



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.297>

УДК 541.49:546.791.6 +546.73

**В.В. ШЕВЧЕНКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,

e-mail: valpshevchenko@gmail.com

ORCID: 0000-0003-2100-4468

**М.Я. ВОРТМАН,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,

e-mail: vmar1962@i.ua

ORCID: 0000-0003-0092-6009

**В.М. ЛЕМЕШКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

ORCID: 0000-0003-1916-2301

**Л.А. ГОНЧАРЕНКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

ORCID: 0000-0001-7552-0770

**С. М. КОБИЛІНСЬКИЙ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

ORCID: 0000-0002-4915-2502

## **ГУАНІДИНІЙВМІСНІ ОЛІГОМЕРНІ КАТІОННІ ПРОТОННІ ІОННІ РІДИНИ**

*Розроблено метод синтезу здатних до реакцій конденсації гуанідинійвмісних катіонних протонних олігомерних іонних рідин (ОІР) реакцією діанового епоксидного олігомеру з гуанідиній-гідрохлоридом. Ці сполуки характеризуються амфіфільною будовою сполученням гнучкого олігоетерного або гідроксилвмісного гуанідинієвого олігоетерного блоку з кінцевими гідроксилвмісними гуанідинієвими фрагментами. Такі сполуки здатні до супрамолекулярної організації за рахунок самоасоціації гнучких олігоетерних блоків із кінцевими гідроксилвмісними гуанідинієвими фрагментами зовні утворюваного кластеру. Вони характеризуються двома температурами склування, які істотно різняться за величиною. Структура, утворена гнучкою олігоетерною складовою, визначається її сегментальною рухливістю за температури склування 70–85 °С, а кінцеві гуанідинієві фрагменти відповідальні за прояв когезійної природи склування олігомеру в цілому за температури склування від -70 до -60 °С, яка характерна для класичних іонних рідин. Протонна провідність синтезованих сполук за безводних умов досягає величини  $1,94 \cdot 10^{-3}$  См/см за  $T=120$  °С і визначається не абсолютною величиною введених протонів, а питомою їх кількістю щодо ММ олігомерів. Синтезовані ОІР представляють інтерес як електроліти з безводним механізмом провідності та вихідні реагенти для синтезу іоновмісних блоккополімерів різного функціонального призначення.*

**Ключові слова:** іонні рідини, олігомерні іонні рідини, гуанідин, гуанідинієві іонні рідини, температура склування, іонна провідність.

Цитування: Шевченко В.В., Вортман М.Я., Лемешко В.М., Гончаренко Л.А., Кобилінський С.М. Гуанідинійвмісні олігомерні катіонні протонні іонні рідини. *Полімерний журнал*. 2022. **44**, № 4. С. 297—303. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.297>

## Вступ

Нами розвивається напрям створення здатних до реакцій конденсації олігомерних іонних рідин (ОІР) різної молекулярної архітектури, дослідження їхніх структури і властивостей [1–4]. ОІР посідають проміжне місце між класичними іонними рідинами і отримуваними на їх основі полімерними аналогами іонних рідин. У них поєднуються особливості структури та властивостей перших і других типів іоновмісних сполук з особливостями олігомерного стану речовин [5], із цього погляду ОІР можна розглядати як окремий тип іонних рідин [1–4]. Синтез лінійних ОІР відбувається шляхом введення реакційноздатних іоновмісних фрагментів на кінці олігомерного ланцюга. ОІР зберігають рідинний стан в широкому діапазоні температур на відміну від полімерних аналогів іонних рідин. ОІР притаманна істотна амфіфільність, зумовлена наявністю гнучкого блока з гідрофільними іонними фрагментами на його кінцях. Це позначається на особливостях структурної організації ОІР, яка викликана проявом міжмолекулярної взаємодії гнучких олігомерних ланцюгів [1–3].

Зазначимо, що кінцевий іоновмісний фрагмент в ОІР крім реакційної здатності може бути наділений тією чи іншою функціональною дією. При цьому на особливу увагу заслуговує використання в синтезі ОІР самої сильної органічної основи гуанідину та його похідних. Гуанідинієві сполуки характеризуються високими біоцидною активністю, протонною провідністю, каталітичною дією тощо [6–10].

