

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.12.075>

УДК 541.49:546.791.6 +546.73

**М.Я. Вортман, В.Н. Лемешко, В.В. Шевченко**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

E-mail: valpshevchenko@gmail.com

## **Гуанидинийсодержащая олигомерная катионная протонная ионная жидкость**

*Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В.В. Шевченко*

*Реакцией олигомерного оксиалкилароматического диэпоксида с гуанидином с последующей нейтрализацией продукта соляной кислотой синтезирован новый тип реакционноспособных протонных катионных олигомерных ионных жидкостей. Его строение характеризуется наличием гуанидиниевых групп на концах гидрофобной алкилароматической гидроксилсодержащей олигоэфирной цепи. Химическое строение данного соединения охарактеризовано методами ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, определены его молекулярно-массовые характеристики. Синтезированная протонная олигомерная ионная жидкость характеризуется аморфной структурой с температурой стеклования  $70^\circ\text{C}$ . Величина протонной проводимости данного соединения составляет  $1,94 \cdot 10^{-3}$  См/см при  $120^\circ\text{C}$ , а по поверхностной активности оно находится на уровне классических поверхностно-активных веществ. Синтезированная олигомерная ионная жидкость представляет интерес в качестве электролита, функционирующего в безводных условиях, фунгицида, поверхностно-активного вещества, а также исходного реагента для синтеза ионсодержащих блок-сополимеров.*

**Ключевые слова:** ионные жидкости, протонная катионная олигомерная ионная жидкость, гуанидинийсодержащая олигомерная ионная жидкость.

К ионным жидкостям (ИЖ) относятся протонные, апротонные и цвиттер-ионные соединения с температурой плавления ниже  $100^\circ\text{C}$ , содержащие в своём составе органический катион [1, 2]. Благодаря комплексу уникальных свойств, связанных с их химической и электрохимической стабильностью, низким давлением паров, высокой ионной проводимостью и растворяющей способностью, они нашли широкое практическое применение [1–3]. Особый интерес представляют ИЖ, синтезируемые с использованием самого сильного органического основания гуанидина и его производных [4]. Помимо указанных выше общих свойств ИЖ, гуанидиниевые ИЖ характеризуются также высокой биоцидной активностью [4].

В результате синтеза на основе способных к полимеризации низкомолекулярных ИЖ их полимерных аналогов (ПИЖ) создан новый тип полиэлектролитов, объединяющих свойства низкомолекулярных ИЖ с макросвойствами полимерных систем [5–8]. Среди гуанидинийсодержащих ПИЖ, привлекших внимание практической востребованностью в

плане биоцидных свойств, наибольшее распространение получил полигексаметиленгуанидинийхлорид [5, 9]. Он синтезируется поликонденсацией гексаметилендиамина и гуанидинийхлорида. Эта же схема положена в основу синтеза протонного полигексаметиленгуанидиния с другими противоионами (фосфат, формиат) [4]. Описаны катионные протонные полиалкиленгуанидины с такими противоионами, как  $\text{BF}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$  [10–12]. Высокая реакционная способность гуанидинового фрагмента стимулировала исследования в направлении химической модификации полиалкиленгуанидинийхлорида с целью придания ему дополнительных функциональных возможностей. Например, синтезированы производные полигексаметиленгуанидинийхлорида с метилольными, акрилатными группами в своем составе, которые используются для получения рН чувствительных гидрогелей [9].

Олигомерные ионные жидкости (ОИЖ) занимают промежуточное положение между низкомолекулярными и полимерными ИЖ [10]. Как и ионные жидкости, ОИЖ подразделяются на протонные и апротонные, а как полимерные аналоги ИЖ — также на анионные и катионные [13, 14]. По молекулярной архитектуре ОИЖ подразделяются на линейные, соединения дендритной структуры (дендроны, дендримеры, гиперразветвленные соединения) и звездообразные (как правило, органо-неорганические олигосилсесквиоксаны). Они перспективны для использования в качестве полимерных электролитов в различных электрохимических устройствах, в сенсорных технологиях [13].

