



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.03.199>  
УДК 541.49:546.791.6 +546.73

**М.Я. ВОРТМАН,**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина  
E-mail: vmar1962@i.ua  
ORCID: 0000-0003-0092-6009

**В.Н. ЛЕМЕШКО,**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина  
E-mail: vlem1308@gmail.com  
ORCID: 0000-0003-1916-2301

**В.В. ШЕВЧЕНКО,**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина  
E-mail: valshevchenko@yandex.ru  
ORCID: 0000-0003-2100-4468

## **ГУАНИДИНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ ПРОТОННЫЕ КАТИОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ**

*Разработан метод синтеза реакционноспособных гуанидинийсодержащих олигомерных протонных катионных ионных жидкостей с различными противоионами в своем составе взаимодействием олигомерного оксиалкилароматического диэпоксида с гуанидином с последующей нейтрализацией продукта неорганическими и органическими кислотами. Их строение характеризуется наличием гидрофильных гидроксилсодержащих гуанидиниевых ионных групп на концах гидрофобной алкилароматической олигоэфирной цепи. Данные соединения охарактеризованы методами ИК-, <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии, определены молекулярно-массовые характеристики. Изучено влияние противоиона на теплофизические, транспортные и поверхностно-активные свойства полученных олигомерных ионных жидкостей. Данные соединения характеризуются двухфазной аморфной структурой с двумя температурами стеклования. Первая лежит в интервале температур от -35 до -52 °С, вторая в области 40–70 °С, а характер изменения этих величин зависит от химической природы аниона и его размеров. Эти же характеристики определяют начало термоокислительной деструкции, которая лежит в области температур 143–255 °С. Протонная проводимость гуанидинийсодержащих олигомерных протонных катионных ионных жидкостей с неорганическими анионами примерно на порядок выше чем с органическими и достигает величины  $1,94 \cdot 10^{-3}$  См/см при  $T = 120$  °С. Для данных олигомеров природа аниона практически не влияет на величину предельной поверхностной активности ( $\sim 10^2$  Нм<sup>2</sup>/кмоль) и критической концентрации мицеллообразования ( $\sim 10^{-2}$  моль/л), но определяет величины минимального поверхностного натяжения водных растворов (37,0 – 44,3 мН/м). Синтезированные соединения представляют интерес в качестве электролитов, функционирующих в безводных условиях, фунгицидов, поверхностно-активных веществ, а также исходных реагентов для синтеза ионсодержащих блоксополимеров.*

**Ключевые слова:** гуанидин, ионные жидкости, гуанидиниевые ионные жидкости, олигомерные ионные жидкости, структура, ионная проводимость, поверхностная активность.

Цитування: Вортман М.Я., Лемешко В.Н., Шевченко В.В. Гуанидинийсодержащие олигомерные протонные катионные ионные жидкости. *Полімерний журнал*. 2020. **42**, № 3. С. 199—208. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.03.199>

## Введение

Благодаря комплексу уникальных свойств, связанных с их химической и электрохимической стабильностью, низким давлением паров, высокой ионной проводимостью и растворяющей способностью, ионные жидкости (ИЖ) нашли широкое практическое применение [1–3]. Особый интерес представляют ИЖ, синтезируемые с использованием самого сильного органического основания гуанидина и его производных [2, 4], поскольку они характеризуются также и высокой биоцидной активностью [4, 5–8].

Среди полимерных аналогов гуанидиний-содержащих протонных ионных жидкостей (ПИЖ), привлечших внимание практической востребованностью в плане биоцидных свойств, наибольшее распространение получил полигексаметиленгуанидинийхлорид [5, 9], получаемый поликонденсацией гексаметилендиамина и гуанидинийхлорида. Аналогично получены ИЖ полигексаметиленгуанидиния с другими противоионами.

Олигомерные ионные жидкости (ОИЖ) занимают промежуточное положение между низкомолекулярными и полимерными ИЖ [10–13]. Они перспективны в качестве полимерных электролитов в электрохимических устройствах различного назначения, мембран для разделения газовых смесей, в сенсорных технологиях и др. Ранее нами реакцией олигомерного диэпоксида с гуанидином с последующей нейтрализацией продукта соляной кислотой получен первый представитель гуанидиниевой протонной катионной ОИЖ [14].

Известно, что природа противоиона в ИЖ и их полимерных аналогах оказывает существенное влияние на структуру и свойства этих соединений [2, 15]. Целью настоящего исследования является разработка метода синтеза протонных гуанидиниевых ОИЖ, гуанидиновая группа в которых нейтрализована органическими и неорганическими кислотами, исследование структуры и свойств синтезированных соединений в зависимости от природы противоиона.

## Экспериментальная часть

### Материалы.

Диановый эпоксидный олигомер DER-331 (DOW Chemical Company, Germany), ММ 365 г/моль,

массовая часть эпоксидных групп 23,5 %, гидроксильных групп 0,6 %, обезвоживали нагреванием в вакууме в течение 2–6 ч при  $T=80-90$  °С и остаточном давлении 2 мм рт. ст. Солянокислый гуанидин («Aldrich», степень чистоты 99,9 %) использовали без дополнительной очистки. Диметилформамид (ДМФА) очищали перегонкой. Соляную (37 %-ной концентрации), *o*-фосфорную (98 %), муравьиную (85 %), уксусную (80 %), и *n*-толуолсульфоновую кислоты (в виде гидрата), а также этанол-ректификат медицинский использовали без дополнительной очистки.

