

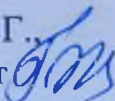
Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії


Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

на тему: «**ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ОЛІГОЕТЕРИ НА ОСНОВІ
ЦІАНО- І ДИФЕНІЛГУАНІДИНУ ТА ПОЛІМЕРИ НА ЇХ ОСНОВІ**»

Виконала студентка 4-го року навчання,
спеціальність: 102-Хімія

Борисенко Олександра Андріївна 

Науковий керівник: Жалніна Г.Г.,
кандидат хімічних наук, доцент 

Рецензент Вортман М.Я. 
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « 95 балів (відмінно)»

Секретар ЕК: Мурланова Т.В. 
« 11 » серпня 2024 р.

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

на тему: **«ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИ ОЛІГОЕТЕРИ НА ОСНОВІ
ЦИАНО- І ДИФЕНІЛГУАНІДИНУ ТА ПОЛІМЕРИ НА ЇХ ОСНОВІ»**

Виконала студентка 4-го року навчання,
спеціальність: 102-Хімія

Борисенко Олександра Андріївна

Науковий керівник: Жалніна Г.Г.,
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент Вортман М.Я. _____
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою «_____»

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.
«___» _____ 2024 р.

Київ – 2024

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.	5
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.	7
1.1. Функціоналізовані олігоетери, особливості будови та одержання	7
1.1.1. Олігоетери : будова та методи синтезу	7
1.1.2. Функціоналізовані олігоетери.	9
1.2. Гуанідин та його похідні: будова, властивості, застосування	12
1.2.1. Будова гуанідину та його похідні гуанідину.	12
1.2.2. Хімічні властивості сполук із гуанідиноюю функціональною групою, методи їх синтезу	13
1.2.3. Нітрогуанідин та аміногуанідин : структура, методи одержання , властивості.	17
1.2.4. Алкіл-та арилгуанідини: синтез, властивості	19
1.2.5. Галузі застосування похідних гуанідину	20
1.3. Дифенілгуанідин: будова, властивості, комплексоутворення. . . .	22
1.4. Ціаногунідин: особливості будови, властивості.	27
1.5. Полімерні похідні гуанідину, властивості полігексаметилен- гуанідину.	31
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	35
2.1. Реактиви та матеріали	35
2.2. Загальна методика синтезів олігоетерів на основі ціаногунідину та дифенілгуанідину.	39
2.2.1. Синтез ароматичного олігоетеру на основі ціаногунідину. . .	39
2.2.2. Синтез аліфатичного олігоетеру на основі ціангуанідину.	40
2.2.3. Синтез ароматичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину .	40
2.2.4. Синтез аліфатичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину .	41

2.3. Загальна методика синтезів комплексів йонів Купруму, Кобальту та Ніколу із синтезованими олігоетерами	41
2.3.1. Синтез комплексу Cu^{2+} з олігоетером на основі ціаногуанідину	42
2.3.2. Синтез комплексу Ni^{2+} з олігоетером на основі ціаногуанідину	42
2.3.3. Синтез комплексу Co^{2+} з олігоетером на основі ціаногуанідину	43
2.4. Загальна методика синтезу поліетиленоксидних гідрогелів, що містять олігоетери на основі ціано- та дифенілгуанідину	43
2.4.1. Синтез поліетиленоксидного гідрогелю ПЕО-0.011(DEG-2ЦГ).	44
2.4.2. Синтез поліетиленоксидного гідрогелю ПЕО-0.009(DEG-2ЦГ).	44
2.4.3. Синтез поліетиленоксидного гідрогелю ПЕО-0.008(DEG-2ДФГ)	44
2.5. Загальна методика синтезу поліакриламідних гідрогелів, що містять олігомери з ціаногуанідинієвими фрагментами.	45
2.5.1. Синтез поліакриламідного гідрогелю (ПАА-0.006(DEG-2ЦГ).	45
2.5.2. Синтез поліакриламідного гідрогелю (ПАА-0.016(DEG-2ЦГ)).	46
2.6. Синтез акрилатного олігомеру на основі олігоетеру та метакрилового ангідриду (DEG-2ЦГ-МАО)	46
2.7. Синтез поліакриламідного гідрогелю (ПАА-(DEG-2ЦГ)-МАО) . . .	47
2.8. Загальна методика синтезу покриття, що містить ароматичний олігоетер на основі ціаногуанідину.	47
2.8.1. Синтез покриття ЕС-0.019(DER-2ЦГ).	48
2.8.2. Синтез покриття ЕС-0.009(DER-2ЦГ)	48
2.9. Синтез композиції з ароматичними гуанідиновими олігоетерами як отверджувачами.	48
2.10. Методи визначення характеристик синтезованих олігоетерів та їх композицій.	49
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	52
3.1. Синтез ароматичних та аліфатичних олігоетерів на основі ціаногуанідину та дифенілгуанідину.	52

