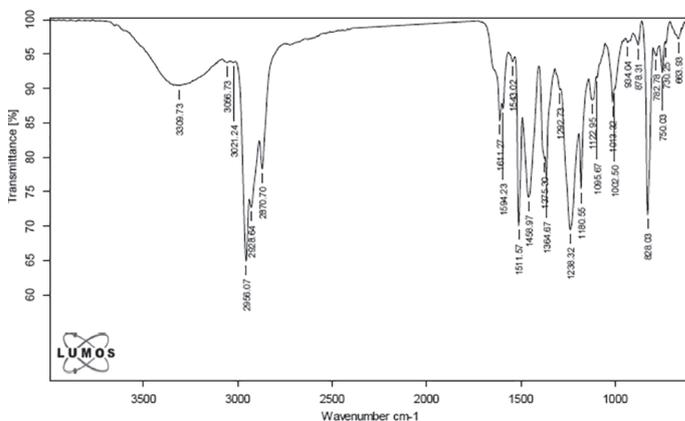
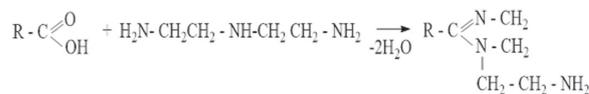


Рис. 4. ИК-спектр моноалкил(С<sub>8</sub>–С<sub>12</sub>)ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ДЭТА, полученным при их мольном соотношении 1:1.

Из рис. 4 очевидно смещение полосы поглощения при 1644 см<sup>-1</sup>, отнесённой к валентным колебаниям С=N связи. Также известно, что в состав моноалкил(С<sub>8</sub>–С<sub>12</sub>)ФФО, модифицированного имидазолином, полученным при мольном соотношении ДПНК и ДЭТА, равном 1:1, входят как С=N группы, так и ароматические ядра. Полосы поглощения, характерные для этих фрагментов, проявляются в области 1500–1690 см<sup>-1</sup>. Возможно, наблюдение пика при 1611 см<sup>-1</sup> рядом с 1594 см<sup>-1</sup> связано со сливанием сигналов отмеченных фрагментов. Кроме того, известно, что у сопряжённых циклических систем колебания связей С=N относят к интервалу частот 1660–1480 см<sup>-1</sup> [14]. Ввиду вероятности сопряжения р-электронов π-связи между атомами углерода и азота с шестизлектронным р-облаком ароматического ядра предполагается наблюдение полос поглощения имидазолиновых фрагментов и деформационных колебаний С–Н связей фенольного ядра при очень близких значениях – 1611 см<sup>-1</sup> и 1594 см<sup>-1</sup>.

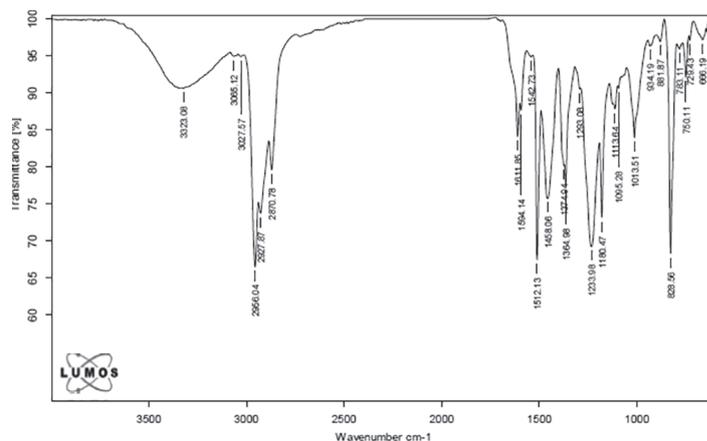


Рис. 5. ИК-спектр моноалкил(С<sub>8</sub>–С<sub>12</sub>)ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ТЭТА, полученным при их мольном соотношении 2:1.

Аналогично проанализированы спектры моноалкил(С<sub>8</sub>–С<sub>12</sub>)ФФО, модифицированных имидазолином на основе ДПНК и ТЭТА, полученным при мольном соотношении 2:1 (рис. 5), а также на основе ДПНК и ПЭПА, полученным при мольном соотношении 3:1 (рис. 6).