### Синтез гуанидинийсодержащих ОИЖ.

Синтез хлористоводородной ОИЖ осуществляли по следующей методике. К 36,5 г (0,1 моля) эпоксидного олигомера в 70 %-ном растворе этанола при перемешивании добавляли спиртовой раствор гуанидина в 11,9 г (0,2 моля), полученного непосредственно перед реакцией. Для этого гуанидингидрохлорид 19,0 г (0,2 моля, 50 %-ный раствор в этаноле) обрабатывали эквивалентным количеством раствора гидроксида натрия 8,0 г (0,2 моля в виде 50 %-ного раствора в этаноле) и образовавшийся хлорид натрия отделяли фильтрованием. Реакцию проводили при  $T=50-60$  °С в течение 2–3 ч, затем реакционную массу обрабатывали 0,2 молями соляной кислоты (30 %-ный раствор в этаноле). Образовавшийся продукт выделяли высаждением в диэтиловый эфир, сушили при комнатной температуре и пониженном давлении до постоянной массы. Выход продукта составлял 47,6 г (95 %).

По аналогичной методике получали ОИЖ с фосфат-, формиат-, ацетат- и *n*-толуолсульфонат-ионами. Выход целевых продуктов составлял 93–95 %. Полученные олигомеры являются смолообразными аморфными веществами желтого цвета, растворимыми в воде (кроме ОИЖ с *n*-толуолсульфонат-ионом), этаноле, метилэтилкетоне, ДМФА, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде и не растворимыми в ацетоне, этилацетате, тетрагидрофуране и гексане.

### Методы исследования.

ИК-спектры с Фурье преобразованием снимали на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области  $6000-400$  см<sup>-1</sup> в таблетках KBr. <sup>1</sup>H ЯМР- и <sup>13</sup>C ЯМР-спектры снимали

на приборе “Varian VXR-400 MHz” в  $\text{CDCl}_3$ .

Молекулярную массу определяли с помощью комплекта для жидкостной хроматографии «Du Pont» LC 8800 Size exclusion с бимодальными колонками Zorbax PSM. Измерения проводили при температуре 35 °С, скорость потока элюента (хлороформ) составляла 0,3 мл/мин. Для анализа использовали 0,25 %-ный раствор олигомера в ДМФА объемом 75 мл.

Теплофизические характеристики определяли на приборе Q2000 (TA Instruments, USA) в воздухе в диапазоне температур от -90 до +150 °С со скоростью нагревания 20 °С/мин.

Потерю массы и температуру начала термоокислительной деструкции ( $T_d$ ) определяли, используя прибор Q50 (“TA Instruments”, USA) в интервале температур от комнатной до 700 °С со скоростью нагревания 20 град/мин в атмосфере воздуха.

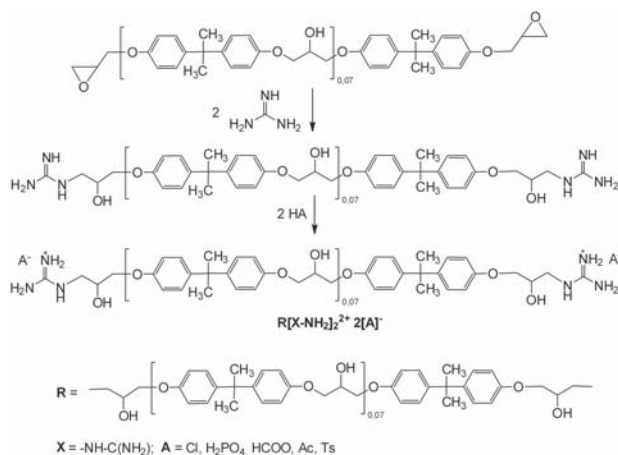
Ионную проводимость ( $\sigma_{ac}$ ) определяли методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в температурном интервале 20–120 °С с использованием диэлектрического спектрометра на основе моста переменного тока P5083 с двухэлектродной ячейкой из нержавеющей стали. Частотный диапазон измерений составлял 0,1–100,0 кГц. Перед началом исследования образцы прогревали до  $T=100$  °С в течение 30 мин. в токе сухого азота для удаления влаги, сорбированной из воздуха. Измерения проводили в токе сухого азота.

Концентрационную зависимость поверхностного натяжения водных растворов определяли по методу Вильгельми [20] при  $T=20$  °С с использованием тонкой платиновой пластины и стакана из тефлона. Растворы готовили на дважды перегнанной воде. Необходимые концентрации получали методами последовательного разбавления. За поверхностное натяжение растворов принимали усредненное значение трех отдельных измерений. Ошибка измерений была 0,1 мН/м для уровня доверительной вероятности 0,95. На основе полученных данных строили изотермы поверхностного натяжения, из которых определяли предельную поверхностную активность ( $K$ ), критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) и достигнутую величину минимального поверхностного натяжения раствора ( $\gamma_{\min}$ ), соответствующую ККМ.