Протонные катионные ОИЖ на основе гуанидина в литературе не описаны. Целью настоящего исследования является разработка метода синтеза первого представителя протонной катионной реакционноспособной ОИЖ с концевыми гуанидиниевыми группами.

**Экспериментальная часть. Материалы.** Диановый эпоксидный олигомер DER-331— ММ 365 г/моль, массовая доля эпоксидных групп 23,5 %, ОН групп 0,6 %, обезвоживали нагреванием в вакууме в течение 2–6 ч при 80–90 °С и остаточном давлении 2 мм рт. ст. Солянокислый гуанидин (“Aldrich”) со степенью чистоты 99,9 % использовали без дополнительной очистки. Этанол-ректификат медицинский 96,0 % использовали без дополнительной очистки. Диметилформамид (ДМФА) очищали перегонкой.

**Синтез гуанидинийсодержащей ОИЖ.** К 36,5 г (0,1 моля) эпоксидного олигомера в 70 % растворе этанола при постоянном перемешивании быстро добавляли спиртовый раствор гуанидина 11,9 г (0,2 моля), полученного непосредственно перед реакцией. Для этого 19,0 г (0,2 моля) солянокислого гуанидина в виде 50 % раствора в этаноле обрабатывали 8,0 г (0,2 моля) гидроксида натрия (50 % раствор в этаноле). Образовавшийся хлорид натрия отделяли фильтрованием. Синтез ОИЖ проводили при 50–60 °С в течение 2–3 ч с последующей обработкой реакционной массы 7,3 г (0,2 моля) соляной кислотой для перевода продукта в солевую форму. Образовавшуюся ОИЖ выделяли из реакционной смеси пересаживанием в диэтиловый эфир, после чего сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Выход 54,3 г (93 %). Полученная ОИЖ является смолообразным веществом желтого цвета, растворима в воде, этаноле, метилэтилкетоне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде и нерастворима в ацетоне, этилацетате, тетрагидрофуране, гексане.

**Методы исследования.** ИК-спектры с преобразованием Фурье снимали на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области 6000–400  $\text{cm}^{-1}$  в таблетках KBr.  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{13}\text{C}$  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 35 °С, скорость потока элюента составляла 0,3 мл/мин. Для анализа использовали 0,25 % раствор ОИЖ в ДМФА объемом 75 мл.

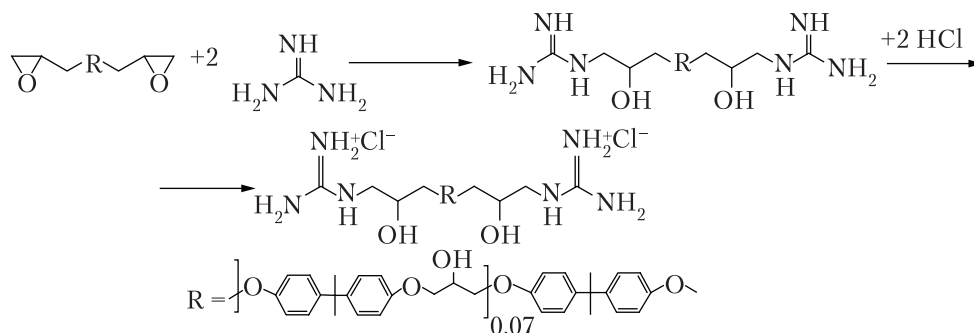
Теплофизические характеристики определяли на приборе Q2000 (TA Instruments, США) в воздухе в диапазоне температур 90–150 °С со скоростью нагревания 20 °С/мин.