Напрямок синтезу, дослідження структури і властивостей реакційноздатних протонних ОІР на основі гуанідину було започатковано та розвинуто нами останнім часом. Так, реакцією олігоетерного ароматичного дієпоксиду з двократним мольним надлишком гуанідину з подальшою нейтралізацією продукту соляною кислотою отримано перший представник реакційноздатної гуанідинієвої протонної катіонної ОІР [11]. Цей підхід був використаний в реакції епоксидних олігомерів з іншими гідрофобним блоком і нейтралізуючими агентами [12–14]. Показана можливість істотної зміни теплофізичних і транспортних властивостей отриманих протонних гуанідинієвих ОІР, їх перспективність як іонпровідних середовищ

за умов відсутності вологи і підвищених температур.

Згаданий вище факт прояву міжмолекулярної взаємодії гнучких олігомерних ланцюгів викликає значний інтерес для виявлення структурної організації таких ОІР і її впливу на їхні характеристики. Для подальшого розвитку напряму синтезу зазначеного типу гуанідинієвих ОІР представляється перспективним регулювання співвідношення між гідрофобними олігоетерними і гідрофільними гідроксилвмісними гуанідинієвими фрагментами в складі олігомерного ланцюга зі збереженням гуанідинієвих фрагментів на кінцях олігомерного ланцюга різної довжини. При синтезі це досягається зміною співвідношення між вихідним реакційноздатним олігоетером і гуанідином за умов надлишку останнього.

Метою цієї роботи є синтез реакційноздатних протонних олігоетерних гідрохлоридних гуанідинієвих ОІР різної молекулярної маси з кінцевими гуанідинієвими фрагментами на основі алкілароматичного дієпоксиду та дослідження особливостей їхніх структури і фізико-хімічних властивостей.

## Експериментальна частина

### Матеріали.

Діановий епоксидний олігомер DER-331 – ММ 365 г/моль, масова частка епоксидних груп 23,5 %, ОН груп 0,6 % зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 2–6 год. за  $T=80-90$  °С та залишкового тиску 2 мм. рт. ст. Солянокислий гуанідин (фірми Aldrich) – ступінь чистоти 99,9 % етанол-ректифікат медичний використовували без додаткового очищення. Диметилформамід (ДМФА) очищували перегонкою.

### Синтез.

Синтез катіонних гуанідинієвих ОІР проводили за розробленою нами методикою реакцією епоксидного олігомеру DER-331 і гуанідину в формі основи [11], за мольного співвідношення компонентів олігоепоксид:гуанідин 1:2 (ОІР-1), 3:4 (ОІР-2) та 5:6 (ОІР-3). Синтез ОІР проводили за температури 50–60 °С протягом 2–3 год з подальшою обробкою реакційної маси соляною кислотою для переведення продукту в сольову форму. Утворену ОІР виділяли з реакційної суміші переосадженням у діетиловий етер, після чого сушили за кімнатної

температури у вакуумі до постійної маси. Вихід 93–95 %. У конденсованому стані синтезовані ОІР – це низьков'язкі смолоподібні речовини, розчинні у воді, спирті, ацетоні, хлороформі, діоксані, диметилформаміді.

**ОІР-1.**

ІЧ-спектр:  $\nu$ OH,  $\nu$ NH (3200–3550  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ C–H, –CH, –CH<sub>2</sub> і –CH<sub>3</sub> (2869–2964  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$  C=N,  $\nu$  ar C–C,  $\delta$  NH,  $\delta$  C–H, CH<sub>2</sub> і CH<sub>3</sub> (1460–1640  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$  C–O (1110  $\text{cm}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,72 (–CH<sub>3</sub>); 2,58 (CH<sub>2</sub>–CH–OH); 2,73 (CH<sub>2</sub>–NH); 3,58 м.д. (CH–OH); 3,96 (CH–OH); 7,0; 7,2 (Ar–H); 8,4; 8,6 (NH<sub>2</sub>) м.д.