## Результаты исследований и их обсуждение

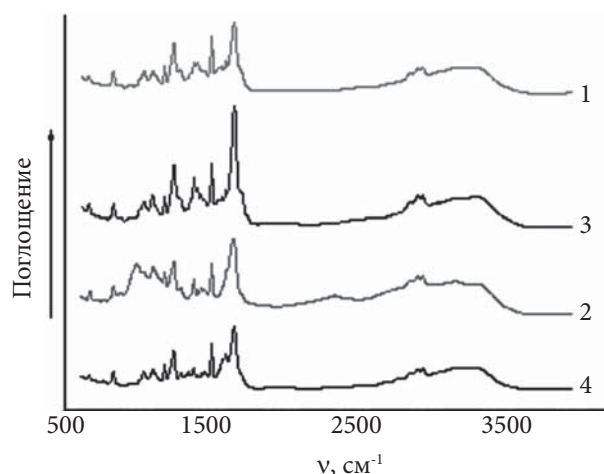
В данном исследовании в основу синтеза протонной гуанидиниевой ОИЖ была положена реакция гуанидина с оксиранами, характеризующаяся легкостью раскрытия оксиранового кольца таким сильным нуклеофилом как гуанидин. При этом образуется фрагмент с алифатической С–N-связью, в котором сохраняется высокая основность атома азота. В качестве оксиранового реагента использовали диглицидиловый эфир дифенилолпропана.

Схему синтеза гуанидиниевых протонных катионных ОИЖ с различными противоионами общей формулы  $\text{R}[\text{X}-\text{NH}_2]_2^{2+} 2[\text{A}]^-$  можно представить следующим образом:



Особенностью разработанного синтеза является предварительный перевод гуанидина из солевой формы в основную для реакции с эпоксидной группой с последующей нейтрализацией образующегося продукта соответствующими кислотами. Для этой цели использовали как неорганические кислоты (соляную, *o*-фосфорную), так и органические (муравьиную, уксусную и *n*-толуолсульфоновую). Синтезированные ОИЖ имеют дифильную структуру, которая состоит из гидрофобной гибкой олигоэфирной составляющей, содержащей на концах цепи гидрофильные гидроксилсодержащие гуанидиниевые фрагменты.

Строение полученных ОИЖ характеризовали методом ИК-,  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре ОИЖ, содержащей гуанидинийхлоридные группы, в области 3200–3550  $\text{cm}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения валентных колебаний ОН- и NH-групп. Присутствие –СН-,

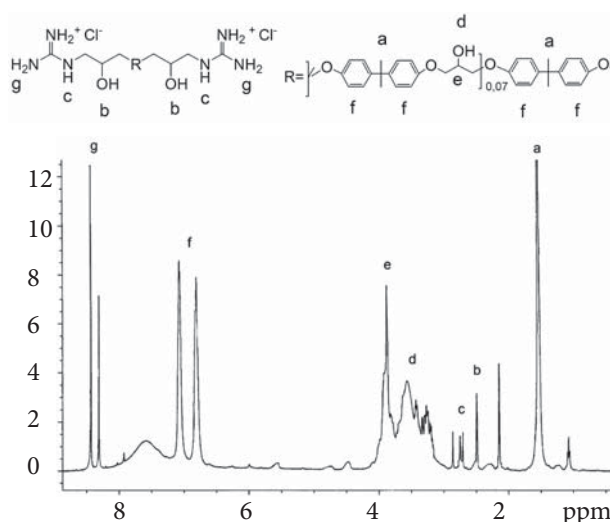


**Рис. 1.** ИК-спектры гуанидиниевых ОИЖ  $[R(X-NH_2)_2]^{2+} 2[A^-]$ , где А: 1 – Cl<sup>-</sup>; 2 – H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>; 3 – HCOO<sup>-</sup>; 4 – Ac<sup>-</sup>

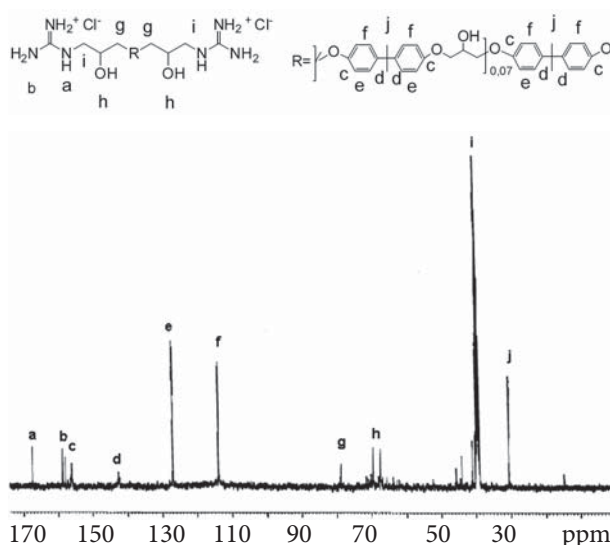
–CH<sub>2</sub>- и –CH<sub>3</sub>-групп подтверждается полосами поглощения 2869, 2926 и 2964 см<sup>-1</sup> соответственно, которые отвечают валентным колебаниям С–Н-связи, полосы деформационных колебаний этих связей соответствуют 1460 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения валентных колебаний С=N гуанидиниевых фрагментов наблюдается при 1640 см<sup>-1</sup> и перекрывает полосу деформационных колебаний NH-групп. В диапазоне 1450–1650 см<sup>-1</sup> находятся полосы поглощения С=C-связей бензольного кольца. Полосы поглощения в интервале частот 1100–1300 см<sup>-1</sup> указывают на колебания С–О–С-связей эфирных групп. По сравнению с исходными продуктами исчезают полосы поглощения эпоксидных групп при 920 см<sup>-1</sup>. Аналогичные полосы наблюдаются и для ОИЖ с другими противоионами (рис. 1).