Ионную проводимость ( $\sigma_{dc}$ ) 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 кГц. Перед началом исследования образцы прогревали до 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 ОИЖ определяли по методу Вильгельми [15] при 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 составляла 0,1 мН/м для уровня доверительной вероятности 0,95. На основе полученных данных строились изотермы поверхностного натяжения.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Синтез протонной катионной ОИЖ основывался на введении гуанидиниевых фрагментов в качестве концевых групп олигоэфирной алкилароматической цепи. С этой целью осуществляли реакцию гуанидина с диановым эпоксидным олигомером — диглицидиловым эфиром дифенилолпропана. Эта реакция характеризуется легкостью раскрытия оксиранового кольца таким сильным нуклеофилом, как гуанидин. В результате реакции образуется фрагмент с алифатической С–N связью, в которой сохраняется высокая основность атома азота.

Схему синтеза протонной катионной ОИЖ можно представить следующим образом:



Особенностью данного синтеза является предварительный перевод гуанидина из солевой формы в основную в растворе этанола с удалением образовавшегося хлорида натрия. Синтезированная ОИЖ является дифильным соединением с алкилароматической эфирной гидрофобной составляющей, содержит гидроксильные группы, концевые гуанидиниевые фрагменты и является реакционноспособной протонной катионной ОИЖ.

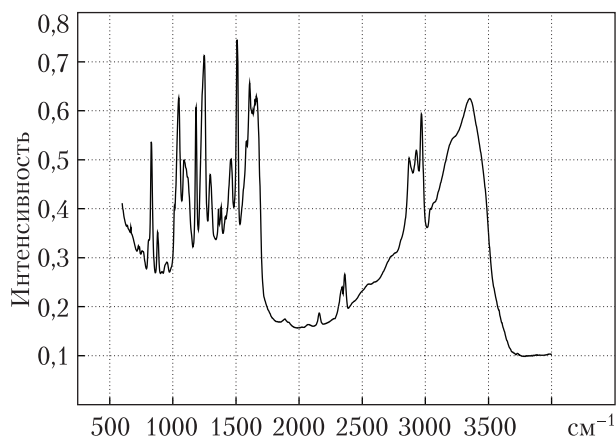


Рис. 1. ИК спектр гуанидинийсодержащей ОИЖ

Строение ОИЖ охарактеризовано методами ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии. В ИК спектре ОИЖ (рис. 1) в области  $3200\text{--}3550\text{ см}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения валентных колебаний OH и NH групп. Присутствие  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$  групп подтверждают соответственно полосы поглощения  $2869\text{ см}^{-1}$ ,  $2926\text{ см}^{-1}$ ,  $2964\text{ см}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям C–H связей, полосы деформационных колебаний этих связей находятся в области  $1460\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения валентных колебаний C=N гуанидиновых фрагментов и деформационные колебания

NH групп находятся в области  $1640\text{ см}^{-1}$ . В диапазоне  $1450\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  находятся полосы поглощения C=C связей бензольного кольца. Полосы поглощения в интервале частот  $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  соответствуют C–O–C связям. В сравнении с исходными исчезают полосы поглощения эпоксидных групп в области  $920\text{ см}^{-1}$ .

В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре ОИЖ (рис. 2) присутствуют сигналы протонов при 2,73 м.д. NH–CH<sub>2</sub> группы и исчезают сигналы протонов оксиранового цикла. В спектре присутствуют также