Приведённые спектры очень сходны со спектром моноалкил(С<sub>8</sub>–С<sub>12</sub>) ФФО, синтезированным с использованием имидазолина на основе ДЭТА (рис. 4), так как полосы поглощения основ-

ных связей идентичны с небольшими смещениями. Это очевидно из сравнения ИК-спектров моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированных имидазолинами различного состава.

азотсодержащего соединения с выделением воды в процессе модификации.

Приведена предполагаемая схема реакции синтеза моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ДЭТА (схема 1).

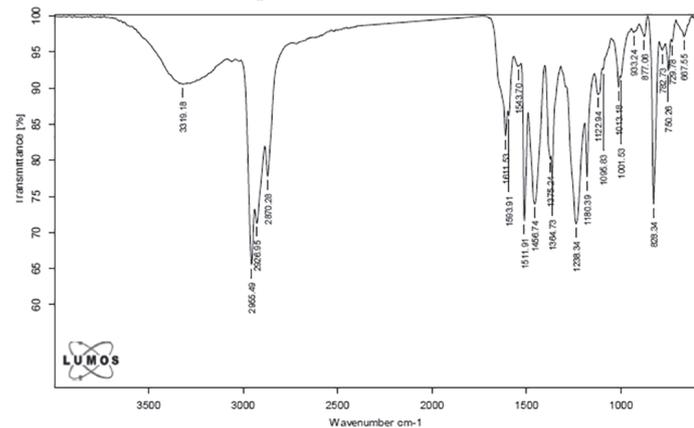


Рис. 6. ИК-спектр моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ПЭПА, полученным при их мольном соотношении 3:1.

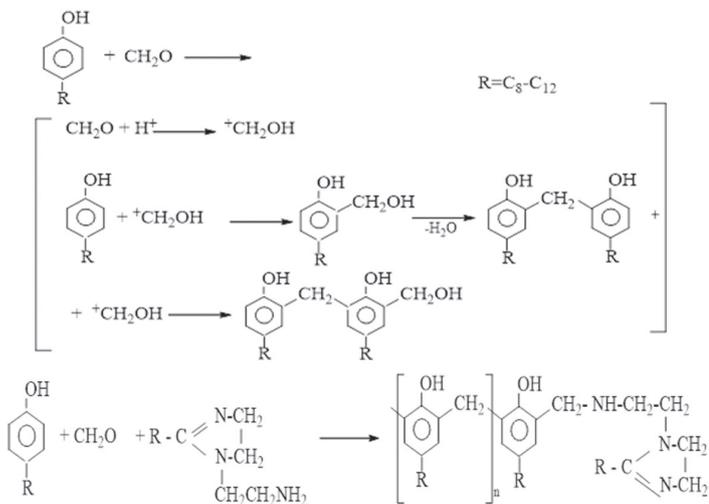


Схема 1.

На рис. 8 изображены ИК-спектры в 3d-формате. Таким образом, все полосы поглощения, характерные для моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО и имидазолинов, обнаружены в спектрах конечного продукта. Учитывая вышеизложенное, предполагается взаимодействие метилольных групп с аминными фрагментами