В <sup>1</sup>H- ЯМР (CDCl<sub>3</sub>)-спектре хлористоводородной соли ОИЖ (рис. 2) присутствуют сигналы протонов метиленовых групп при 2,73 м.д. NH–CH<sub>2</sub>-группы и исчезают сигналы протонов оксиранового цикла. В <sup>1</sup>H- ЯМР-спектре присутствуют также сигналы при 1,72 м.д. (т, 3H, –CH<sub>3</sub>(a)); 2,73 м.д. –NH (NH–CH<sub>2</sub>(c)); 2,58 м.д. –CH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>CHОН(b)); 3,58 м.д. –ОН (CH–ОН(d)); 3,96 м.д. –СН (СН–ОН(e)); 6,8 и 7,2 м.д. –СН (f) бензольного кольца; 8,4 и 8,6 м.д. –NH (NH<sub>2</sub>-группы(f)).

В <sup>13</sup>C- ЯМР-спектре (рис. 3) этого же соединения присутствуют сигналы: 30,9 м.д. (–CH<sub>3</sub>(j)); 42,2 м.д.; (–C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, –СН(NH–CH<sub>2</sub>CHОН) (i)); 68,8 м.д. (–СН(СНОН) (h)); 73,5 м.д. (–СН<sub>2</sub>(О–СН<sub>2</sub>CHОН) (h)); 114,9 м.д. и 127,1 м.д. (–СН



**Рис. 2.** <sup>1</sup>H- ЯМР- спектр ОИЖ с хлорид-ионом



**Рис. 3.** <sup>13</sup>C- ЯМР-спектр гуанидинийхлоридной ОИЖ

ароматического кольца (f) и (e)); 156 м.д. (–СН–О ароматического кольца (c)); 160 м.д. (–С= N (b)).

Среднечисленная молекулярная масса ОИЖ на основе гуанидинийсодержащего олигоэфира с хлорид-ионом составляет 516 г/моль и близка к рассчитанной (556 г/моль). Это указывает на отсутствие реакции роста цепи в выбранных условиях проведения синтеза. Значение коэффициента полидисперсности синтезированной ОИЖ равно 1,06, что свидетельствует об узком молекулярно-массовом распределении.

Поскольку в синтезе ОИЖ использовались кислоты различной силы, образующиеся гуанидиниевые ионные группы обладают

Таблица 1. Физико-химические свойства ОИЖ

ОИЖ	$\Delta pK_a$	$\Delta pK_a^*$	$T_{g1}^*$	$T_{g2}^*$	$T_d^*$	$\sigma, \text{См/см}$		$K, \text{Нм}^2/\text{кмоль}$	ККМ, моль/л	$\gamma_{\text{min}}^*$ , мН/м
			°C			40 °C	120 °C			
$R[X-NH_2]_2^{2+} 2[Cl]^-$	20,5	19,4	-35	70	185	$8,97 \cdot 10^{-7}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^2$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	44,3
$R[X-NH_2]_2^{2+} 2[H_2PO_4]^-$	11,4	10,3	-52	65	-	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^2$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	38,2
$R[X-NH_2]_2^{2+} [HCOO]^-$	9,7	8,6	-40	55	-	$2,89 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	37,2
$R[X-NH_2]_2^{2+} 2Ac^-$	8,7	7,6	-40	50	143	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,79 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
$R[X-NH_2]_2^{2+} 2Ts^-$	12,8	11,7	-50	40	255	-	-	-	-	-

различной степенью ионности, что связано с полнотой переноса протона от кислоты к основанию. Одним из методов, позволяющих оценить степень ионности, является величина  $\Delta pK_a$ , представляющая собой разницу между величинами  $pK_a$  основания и  $pK_a$  кислоты [2]. Считается, что полный переход протона от кислоты к основанию характеризуется величиной  $\Delta pK_a$ , больше 8 [2]. Для индивидуальных солей гуанидина с использованными в настоящем исследовании кислотами рассчитанные значения величины  $\Delta pK_a$  свидетельствуют о практически полном переносе протона (табл. 1). При этом достигнутая полярность таких ионных групп определяется силой кислоты. Наибольшей полярностью характеризуется хлористоводородная соль гуанидина и полярность убывает с понижением силы кислоты.

В синтезированных ОИЖ гуанидиниевые группы ковалентно связаны с олигоэфирной

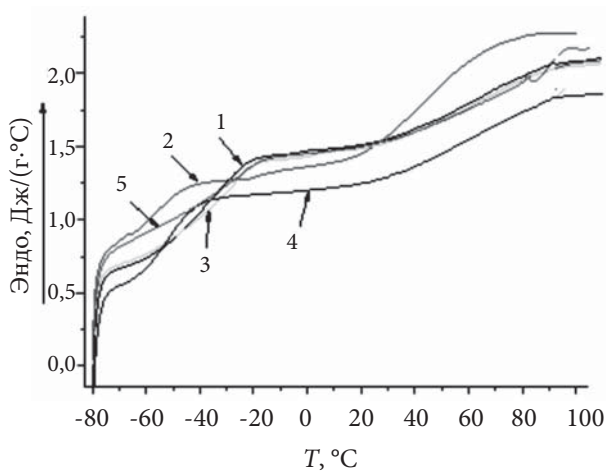


Рис. 4. Зависимость теплоемкости ГОИЖ от температуры: 1 –  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[Ac]^-$ ; 2 –  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[Ts]^-$ ; 3 –  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[H_2PO_4]^-$ ; 4 –  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[HCOO]^-$ ; 5 –  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[Cl]^-$