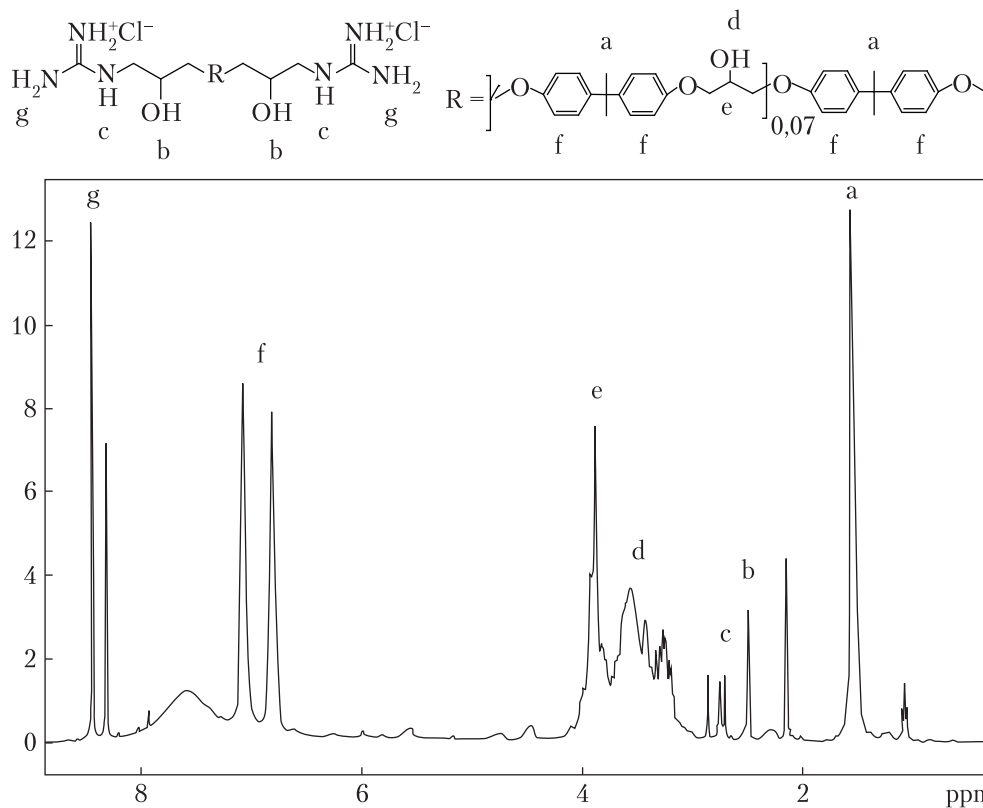


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр гуанидинийсодержащей ОИЖ

сигналы протонов при 1,72 м.д. (т, 3H,  $-\text{CH}_3$ (a)), 2,73 м.д.  $-\text{NH}$  ( $\text{NH}-\text{CH}_2$ (c)), 2,58 м.д.  $-\text{CH}_2$ ( $\text{CH}_2\text{CHON}$ (b)), 3,58 м.д.  $-\text{OH}$  ( $\text{CH}-\text{OH}$ (d)), 3,96 м.д.  $-\text{CH}$  ( $\text{CH}-\text{OH}$ (e)), 6,8 и 7,2 м.д.  $-\text{CH}$  (f) ароматического бензольного кольца, 8,4 и 8,6 м.д.  $-\text{NH}$  ( $\text{NH}_2$  группы(f)).

В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре данной ОИЖ присутствуют сигналы 30,9 м.д. ( $-\text{CH}_3$ (j)), 42,2 м.д. ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2\text{CHON})$  (i)), 68,8 м.д. ( $-\text{CH}(\text{CHON})$  (h)), 73,5 м.д. ( $-\text{CH}_2(\text{O}-\text{CH}_2\text{CHON})$  (h)), 114,9 и 127,1 м.д. ( $-\text{CH}$  ароматического кольца (f) и (e)), 156 м.д. ( $-\text{CH}-\text{O}$  ароматического кольца (c)), 160 м.д. ( $-\text{C}=\text{N}$  (b)) (рис. 3).

Среднечисленная молекулярная масса синтезированной ОИЖ составляет 516 г/моль и близка к рассчитанной (556 г/моль). Это указывает на отсутствие реакции роста цепи в выбранных условиях проведения реакции. Значение коэффициента полидисперсности синтезированной ОИЖ равно 1,06 и свидетельствует об узком молекулярно-массовом распределении. По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии синтезированная ОИЖ является аморфным соединением с температурой стеклования 70 °С. Температура потери массы образца 10 % составляет 185 °С.