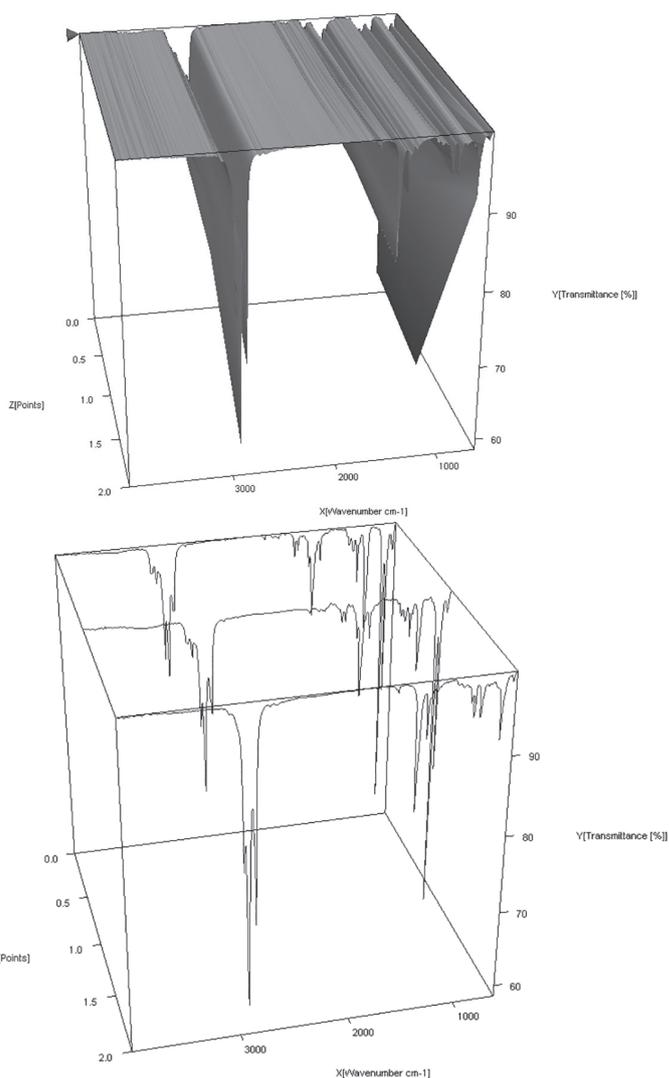


Рис. 8. 3d-изображение ИК-спектров моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированных имидазолинами различного состава.

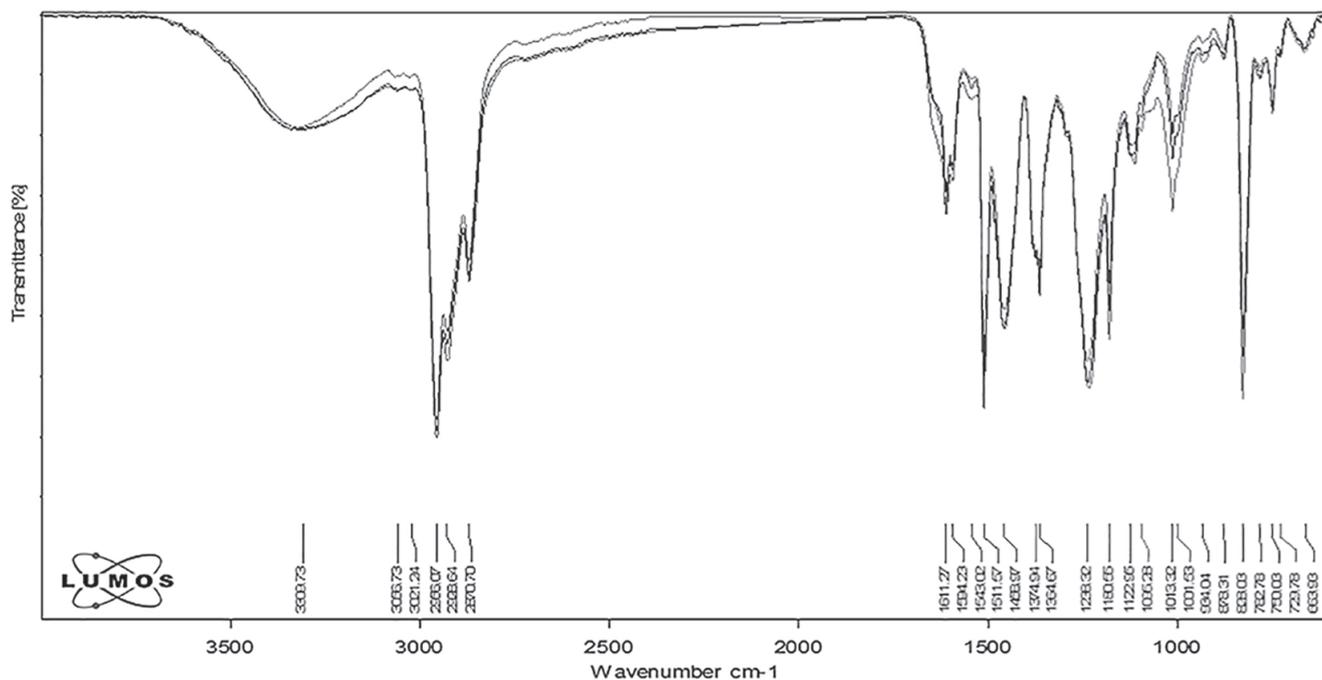


Рис. 7. ИК-спектры моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированных имидазолинами различного состава: на основе ДПНК:ДЭТА (при мольн. сооти.=1:1), на основе ДПНК:ТЭТА (при мольн. сооти. 2:1), на основе ДПНК и ПЭПА (при мольн. сооти. = 3:1).