цепью и по этой причине величина  $pK_a$  такой гуанидиновой группы может отличаться от таковой гуанидина. С целью проверки возможного несоответствия величин  $\Delta pK_a$  связанных гуанидиновых групп и приведенных выше была использована программа ACD/Laboratories [16]. Эта программа даёт возможность откорректировать величину  $pK_a$  такого гуанидинового фрагмента в ОИЖ. Как видно из табл. 1, рассчитанные выше значения  $\Delta pK_a$  и полученные с учётом коррекции указанной программой  $\Delta pK_a^*$ , очень близки по величине и совпадают по характеру изменения.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии синтезированные ОИЖ являются аморфными соединениями с двумя температурами стеклования, что свидетельствует об их двухфазной структуре (табл. 1, рис. 4).

В классических протонных ионных жидкостях стеклование имеет когезионную природу и температура стеклования ( $T_g$ ), как правило, лежит в области отрицательных температур [2]. Отметим, что данные по величине  $T_g$  для гуанидиниевых ионных жидкостей такого типа в литературе отсутствуют [2, 15]. Учитывая амфифильность синтезированных ОИЖ, низкотемпературная  $T_{g1}$  связана со стеклованием микрофазы, образованной гуанидиниевыми фрагментами. Наиболее высокая величина  $T_{g1}$  характерна для микрофазы соединения  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[Cl]^-$ , характеризующегося наиболее высокой степенью когезионного взаимодействия. Уменьшение силы кислоты и увеличение объёма противоиона приводит к более заметному понижению величины  $T_{g1}$  (соединения  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[Ts]^-$  и  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[H_2PO_4]^-$ ). Соединения с карбоксилатными противоионами характеризуются равными значениями величины  $T_{g1}$ .

Природа процесса стеклования, характеризующегося величиной  $T_{g2}$  в данных соединениях, учитывая невысокие значения их ММ, очевидно, также связана с когезионным взаимодействием. Отметим, что величина  $T_g$  исходной эпоксидной смолы составляет  $15\text{ }^\circ\text{C}$  [21]. Введение на оба конца этой цепи ионных фрагментов значительно ужесточает систему и величина  $T_{g2}$  лежит в области более высоких положительных температур. И в этом случае не наблюдается прямой зависимости между изменениями величин  $T_g$  и  $\Delta\rho K_a$ . Наиболее высокое значение  $T_{g2}$  присуще соединению с наивысшей степенью когезионного взаимодействия в жёстких фрагментах ( $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[Cl]^-$ ). Её уменьшение приводит к снижению величины  $T_{g2}$ . Однако увеличение размера аниона приводит к дальнейшему падению величины  $T_{g2}$  даже несмотря на более высокую кислотность  $TsOH$  (соединение  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2Ts^-$ ).

В то же время, это соединение имеет наиболее высокую термостабильность. По данным литературы для классических протонных гуанидиниевых ионных жидкостей величина  $T_d$  существенно зависит от силы, применяемой для нейтрализации кислоты [2, 15]. Например, для протонных тетраметилгуанидиниевых ионных жидкостей с формиатным, перхлоратным, лактатным и фторацетатным противоионами начальная температура разложения составляет  $151, 189, 191$  и  $312\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно [2].

В общем плане ОИЖ представляют интерес в качестве электролитов с безводным механизмом проводимости при температуре выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [10–12]. Известно, что проводимость ( $\sigma$ ) в электролитах определяется количеством носителей заряда и их подвижностью. В свою очередь, проводимость классических ИЖ часто влияет на величину  $T_g$ , которая является показателем энергии когезии ИЖ [2, 15]. Её уменьшение приводит к понижению значения  $T_g$ . Для синтезированных ОИЖ протонная проводимость возрастает с ростом температуры, что свидетельствует о её ионном характере (табл. 1, рис. 5). При этом, как видно из рис. 1, эта зависимость в координатах Аррениуса носит нелинейный характер, что свидетельствует о реализации ионной проводимости преимущественно за счет свободного объема в системе [17]. Поскольку синтезированные ОИЖ являются гетерогенными по структуре,

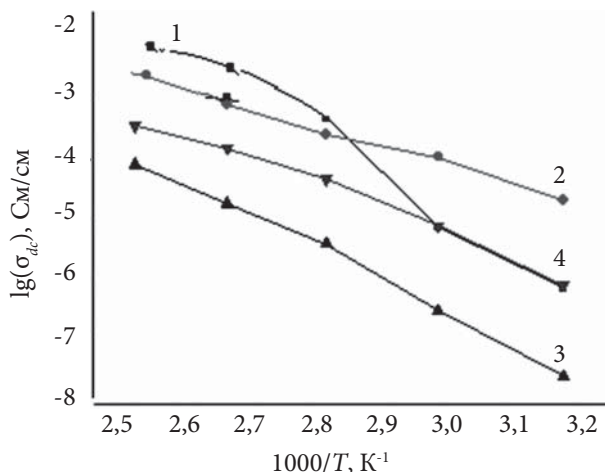


Рис. 5. Зависимость протонной проводимости гуанидиниевых ОИЖ: 1 –  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[Cl]^-$ ; 2 –  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[H_2PO_4]^-$ ; 3 –  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[HCOO]^-$ ; 4 –  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[Ac]^-$ .