Вследствие высокой основности гуанидина образующиеся гуанидиниевые фрагменты обладают более высокой степенью ионности. В этом плане они представляют интерес как протонпроводящие электролиты с безводным механизмом проводимости. Как видно из рис. 4, проводимость при нагревании резко возрастает и достигает величины  $1,94 \cdot 10^{-3}$  См/см при 120 °С. По этому показателю синтезированная ОИЖ превышает

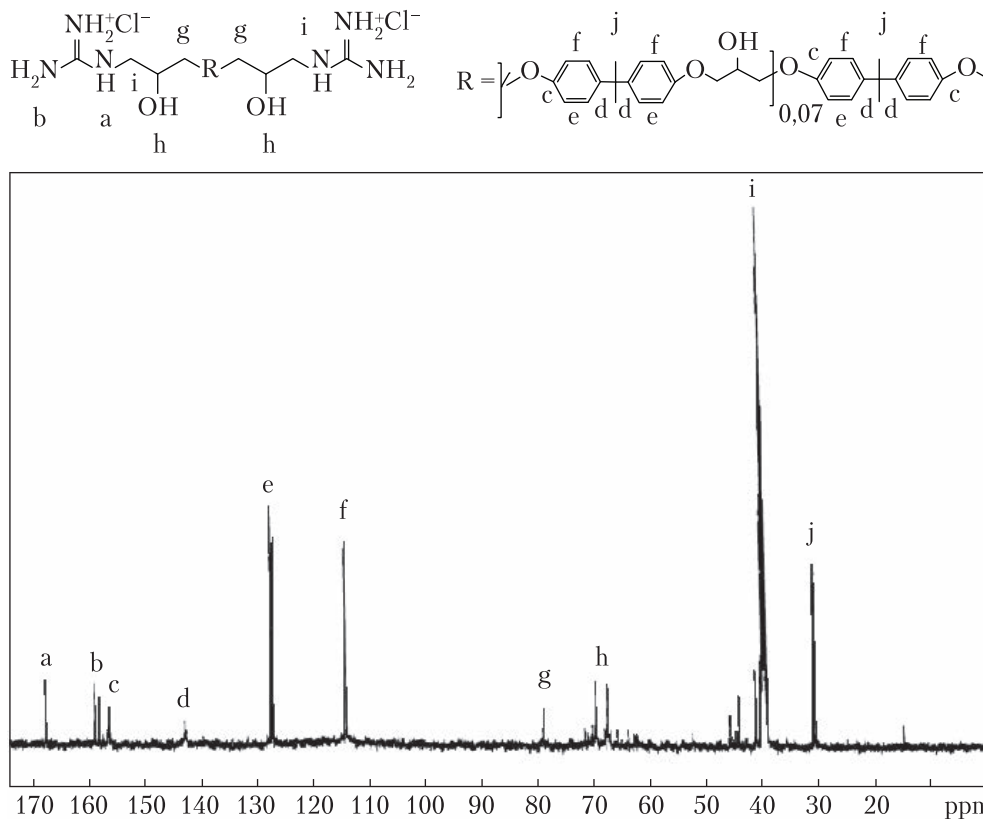
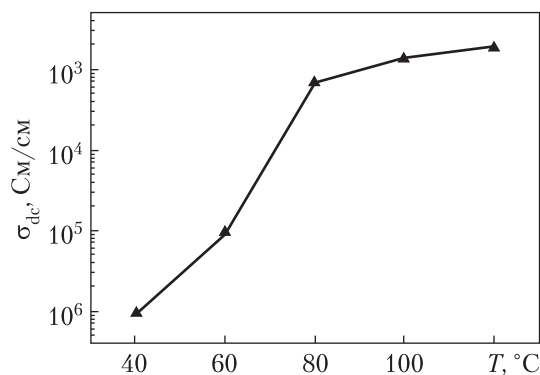