<sup>13</sup>C ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 30,9 (–CH<sub>3</sub>); 42,2 (–C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); –NH–CH<sub>2</sub>–CH–OH); 68,8 (–CH–OH); 73,5 (O–CH<sub>2</sub>–CH–OH); 114,9; 127,1 (Ar–C); 156 (Ar–C–O); 160,0 (–C=N) м.д.

**ОІР-3.**

ІЧ-спектр:  $\nu$  OH,  $\nu$  NH (3200–3550  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$  C–H, –CH, –CH<sub>2</sub> і –CH<sub>3</sub> (2869–2964  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$  C=N,  $\nu$  ar C–C,  $\delta$  NH,  $\delta$  C–H, CH<sub>2</sub> і CH<sub>3</sub> (1460–1640  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$  C–O (1110  $\text{cm}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,72 (–CH<sub>3</sub>); 2,58 (CH<sub>2</sub>–CH–OH); 2,73 (CH<sub>2</sub>–NH); 3,58 м.д. (CH–OH); 3,96 (CH–OH); 7,0; 7,2 (Ar–H); 7,8 (NH<sub>2</sub>) м.д.

<sup>13</sup>C ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 30,9 (–CH<sub>3</sub>); 42,2 (–C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); –NH–CH<sub>2</sub>–CH–OH); 68,8 (–CH–OH); 73,5 (O–CH<sub>2</sub>–CH–OH); 114,9; 127,1 (Ar–C) м.д.

**Методи дослідження.**

Молекулярну масу гуанідинієвих гідрохлоридних ОІР визначали за допомогою комплекту для рідинної хроматографії DuPont LC 8800 Sizeexclusion із бімодальними колонками Zorbax PSM. Вимірювання проводили за температури 35 °С, швидкість потоку елюента становила 0,3 мл/хв. Для аналізу використовували 0,25 %-вий розчин ОІР у ДМФА об'ємом 75 мл.

ІЧ-спектри з Фур'є перетворенням знімали на спектрофотометрі «TENSOR 37» у спектральній області 6000–400  $\text{cm}^{-1}$  у таблетках KBr. <sup>1</sup>H ЯМР- і <sup>13</sup>C ЯМР-спектри знімали на приладі «Varian VXR-400 MHz» CDCl<sub>3</sub>.

Теплофізичні характеристики визначали на приладі Q2000 (TA Instruments, USA) в діапазоні температур від -90 до +150 °С за швидкості нагрівання 20 °С/хв.

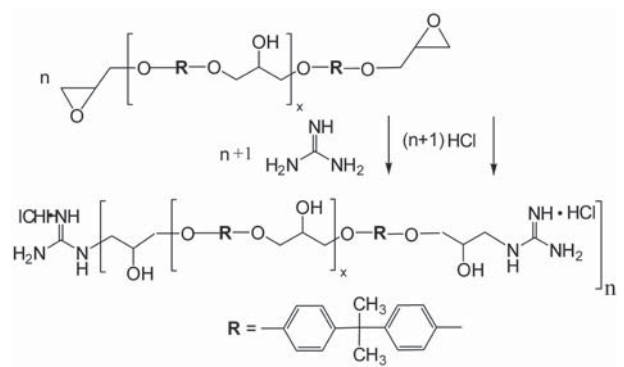
Іонну провідність ( $\sigma_{dc}$ ) визначали методом діелектричної релаксаційної спектроскопії

в температурному інтервалі 30–120 °С з використанням діелектричного спектрометра на основі моста змінного струму Р5083 з двоелектродною коміркою з нержавіючої сталі. Частотний діапазон вимірювань становив 0,1–100,0 кГц. Перед початком дослідження зразки прогрівали до температури 100 °С протягом 30 хв у потоці сухого азоту для видалення вологи, сорбованої з повітря. Вимірювання проводили в потоці сухого азоту.

**Результати досліджень та їх обговорення**

Запропонований в цьому дослідженні метод синтезу реакційноздатних протонних олігоетерних гідрохлоридних гуанідинієвих ОІР різної ММ базувався на реакції діанового епоксидного олігомеру з гуанідином в основній формі за мольних співвідношень олігоепоксид:гуанідин 1:2, 3:4 та 5:6 із подальшим перетворенням гуанідинових фрагментів у цільових продуктах в іонну форму з нейтралізацією гуанідинових груп соляною кислотою (схема). Синтезовані ОІР охарактеризовані методами ІЧ-, <sup>1</sup>H ЯМР- і <sup>13</sup>C ЯМР- спектроскопії (див. експериментальну частину).