Следует отметить, что азотсодержащие фрагменты могут находиться также в середине олигомерных макромолекул, к примеру, полифункциональность имидазолинов на основе ДПНК и ПЭПА позволяет рост цепи в двух и более направлениях, но механизм, предположительно, такой же.

Синтезированные олигомеры содержат макромолекулы различной молекулярной массы, с другой стороны, учитывая вероятность присутствия азотсодержащего компонента только в определённой части олигомерных макромолекул согласно ранее проведённым исследованиям [15], проведён анализ с целью определения однородности конечных продуктов. Для более детального исследования структуры модифицированных олигомеров сняты ИК-спектры образцов и 3d-изображения их поверхностей (рис. 9) на ИК-Фурье микроскопе LUMOS (фирма BRUKER, Германия) в диапазоне волновых чисел 600–4000 см<sup>-1</sup>.

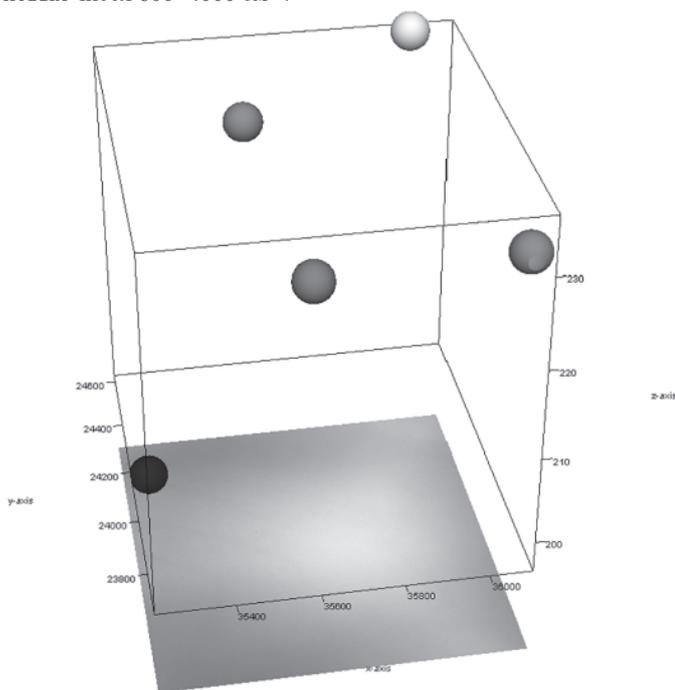


Рис. 9. 3d-изображение поверхности моноалкил(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ТЭТА, полученным при их мольном соотношении 2:1.

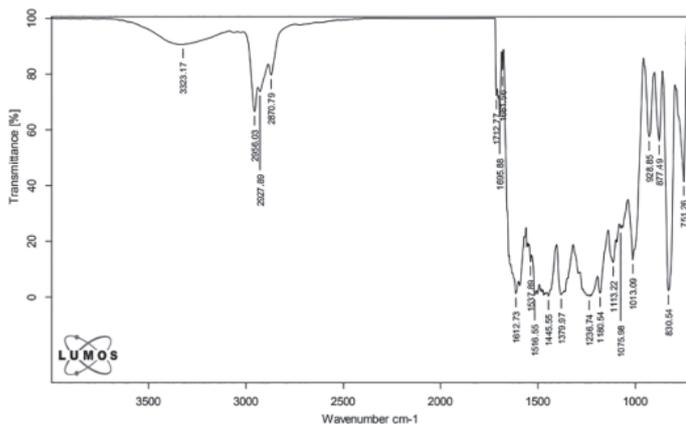


Рис. 10. ИК-спектр точки 1 моноалкил(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ТЭТА, полученным при их мольном соотношении 2:1.

Анализ ИК-спектра точки 1 для моноалкил(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированного имидазолином, полученным на основе ДПНК и ТЭТА при их мольном соотношении 2:1 (рис. 10) показал, что в спектре присутствуют полосы при 751, 830, 877, 1612 см<sup>-1</sup>, характерные для C–N связи замещенного бензольного кольца. Полосы при 1379, 1445, 2870, 2927, 2956 см<sup>-1</sup> соответствуют C–H связи CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub> групп. Полосы поглощения при 1180, 1236 и 3323 см<sup>-1</sup> соответственно относятся к C–O и OH группам фенола. А также имеются полосы при 1681 см<sup>-1</sup>, характерные для C=N связи ими-

дазолина. Кроме того, в спектре наблюдаются полосы поглощения при 1516, 1537 см<sup>-1</sup>, относящиеся к N–H связи.