Рис. 3.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр гуанидинийсодержащей ОИЖ



**Рис. 4.** Зависимость проводимости гуанидинийсодержащей ОИЖ от температуры

проводимость олигоэтиленоксидных ОИЖ с концевыми гетероциклическими и третичными аминными группами [13, 14]. Отметим, что помимо отличия в степени ионности ионных групп сравниваемые соединения существенно отличаются по температуре стеклования, которая для олигоэтиленоксидных ОИЖ лежит в области отрицательных температур.

Дифильная природа синтезированной ОИЖ и её растворимость в воде дали возможность определить её поверхностную активность. Критерием оценки поверхностной активности является значение граничной поверхностной активности  $K$ , которое вычисляли по формуле

$$K = - \lim (d\gamma / dc), \quad c \rightarrow 0$$

где  $\gamma$  — поверхностное натяжение водного раствора,  $c$  — концентрация раствора.

Из изотермы поверхностного натяжения ОИЖ рассчитанная величина  $K$  составляет  $2 \cdot 10^2 \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}$ , которая соизмерима с таковой для классических ПАВ [15].

Таким образом, разработан метод синтеза первого представителя гидроксилсодержащей протонной катионной ОИЖ олигоэфирного типа с концевыми гуанидиниевыми фрагментами, оценены её теплофизические, термические, транспортные и поверхностно-активные свойства. Данное соединение представляет интерес в качестве электролита с безводным механизмом проводимости, фунгицидного и поверхностно-активного соединения, а также исходного реагента для синтеза ионсодержащих блоксополимеров.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Hallett J.P., Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chem. Rev.* 2011. **111**, № 5. P. 3508–3576. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>
- Greaves T.L., Drummond C.J. Protic ionic liquids: properties and applications. *Chem. Rev.* 2008. **108**, № 1. P. 206–237. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>
- Bideau J.L., Viau L., Vioux A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* 2011. **40**, № 2. P. 907–925. <https://doi.org/10.1039/c0cs00059k>
- Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины — дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. Москва: ЛКМ-пресс, 2009. 300 с.
- Bogdanov M.G., Petkova D., Hristeva S., Svinarov I., Kantlehner W. New guanidinium-based room-temperature ionic liquids. Substituent and anion effect on density and solubility in water. *Z. Naturforsch. B.* 2010. **65**, Iss. 1. P. 37–48. <https://doi.org/10.1515/znb-2010-0108>
- Zhao Z., Ueno K., Angell C. A. High conductivity, and “dry” proton motion, in guanidinium salt melts and binary solutions. *J. Phys. Chem. B.* 2011. **115**, № 46. P. 13467–13472. <https://doi.org/10.1021/jp206491z>
- Tanaka M., Siehl H.U., Viehhaus T., Frey W., Kantlehner W. An ONIOM study of a guanidinium salt ionic liquid. Experimentally and computational characterization of N, N, N', N', N''-Pentabutyl-N''-benzylguanidinium Bromide. *Z. Naturforsch. B.* 2009. **64**, Iss. 6. P. 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. *Renew. Energ.* 2016. **86**. P. 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.08.008>
9. Zhang C., Ying Z., Luo Q., Du H., Wang Y., Zhang K., Yan S., Li X., Shen Z., Zhu W. Poly(hexamethylene guanidine)-based hydrogels with long lasting antimicrobial activity and low toxicity. *J. Polym. Sci. Pt. A: Polym. Chem.* 2017. **55**, № 12. P. 2027–2035. <https://doi.org/10.1002/pola.28581>
10. Mecerreyes D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and application of polyelectrolytes. *Prog. Polym. Sci.* 2011. **36**, Iss. 12. P. 1629–1648. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007>
11. Green O., Grubjesic S., Lee S., Firestone M.A. The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials. *Polym. Rev.* 2009. **49**, Iss. 4. P. 339–360. <https://doi.org/10.1080/15583720903291116>
12. Ito K., Nishina N., Ohno H. High lithium ionic conductivity of poly(ethylene oxide)s having sulfonate groups on their chain ends. *J. Mater. Chem.* 1997. **7**, № 8. P. 1357–1362. <https://doi.org/10.1039/A700583K>
13. 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**, Iss. 16. P. 3349–3359. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.020>
14. Шевченко В.В., Гуменная М.А., Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Трачевский В.В., Клепка В.В., Давиденко В.В. Реакционноспособные олигомерные протонные катионные ионные жидкости линейного строения с различными типами азотистых центров. *Высокомолекул. соединения. Сер. Б.* 2018. **60**, № 5. P. 380–393. <https://doi.org/10.1134/S2308113918050170>
15. Шевченко В.В., Шрубович В.А., Протасова Н.В. Строение и поверхностно-активные свойства олигоуретансемикарбазидов. *Композицион. полим. материалы.* 1991. Вып. 50. С. 15–19.