проведена оценка их проводимости по отношению к величине  $T_{g1}$ . При  $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ , т.е. до достижения значения  $T_{g2}$ , для проводимости ОИЖ как с неорганическими, так и с органическими противоионами нет прямой зависимости от величины  $T_{g1}$ . По-видимому, учитывая установленный выше характер проводимости для данных ОИЖ, более важным является размер

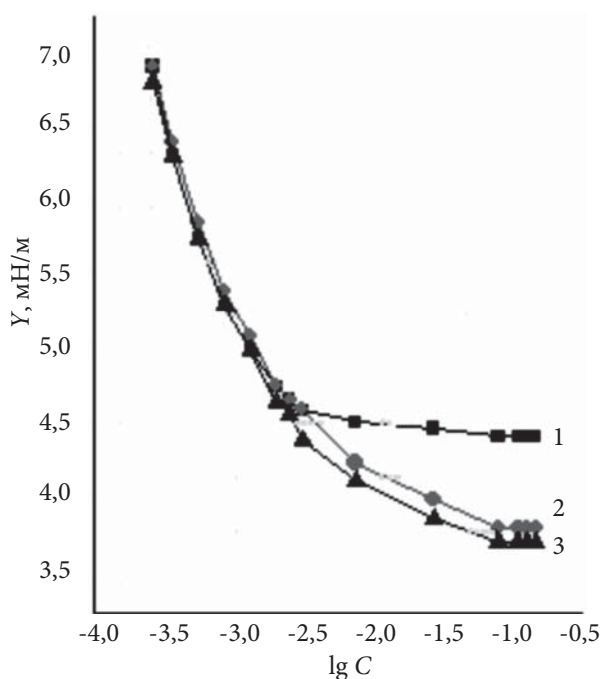


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения ГОИЖ: 1 –  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[Cl]^-$ ; 2 –  $R[X-NH_2]_2^{2+} 2[H_2PO_4]^-$ ; 3 –  $R[X-NH_2]_2^{2+} [HCOO]^-$ .

противоиона – проводимость возрастает с увеличением объёма противоиона. При температуре 120 °С эта роль не столь существенна и проводимость в каждом из рядов выравнивается и имеет один и тот же порядок. Однако проводимость для ОИЖ с неорганическими противоионами примерно на порядок выше и достигает величины  $1,94 \cdot 10^{-3}$  См/см. Эта величина  $\sigma$  на порядок превышает таковую для ранее исследованных ОИЖ с другим типом ионной группы [10–12]. Отметим, что для классических протонных гуанидиниевых ИЖ указанный порядок проводимости достигается уже при комнатной температуре. Например, для таковых на основе тетраметилгуанидиния с лактатным, трифторацетатным и перхлоратным противоионами лежит в пределах  $0,1 \cdot 10^{-3}$ – $1,9 \cdot 10^{-3}$  См/см соответственно, что связано с их более жидким агрегатным состоянием [2].

Дифильная природа синтезированных гуанидиниевых ОИЖ, характеризующаяся наличием алкилароматической гидрофобной составляющей и гидрофильными концевыми гидроксилсодержащими гуанидиниевыми фрагментами, т.е. бианкерным строением, определяет их поверхностно-активные свойства. Данные соединения являются водорастворимыми и для оценки их коллоидно-химических характеристик были определены изотермы поверхностного натяжения их водных растворов. Как видно из рис. 6, синтезированные гуанидиниевые ОИЖ являются мицеллообразующими. Из полученных изотерм рассчитывали значения предельной поверхностной активности ( $K$ ), определяли величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ), а также значения поверхностного натяжения раствора ( $\gamma_{\min}$ ), соответствующего ККМ.

Критерием оценки поверхностной активности соединений является величина  $K$  [20]. Эту характеристику рассчитывали по формуле:

$$K = - \lim_{c \rightarrow 0} (dy / dc),$$

где:  $y$  – поверхностное натяжение водного раствора;  $c$  – концентрация раствора [20]. На величину  $K$  данных ОИЖ влияние противоиона сказывается в пределах одного порядка с наименьшим её значением для соединения  $R[X-NH_2]_2^{2+}2[Cl]^-$  и наибольшей величиной  $\Delta pK_a^*$ . Практически природа противоиона не сказывается на величине ККМ. Более замет-

ным является влияние противоиона на величину  $\gamma_{\min}$  и его связи с величинами  $K$  и  $\Delta pK_a^*$ . Упомянутое выше соединение  $R[X-NH_2]_2^{2+}2[Cl]^-$  характеризуется наименьшим значением  $K$  и наибольшим значением  $\gamma_{\min}$ , в то время как для соединений с близкими значениями  $K$  и  $\Delta pK_a^*$  наблюдаются примерно равные значения  $\gamma_{\min}$ , которые значительно ниже чем у хлористоводородной соли ОИЖ (соединения  $R[X-NH_2]_2^{2+}2[H_2PO_4]^-$  и  $R[X-NH_2]_2^{2+}2[HCOO]^-$ ). Очевидно, изменение данной характеристики связано с различным характером расположения рассматриваемых соединений на межфазной границе [20].