Отметим, что в ИК-спектре образца имеются полосы поглощения очень слабой интенсивности при 1712 см<sup>-1</sup>, которые соответственно относятся к C=O группам кислоты.

Сравнивая ИК-спектры точек 2, 3, 4 и 5 с ИК-спектром точки 1, можно заключить, что они практически идентичны. Следовательно, моноалкил(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированный имидазолином на основе ДПНК и ТЭТА, полученным при их мольном соотношении 2:1, является однородным.

Аналогично были исследованы и другие модифицированные моноалкил(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)ФФО.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии исследованы структуры моноалкил(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированных имидазолинами различного состава в сравнении с исходными компонентами, а также предложен механизм реакций.

## Литература

1. Амирасланова М.Н. Новые способы синтеза фенолформальдегидных олигомеров // Пластические массы, 2015, №3-4, с.18–23.
2. Блокина Марта. ФФС: производство расширяется. Газ. «Щекинский химик», Щекино, 2014, 2 сентября.
3. Джавадова А.А., Рамазанова Ю.Б., Нагиева Э.А. и др. Исследование защитных свойств детергентно-диспергирующих присадок алкил фенолятного типа // Нефтепереработка и нефтехимия, 2014, № 9, с. 10–16.
4. Каталог продукции. СООО «ЛЛК-нафтан», 2010, с. 20-21, 30-31.
5. Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Hasanov E.K., Aliyeva L.I., Aghazadeh Z.J., Safarova Sh. Z. Conservation liquids on the basis of turbine oil grade T-30 and corrosion inhibitors // Journal of Advances in Chemistry, 2015, V.11, №7, p. 3715–3722.
6. Малзрыкова Е.В. Разработка и внедрение высокоэффективного деэмульгатора на основе оксигетилированных алкилфенол формальдегидных смол: Дис.... канд. тех. наук. Москва, 2013, 155 с.
7. Аббасов В.М., Амиров Ф.А., Мамедханова С.А. Консервационные жидкости на основе масла Т-30 и ингибиторов коррозии // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2013, №5, с. 28–29.
8. Hu X.M., Wang D.M., Cheng W.M., Zhou G. Effect of polyethylene glycol on the mechanical property, microstructure, thermal stability, and flame resistance of phenol-urea-formaldehyde foams // Journal of Materials Science, 2014, V.49, №4, p. 1556–1565.
9. Li Sheng Fang. Synthesis of benzoxazine-based phenolic resin containing furan groups // Chem. Let., 2010, V.21, №7, p. 868–871.
10. Nahid Nishat, Swati Dhyani, Sumaiya Hasnain, Manisha. Development of antimicrobial aminoacid-modified bisphenol – A formaldehyde resin and its transition–metal complexes // Polymer Bulletin, 2010, V. 64, №6, p. 523–536.
11. Кузнецов С.А., Васильева Е.В., Кольцов Н.И. Получение и свойства многофункциональных имидазолиновых присадок // Вестник Чувашского Университета, 2008, № 2, с. 5–10.
12. Аббасов В.М., Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Алиева Л.И., Мустафаев А.М. «Имидазолинами модифицирующие агенты в процессе создания консервационных жидкостей» // VI Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Практические аспекты нефтепромышленной химии», г. Уфа, 25–26 мая.
13. Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Alieva L.I., Abbasov V.M. Obtaining of phenol-formaldehyde oligomers modified by imidazolines // 2<sup>nd</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (2<sup>nd</sup> ITWCCST), Book of Abstracts, volume II, October, 26–30, 2016, Skopje, Macedonia, p.247.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул // Из-во иностранной литературы. Москва, 1963, стр. 385–386.
15. Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Алиева Р.В., Бекташи Н.Р., Мустафаев А.М., Рустамов Р.А. и др. Исследование молекулярно-массового распределения фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиаминов методом гель-хроматографии // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо, 2016, №9 (114), стр. 22–25.