Поступило в редакцию 02.08.2019

## REFERENCES

1. Hallett, J. P. & Welton, T. (2011). Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.*, 111, No. 5, pp. 3508-3576. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>
2. Greaves, T. L. & Drummond, C. J. (2008). Protic ionic liquids: properties and applications. *Chem. Rev.*, 108, No. 1, pp. 206-237. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>
3. Bideau, J. L., Viau, L. & Vioux, A. (2011). Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.*, 40, No. 2, pp. 907-925. <https://doi.org/10.1039/c0cs00059k>
4. Vointseva, I. I. & Gembitsky, P. A. (2009). Polyguanidines – disinfectants and multifunctional additives in composite materials. Moscow: LKM-press (in Russian).
5. Bogdanov, M. G., Petkova, D., Hristeva, S., Svinyarov, I. & Kantlehner, W. (2010). New guanidinium-based room-temperature ionic liquids. Substituent and anion effect on density and solubility in water. *Z. Naturforsch. B*, 65, Iss. 1, pp. 37-48. <https://doi.org/10.1515/znb-2010-0108>
6. Zhao, Z., Ueno, K. & Angell, C. A. (2011). High conductivity, and “dry” proton motion, in guanidinium salt melts and binary solutions. *J. Phys. Chem. B*, 115, No. 46, pp. 13467-13472. <https://doi.org/10.1021/jp206491z>
7. Tanaka, M., Siehl, H. U., Viehhaus, T., Frey, W. & Kantlehner, W. (2009). An ONIOM study of a guanidinium salt ionic liquid. Experimental and computational characterization of N,N,N',N',N''-Pentabutyl-N''-benzylguanidinium Bromide. *Z. Naturforsch. B*, 64, Iss. 6, pp. 765-772. <https://doi.org/10.1515/znb-2009-0624>
8. Zhang, P., Liu, Y., Fan, M. & Jiang, P. (2016). Catalytic performance of a novel amphiphilic alkaline ionic liquid for biodiesel production: Influence of basicity and conductivity. *Renew. Energ.*, 86, pp. 99-105. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.08.008>
9. Zhang, C., Ying, Z., Luo, Q., Du, H., Wang, Y., Zhang, K., Yan, S., Li, X., Shen, Z. & Zhu, W. (2017). Poly(hexamethylene guanidine)-based hydrogels with long lasting antimicrobial activity and low toxicity. *J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem.*, 55, No. 12, pp. 2027–2035. <https://doi.org/10.1002/pola.28581>
10. Mecerreyes, D. (2011). Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and application of polyelectrolytes. *Prog. Polym. Sci.*, No. 36, Iss. 12, pp. 1629-1648. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007>
11. Green, O., Grubjesic, S., Lee, S. & Firestone, M. A. (2009). The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials. *Polym. Rev.*, 49, Iss. 4, pp. 339-360. <https://doi.org/10.1080/15583720903291116>