Відомо, що важливою характеристикою протонних рідин є ступінь переносу протона від кислоти до основи, що впливає на ступінь іонності утворюваного зв'язку [15]. Виходячи з сили гуанідину і соляної кислоти як основи і кислоти відповідно утворення гуанідинієвих гідрохлоридних фрагментів супроводжується повним переносом протона від кислоти до основи [6, 7].



$n = 1$  (ОІР-1),  $3$  (ОІР-2),  $5$  (ОІР-3).

**Схема.** Синтез гуанідинієвих ОІР

Таблиця. Характеристики синтезованих гуанідинієвих ОІР

ОІР	$M_n$ , г/моль розраховано	$M_n$ , г/моль знайдено	$M_w/M_n$	$T_{g1}$ , °C	$T_{g2}$ , °C	Кількість іонних груп, мекв/г	$\sigma$ , См/см, 120 °C
ОІР-1*	540	560	1,02	-70	70	3,7	$1,94 \cdot 10^{-3}$ *
ОІР-2	1480	-	-	-65	80	2,7	$9,8 \cdot 10^{-4}$
ОІР-3	2400	2200	1,10	-60	85	2,5	$2,5 \cdot 10^{-4}$

\*Дані з [11].

Характеристики синтезованих сполук і дані їх структури та іонної провідності наведені в таблиці. Визначені значення  $M_n$  близькі до розрахованих, а молекулярно-масовий розподіл ( $M_w/M_n$ ) лежить у досить вузькому інтервалі.

Як видно з наведеної формули, синтезовані гуанідинієві ОІР характеризуються амфіфільною будовою. Але якщо в отриманій сполуці ОІР-1 гідрофобний гнучкий блок представляє лише олігоетерний ланцюг, то в сполуках ОІР-2 і ОІР-3 олігоетерний ланцюг містить у своєму складі і гідроксилвмісні гуанідинієві фрагменти за різного їх співвідношення. Всі синтезовані сполуки містять кінцеві гідрофільні гідроксилвмісні гідрохлоридні гуанідинієві фрагменти. Тобто, до реакцій конденсації здатні як гнучкий олігоетерний, так і кінцеві складові синтезованих ОІР.

Прояв температури склування такого типу синтезованих гуанідинієвих ОІР, як і зазначалося нами раніше [11], має свою специфіку. Як відомо, процес склування в класичних низькомолекулярних протонних іонних рідинах має когезійну природу, температура склування ( $T_g$ ) має одне значення і лежить, як правило, в області мінусових температур [2, 7]. На відміну від цього синтезовані гуанідинієві ОІР

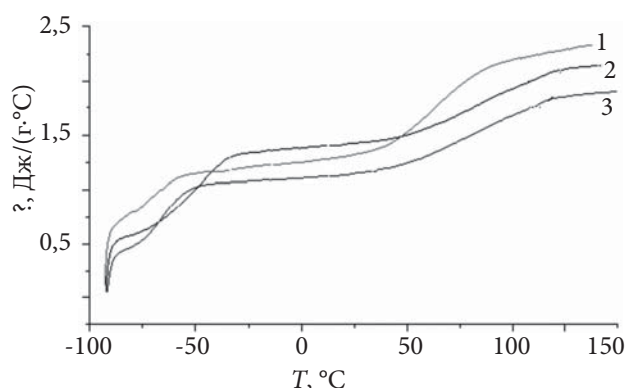


Рис. 1. Залежність теплоємності ОІР від температури: 1 – ОІР-1; 2 – ОІР-2; 3 – ОІР-3

характеризуються двома величинами  $T_g$ , які істотно різняться за величиною і лежать у мінусовій ( $T_{g1}$ ) і плюсовій ( $T_{g2}$ ) областях (рис. 1, таблиця). Це істотно відрізняє їх структуру від такої класичних протонних іонних рідин.