## Выводы

Таким образом, разработан метод синтеза гидроксилсодержащих протонных катионных ОИЖ олигоэфирного типа с органическими и неорганическими противоионами в своем составе. Изучено влияние противоиона на теплофизические, транспортные и поверхностно-активные свойства полученных ОИЖ. Синтезированные ОИЖ характеризуются аморфной структурой и двумя температурами стеклования. Температура стеклования в положительной области увеличивается при переходе от органических противоионов к неорганическим. Проводимость для ОИЖ с неорганическими противоионами примерно на порядок выше, чем для ОИЖ с органическими противоионами. По поверхностной активности они находятся на уровне классических ПАВ. Природа противоиона практически не сказывается на величине граничной поверхностной активности и критической концентрации мицеллообразования. Данные соединения представляют интерес в качестве электролитов с безводным механизмом проводимости, поверхностно-активных соединений, а также исходных реагентов для синтеза ионсодержащих блоксополимеров.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства» в рамках проекта N 5-20.*

*Авторы выражают благодарность Фоменко А.А за оказанную помощь в проведении измерений проводимости.*

REFERENCES

1. Hallett J.P., Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* 2011, **111**, no. 5: 3508–3576. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>.
2. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic ionic liquids: properties and applications. *Chem Rev.* 2008, **108**, no. 1: 206–237. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>.
3. Bideau J., Viau L., Vioux A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, no. 2: 907–925. <https://doi.org/10.1039/C0CS00059K>.
4. Voinczeva I.I., Gembiczkiy P.A. Poliguanidiny - dezinfekcionnye sredstva i polifunkczional'nye dobavki v kompozicionnyye materialy. Moskva. Lakokrasochnaya promyshlennost', 2009: 300.
5. Bogdanov G., Petkova D., Hristeva S., Svinyarov I., Kantlehner W. New Guanidinium-based Room-temperature Ionic Liquids. Substituent and Anion Effect on Density and Solubility in Water. *Z.Naturfosch.* 2010, **65**: 37–48. <https://doi.org/10.1515/znb-2010-0108>.
6. Zhao Z., Ueno K., Angell C. High Conductivity and Dry Proton Motion in Guanidinium Salt Melts and Binary Solutions. *J. Phys. Chem.* 2011, no. 9: 54–59.
7. Tanaka M., Siehl H., Viefhaus T., Frey W., Kantlehner W. An Onion Study of a Guanidinium Salt Ionic Liquid. Experimentally and Computational Characterization of N,N,N',N',N'' - Pentabutyl -N''-benzylguanidinium Bromide. *Z. Naturfosch.* 2009, **64b**: 765–772. <https://doi.org/10.1515/znb-2009-0624>.
8. Zhang P., Liu Y., Fan M., Jiang P. Catalytic performance of a novel amphiphilic alkaline ionic liquid for biodiesel production: Influence of basicity and conductivity *Renewable Energy.* 2016, **86**: 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.08.008>.
9. Zhang C., Ying Z., Luo Q. Poly(hexamethylene guanidine)-Based Hydrogels With Long Lasting Antimicrobial Activity and Low Toxicity. *J. Polym. Sci.-2017, Part A: Polym. Chem.*, **55**, no. 12: 2027–2035. <https://doi.org/10.1002/pola.28581>.
10. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. *Polymer.* 2014, **55**, no. 16: 3349–3359. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.020>.
11. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S. Protic cationic oligomeric ionic liquids of the urethane type. *Polym. Sci. Ser. B.* 2014, **56**: 583–592. <https://doi.org/10.1134/S156009041405011X>.
12. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S. Reactive Oligomeric Protic Cationic Linear Ionic Liquids with Different Types of Nitrogen Centers. *Polym. Sci. Ser. B.* 2018, **60**: 598–611. <https://doi.org/10.1134/S1560090418050160>.
13. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Sobko O.A. Amphiphilic protic anionic oligomeric ionic liquids of hyperbranched structure. *Polym. Sci. Ser. B.* 2017, **59**: 379–391. <https://doi.org/10.1134/S1560090417040108>.
14. Vortman M.Ya., Lemeshko V.N., Shevchenko V.V. Guanidinijsoderzhashchaya oligomernaya kationnaya protonnaya ionnaya zhidkost'. *Dopovidi NAN Ukrayini.* 2019, no. 12: 75–82. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.12.075>.
15. Greaves T., Drummond C. Protic Ionic Liquids: Evolving Structure-Property Relationships and Expanding Applications, Supporting Information. *Chem. Rev.* 2015, **115**, no. 20: 11379–11448. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00158>.
16. Kadar E.P., Wujcik C.E., Wolford D.P. Rapid determination of the applicability of hydrophilic interaction chromatography utilizing ACD Labs Log D Suite: A bioanalytical application. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2008, **863**: 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2007.11.036>.
17. Gray F.M. *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications.* New York: VCH Publishers, Inc., 1991: 245.
18. Li J., Bu F., Ru C., Jiang H. Enhancing the selectivity of Nafion membrane by incorporating a novel functional skeleton molecule to improve the performance of direct methanol fuel cells *J. Mater. Chem. A.* 2020, no. 8: 196–206. <https://doi.org/10.1039/C9TA10215A>.
19. Shevchenko V.V., Gumennaya M.A., Stryutsky A.V., Klimenko N.S., Trachevskii V.V., Klepko V.V., Davidenko V.V. Reactive Oligomeric Protic Cationic Linear Ionic Liquids with Different Types of Nitrogen Centers. *Polym. Sci. Ser. B.* 2018, **60**, no. 5: 380–393. <https://doi.org/10.1134/S1560090418050160>.
20. Abramzon A.A., Bocharov V.V. *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva.* Spravochnik. Pod red. Abramzona A. A. i Gaevoogo G. M. L.: Khimiya, 1979: 376.
21. Avinoviczkaya M.Ya., Matyushov V.F., Magdinez V.V. Svoystva blochny`kh oligomerov na osnove nizkomolekulyarnogo kauchuka i oligodiepoksidov. *Vysokomolek. Soedin. Ser.V.* 1987, **29**, no. 11: 812–816.