12. Ito, K., Nishina, N. & Ohno, H. (1997). High lithium ionic conductivity of poly(ethylene oxide)s having sulfonate groups on their chain ends. *J. Mater. Chem.*, 7, No. 8, pp. 1357-1362. <https://doi.org/10.1039/A700583K>
13. 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. (2014). Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. *Polymer*, 55, Iss. 16, pp. 3349-3359. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.020>
14. Shevchenko, V. V., Gumennaya, M. A., Stryutsky, A. V., Klimenko, N. S., Trachevskii, V. V., Klepko, V. V. & Davidenko, V. V. (2018). Reactive oligomeric protic cationic linear ionic liquids with different types of nitrogen centers. *Polym. Sci., Ser. B.*, 60, No. 5, pp. 598-611. <https://doi.org/10.1134/S1560090418050160>
15. Shevchenko, V. V., Shrubovich, V. A. & Protasova, N. V. (1991). The structure and surface-active properties of oligourethanesemicarbazides. *Kompozitsionnye Polimernye Materialy*, 50, pp. 15-19 (in Russian).

Received 02.08.2019

М.Я. Вортман, В.М. Лемешко, В.В. Шевченко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

E-mail: valpshevchenko@gmail.com

#### ГУАНІДИНІЄВМІСНА ОЛІГОМЕРНА КАТІОННА ПРОТОННА ІОННА РІДИНА

Реакцією олігомерного оксіалкілароматичного діепоксиду з гуанідиним з подальшою нейтралізацією продукту соляною кислотою синтезований новий тип реакційноздатних протонних катіонних олігомерних іонних рідин. Його будова характеризується наявністю гуанідинієвих груп на кінцях гідрофобного алкілароматичного гідроксилвмісного олігоетерного ланцюга. Хімічна будова даної сполуки охарактеризована методами ІЧ,  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопії, визначені його молекулярно-масові характеристики. Синтезована протонна олігомерна іонна рідина характеризується аморфною структурою з температурою склування  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Значення протонної провідності даної сполуки становить  $1,94 \cdot 10^{-3}\text{ См/см}$  при  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , а за поверхневою активністю вона знаходиться на рівні класичних поверхнево-активних речовин. Синтезована олігомерна іонна рідина становить інтерес як електроліт, що функціонує в безводних середовищах, фунгіцид, поверхнево-активна речовина, а також є вихідним реагентом для синтезу іонвмісних блок-сополімерів.

**Ключові слова:** іонні рідини, протонна катіонна олігомерна іонна рідина, гуанідинієвмісна олігомерна іонна рідина.

М.Я. Вортман, В.Н. Лемешко, В.В. Шевченко

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: valpshevchenko@gmail.com

#### GUANIDINIUM-CONTAINING OLIGOMERIC CATIONIC PROTONIC IONIC LIQUID

By the reaction of oligomeric oxyalkyl aromatic diepoxide with guanidine, followed by the neutralization of the product with hydrochloric acid, a new type of reactive proton cationic oligomeric ionic liquids is synthesized. Its structure is characterized by the presence of guanidinium groups at the ends of the hydrophobic alkylaromatic hydroxyl-containing oligoether chain. The chemical structure of this compound was characterized by IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, and its molecular weight characteristics were determined. The synthesized proton oligomeric ionic liquid is characterized by an amorphous structure with a glass transition temperature of  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . The proton conductivity of this compound is  $1.94 \cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$  at  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , and, in terms of surface activity, it is at the level of classical surfactants. The synthesized oligomeric ionic liquid is of interest as an electrolyte operating under fresh conditions, a fungicide, a surfactant, as well as a starting reagent for the synthesis of ion-containing block copolymers.

**Keywords:** ionic liquids, proton cationic oligomeric ionic liquid, guanidinium-containing oligomeric ionic liquid.