Слід відмітити, що величина  $T_g$  вихідного епоксидного олігомеру становить 15 °C, що пов'язано з сегментальною рухливістю олігоетерної складової [16]. Виходячи з цього прояв склування за  $T_{g2}$  в синтезованих зразках визначається саме цією складовою, що ускладнюється наявністю кінцевих іонних гуанідинієвих фрагментів у разі сполуки ОІР-1 і особливо з введенням цих фрагментів у ланцюг олігоетерної складової в сполуках ОІР-2 і ОІР-3. Наявність останніх в олігоетерній складовій сприяє інтенсивнішій взаємодії між гнучкими блоками за рахунок додаткових водневих зв'язків гідроксильних груп й іон-іонних взаємодій. Між величинами  $T_{g1}$  і  $T_{g2}$  існує очікувана залежність, а саме поява і збільшення кількості гуанідинієвих іонних груп приводить до підвищення жорсткості системи в цілому зі зростанням як величини  $T_{g1}$  до -60 °C, так і величини  $T_{g2}$  до 85 °C (таблиця).

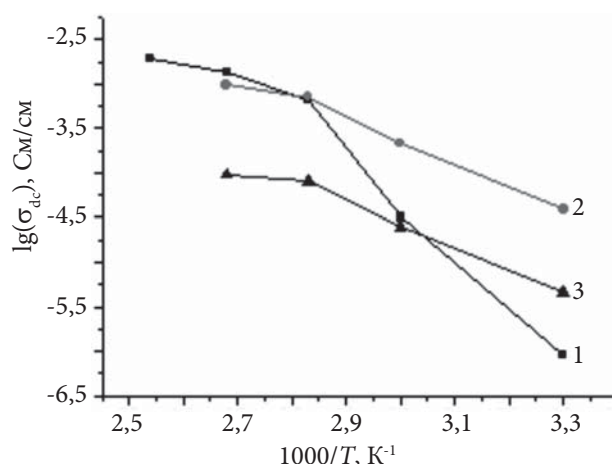


Рис. 2. Залежність протонної провідності гуанідинієвих ОІР від температури: 1 – ОІР-1; 2 – ОІР-2; 3 – ОІР-3



Наявність двох температур склування в синтезованих амфільних за будовою ОІР і наведений характер їх зміни свідчать про реалізацію супрамолекулярної організації в таких іонвмісних олігомерах. Він пов'язаний з утворенням кластерів за рахунок міжмолекулярних взаємодій між гнучкими блоками, які характеризуються величиною  $T_{g2}$  і визначаються їх сегментальною рухливістю. Кінцеві іонні групи утворених кластерів визначають, як і у разі класичних іонних рідин, енергію когезії системи, яка характеризується величиною  $T_{g1}$ . Отже, характер дії гідроксилвмісних гуанідинієвих фрагментів у синтезованих ОІР залежить від їх місцезоташування в ланцюзі олігомеру.

Синтезовані ОІР представляють інтерес як електроліти з безводним механізмом провідності за температури вище 100 °С [17]. Для синтезованих ОІР протонна провідність ( $\sigma$ ) зростає з підвищенням температури, що свідчить про її іонну природу (таблиця). Як видно з рис. 2, ця залежність у координатах Ареніуса має нелінійний характер, що свідчить про реалізацію іонної провідності переважно за рахунок вільного об'єму в системі [18].

Необхідно відмітити виявлену характерну особливість протонної провідності в синтезованих олігомерних системах. Відомо, що провідність в електролітах визначається кількістю носіїв заряду та їх рухливістю [6, 7]. У той же час для синтезованих систем збільшення загальної абсолютної кількості введених протонів не спричиняє зростання величини  $\sigma$  (таблиця). З одного боку, з урахуванням ММ синтезованих ОІР відносна кількість протонів зменшується зі зростанням ММ. Найвищою провідністю характеризується сполука ОІР-1 із найменшим значенням ММ. З іншого боку, зростання ММ приводить до підвищення в'язкості системи в цілому і спаду рухливості протонів, що і сприяє зменшенню провідності при переході до сполуки ОІР-2 і далі до сполуки ОІР-3. Слід відмітити досить високе значення величини  $\sigma$  для сполуки ОІР-1 за  $T=120$  °С за відсутності вологи [19], що робить цей тип

сполук перспективним для подальшого дослідження.