Received 13.06.2020



М.Я. Вортман,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

E-mail: vmar1962@i.ua

В.М. Лемешко,

E-mail: vlem1308@gmail.com

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

В.В. Шевченко,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

E-mail: valshevchenko@yandex.ru

## ГУАНИДИНИЙВІСНІ ОЛІГОМЕРНІ ПРОТОННІ КАТІОННІ ІОННІ РІДИНИ

Розроблено метод синтезу реакційноздатних гуанідинийвмісних олігомерних протонних катионних іонних рідин з різними протиіонами у своєму складі взаємодією олігомерного оксіалкілароматичного дієпоксиду з гуанідиним з наступною нейтралізацією продукту неорганічними і органічними кислотами. Їх будова характеризується наявністю гідрофільних гідроксилвмісних гуанідинієвих іонних груп на кінцях гідрофобного алкілароматичного олігоетерного ланцюга. Ці сполуки досліджені методами ІЧ-,  $^1\text{H}$ - і  $^{13}\text{C}$ - ЯМР-спектроскопії, визначені молекулярно-масові характеристики. Вивчено вплив протиіона на теплофізичні, транспортні та поверхнево-активні властивості отриманих олігомерних іонних рідин. Сполуки характеризуються двофазною аморфною структурою з двома температурами склування. Перша лежить в інтервалі від  $-35$  до  $-52$  °С, друга – в межах  $40$ – $70$  °С, а характер зміни цих величин залежить від хімічної природи аніона і його розмірів. Ці ж характеристики визначають початок термоокислювальної деструкції, яка лежить у межах  $143$ – $255$  °С. Протонна провідність гуанідинийвмісних олігомерних протонних катионних іонних рідин з неорганічними аніонами приблизно на порядок вища ніж з органічними і досягає величини  $1,94 \cdot 10^{-3}$  См/см за  $T = 120$  °С. Для цих олігомерів природа аніона практично не впливає на величину граничної поверхневої активності ( $\sim 10^2$  Нм<sup>2</sup>/кмоль) і критичної концентрації міцелоутворення ( $\sim 10^{-2}$  моль/л), але визначає величини мінімального поверхневого натягу водних розчинів ( $37,0$ – $44,3$  мН/м). Синтезовані сполуки являють інтерес як електроліти, що функціонують за безводних умов, фунгіциди, поверхнево-активні речовини, а також вихідні реагенти для синтезу іонвмісних блоккополімерів.

**Ключові слова:** гуанідин, іонні рідини, гуанідинові іонні рідини, олігомерні іонні рідини, структура, іонна провідність, поверхнева активність.

*M. Ya. Vortman,*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

E-mail: vmar1962@i.ua

*V.N. Lemeshko,*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

E-mail: vlem1308@gmail.com

*V.V. Shevchenko,*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

E-mail: valshevchenko@yandex.ru

#### GUANIDINCONTAINING OLIGOMERIC POTONIC CATIONIC IONIC LIQUIDS

A method has been developed for the synthesis of reactive guanidinium-containing oligomeric proton cationic ionic liquids with various counterions in their composition by the interaction of oligomeric hydroxyalkyl aromatic diepoxide with guanidine, followed by neutralization of the product with inorganic and organic acids. Their structure is characterized by the presence of hydrophilic hydroxyl-containing guanidinium ionic groups at the ends of the hydrophobic alkylaromatic oligoether chain. These compounds were characterized by IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, and molecular weight characteristics were determined. The effect of the counterion on the thermophysical, transport, and surface-active properties of the obtained oligomeric ionic liquids was studied. These compounds are characterized by a two-phase amorphous structure with two glass transition temperatures. The first lies in the range of  $-35$  –  $-52$  °C, the second in the range of  $40$ – $70$  °C, and the nature of the change in these quantities depends on the chemical nature of the anion and its size. The same characteristics determine the onset of thermo-oxidative degradation, which lies in the region of  $143$ – $255$  °C. The proton conductivity of guanidinium-containing oligomeric proton cationic ionic liquids with inorganic anions is about an order of magnitude higher than with organic and reaches  $1,94 \cdot 10^{-3}$  S/cm at  $120$  °C. For these oligomers, the nature of the anion practically does not affect the value of the limiting surface activity ( $\sim 10^2$  Nm<sup>2</sup>/kmol) and the critical micelle formation concentration ( $\sim 10^{-2}$  mol/l), but determines the minimum surface tension of aqueous solutions ( $37,0$ – $44,3$  mN/m). The synthesized compounds are of interest as electrolytes operating under anhydrous conditions, fungicides, surfactants, as well as starting reagents for the synthesis of ion-containing block copolymers.

**Key words:** *guanidine, ionic liquids, guanidinium ionic liquids, oligomeric ionic liquids, structure, ionic conductivity, surface activity.*