## Висновки

Розроблено метод синтезу здатних до реакції конденсації гуанідинійвмісних катіонних протонних ОІР реакцією діанового епоксидного олігомеру з гуанідином в основній формі за різного мольного співвідношення олігоепоксид/гуанідин з наступним переведенням гуанідинових фрагментів у цільових продуктах у гідрохлоридну форму. Характерною особливістю будови отриманих ОІР є амфільність будови з наявністю гідроксилвмісних гуанідинієвих фрагментів на кінцях гідрофобного олігоетерного ланцюга, а також у складі олігоетерного ланцюга. Дані ОІР характеризуються двома температурами склування, які істотно різняться за величиною і лежать в мінусовій і плюсовій областях. Це свідчить про супрамолекулярну структуру систем, характерною особливістю якої є кластерна самозбірка за рахунок самоасоціації гнучких олігоетерних блоків з кінцевими гідроксилвмісними гуанідинієвими фрагментами зовні кластера. Структура, утворена гуанідинійвмісною олігоетерною складовою, визначається її сегментальною рухливістю за величини  $T_{g2}$  в плюсовій області, а кінцеві гуанідинієві фрагменти відповідальні за прояв когезійної природи величини  $T_{g1}$  олігомеру в цілому в мінусовій області, яка характерна для класичних іонних рідин. Збільшення вмісту іонних груп у синтезованих ОІР приводить до підвищення жорсткості системи в цілому зі зростанням як величини  $T_{g1}$ , так і величини  $T_{g2}$ . Протонна провідність синтезованих сполук визначається не абсолютною величиною введених протонів, а питомою їх кількістю щодо ММ олігомерів, що зумовлено підвищенням в'язкості системи з ростом ММ. Синтезовані ОІР представляють інтерес як електроліти з безводним механізмом провідності та вихідні реагенти для синтезу іонвмісних блоккополімерів різного функціонального призначення.

## REFERENCES

1. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumenna M.A., Fomenko A.A., Bliznyuk V.N., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Tsukruk V.V. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. *Polymer*. 2014. 55, no. 16: 3349. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.020>.

2. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumennaya M.A., Fomenko A.A., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Bliznyuk V.N., Dorokhin A.V. Protic Cationic Oligomeric Ionic Liquids of the Urethane Type. *Polymer Science, Ser. B.* 2014, **56**, no. 5: 583. <https://doi.org/10.1134/S156009041405011X>.
3. Shumskii V.F., Shevchenko V.V., Gumennaya M.A., et al. Synthesis and properties of polymeric analogs of ionic liquids *Colloid Journal*, 2019, **81**, no. 6: 804–816. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19050132>.
4. Shevchenko V., Gumenna M., Lee H., Klimenko N., Stryutsky A., Trachevsky V., Korolovych V., Tsukruk V. Reactive amphiphilic aprotic ionic liquids based on functionalized oligomeric silsesquioxanes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2021, **94**: 2263–2271. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20210211>.
5. Mezhevikovsky S.M., Arinstein A.E., Deberdeev R.Y. Oligomeric state of a substance: monograph. Moscow: Nauka, 2005 [in Russian].
6. 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>.
7. Greaves T., Drummond C. Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications, *Chem. Rev.* 2015, **115**, no. 20: 11379–11448. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00158>.
8. Voinceva I.I., Gembickii P.A. Poliguanidini - dezinfekcionnie sredstva i polifunkcionalnie dobavki v kompozicionnie materialii Moskva, Lakokrasochnaya promishlennost, 2009: 300.
9. 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.
10. 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>.
11. Vortman M. Ya., Lemeshko V.N., Shevchenko V.V. Guanidiniisoderzhashaya oligomernaya kationnaya protonnaya ionnaya zhidkost. *Dopovidi NAN Ukrayini*. 2019, no. 12: 75–82. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.12.075>.
12. Vortman M. Ya., Lemeshko V.N., Vakulyuk P.V., Furtat I.M., Shevchenko V.V. Guanidinijsoderzhashchie oligomernye kationnye protonnye ionnye zhidkosti s biocidnoy aktivnost'yu *Polimernij zhurnal*. 2020, **42**, no. 3: 209–217. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.03.209>.
13. Vortman M. Ya., Lemeshko V.N., Shevchenko V.V. Guanidinijsoderzhashchie oligomernye kationnye protonnye ionnye zhidkosti. *Polimernij zhurnal*. 2020, **42**, no. 3: 199–208. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.03.199>.
14. Vortman M. Ya., Lemeshko V.N., Goncharenko L.A., Kobilinskii S.M., Shevchenko V.V. Oligomerna guanidiniivmisna protonna kationna ionna ridina. *Polimernii zhurnal*. 2021, **43**, no. 4: 304–310. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.04.304>.
15. Greaves T. L., Weerawardena A., Krodkiewska I., Drummond C. J. Protic Ionic Liquids: Physicochemical Properties and Behavior as Amphiphile Self-Assembly Solvents. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**: 896–905. <https://doi.org/10.1021/jp0767819>.
16. Avinovickaya M. Ya., Matyushov V. F., Magdinec V. V. Svoistva blochnih oligomerov na osnove nizkomolekulyarnogo kauchuka i oligodiepoksidov. *Visokomolek. soedin. Ser. B.* 1987, **29**, no. 11: 812–816. <https://doi.org/10.1007/BF00707747>.
17. Mecerreyes D. Polymeric ionic liquids. Broadening the properties and application of polyelectrolytes. *Prog. Polym. Sci.* 2011, **36**: 1629–1648. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007>.
18. Gray F.M. *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. New York: VCH Publishers, Inc., 1991: 245.
19. Shaplov A.S., Ponkratov D.O., Vlasov P.S., Lozinskaya E.I., Komarova L.I., Malyshkina I.A., Vidal F., Nguyen G.T.M., Armand M., Wandrey C., Vygodskii Ya.S. Synthesis and properties of polymeric analogs of ionic liquids. *Polymer Sci. B*, 2013, **55**: 122–138. <https://doi.org/10.1134/S1560090413030044>.

Received 01.11.2022

V.V.Shevchenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,  
e-mail: valpshevchenko@gmail.com

M.Ya. Vortman,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,  
e-mail: vmar1962@i.ua

V.N. Lemeshko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

L.A. Goncharenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

S.M. Kobylinskiy,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

#### GUANIDINIUM-CONTAINING OLIGOMER CATIONIC PROTONIC IONIC LIQUIDS

*By reacting a dian epoxy oligomer with guanidinium hydrochloride, a synthesis method of guanidinium-containing cationic proton oligomeric ionic liquids (OIL) capable of condensation reactions was developed. These compounds are characterized by an amphiphilic structure combining a flexible oligoether or hydroxyl-containing guanidinium oligoether block with terminal hydroxyl-containing guanidinium fragments. These compounds are capable of supramolecular organization due to the self-association of flexible oligoether blocks with terminal hydroxyl-containing guanidinium fragments from the outside of the formed cluster. They are characterized by two glass transition temperatures, which differ significantly in magnitude. The structure formed by the flexible oligoether component is determined by its segmental mobility with the glass transition temperature in the range (70–85 °C), and the terminal guanidinium fragments are responsible for the manifestation of the cohesive nature of the glass transition of the oligomer as a whole with the glass transition temperature in the range (-70)–(-60 °C), which characteristic of classical ionic liquids. The proton conductivity of the synthesized compounds in anhydrous conditions reaches a value of  $1,94 \cdot 10^{-3}$  S/cm at 120 °C and is determined not by the absolute value of the introduced protons, but by their specific number in relation to the MW oligomers. The synthesized OIL are of interest as electrolytes with an anhydrous conduction mechanism and starting reagents for the synthesis of ion-containing block copolymers of various functional purposes.*

**Key words:** ionic liquids, oligomeric ionic liquids, guanidine, guanidinium ionic liquids, glass transition temperature, ionic conductivity.