3.2. Підтвердження будови синтезованих гуанідинвмісних олігоетерів та комплексних сполук з перехідними металами методами ІЧ-, ¹ Н ЯМР та УФ- спектроскопії.	55
3.3. Визначення протонної провідності олігоетерів	60
3.4. Визначення термічних та теплофізичних властивостей синтезованих олігоетерів	62
3.5. Ступінь набрякання поліетиленоксидних та поліакриламідних гідрогелів.	63
3.6. Гуанідинвмісні олігоетери як компоненти покриття та отверджувачі.	67
ВИСНОВКИ.	71
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	72
ДОДАТКИ	80
Додаток А. Результати вимірювання температури деструкції олігоетерів методом термогравіметричного аналізу.	80
Додаток Б. Результати вимірювання температури склування методом диференціальної скануючої калориметрії.	83
Додаток В. Графіки залежності протонної провідності синтезованих олігоетерів.	86

ВСТУП

Олігоетери є полімерними сполуками, що містять повторювані ланки, які мають різноманітні угруповання : етерні, амідні, аліфатичні тощо. Функціоналізація олігоетерів полягає у введенні додаткових груп до їхньої структури, що може покращити або змінити властивості для конкретних застосувань. Наприклад, функціоналізація гуанідиновими фрагментами олігоетерів може підвищити їхню бактерицидну активність, зробити їх ефективнішими у біомедичних застосуваннях та змінити їхні фізико-хімічні властивості для цих полімерних матеріалів. Перспективним напрямком застосування функціоналізованих олігоетерів є використання їх як матеріалів для паливних елементів. Функціоналізація олігоетерів такими похідними гуанідину, як ціано- та дифенілгуанідину, що мають унікальні властивості та потенційно широкі галузі застосування.

Похідні гуанідину - це клас органічних сполук, які містять гуанідинові фрагменти у своїй структурі. Наприклад, гуанідин та його похідні володіють антибактеріальними властивостями та застосовуються у медичній галузі, як антисептики та дезінфікуючі засоби.

Ціаногуанідин та дифенілгуанідин є похідними гуанідину. Завдяки своїй структурі, що містить групи $C-N$, $C=N$ та $C\equiv N$, ціаногуанідин виявляє специфічні властивості, завдяки яким є компонентом у виробництві пластмас, смол, поліролей та тканин. Властивості ціаногуанідину, як отверджувача епоксидних смол, дозволяє отримати матеріали з високими технічними характеристиками у виробництві електроламінітів, армованих волокнами пластиків, термотвердіючих клеїв та декоративних порошкових покриттів.

1,3-Дифенілгуанідин є важливою складовою у хімічних процесах, зокрема його використання як прискорювача в процесі вулканізації гуми забезпечує покращення фізичних характеристик гумових виробів (шин, взуття, герметиків). Здатність його до комплексоутворення може бути використана для виявлення металів і органічних сполук.

Актуальність роботи полягає у створенні нових функціоналізованих олігоетерів на основі похідних гуанідинів для надання їм нових специфічних властивостей.

Метою данної роботи є синтез функціоналізованих олігоетерів на основі дифеніл- та ціаногуанідину, створення полімерів та гідрогелів на їх основі та дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей.

Для досягнення мети роботи поставлені такі **завдання**:

- синтезувати аліфатичні та ароматичні олігоетери на основі похідних гуанідину: ціано- та дифенілгуанідину;
- підтвердити будову одержаних олігоетерів спектральними методами аналізу;
- визначити протонну провідність, термічні та теплофізичні властивості отриманих олігоетерів.
- створити поліакриламідні та поліетиленоксидні гідрогелі , що містять олігоетери на основі ціано- та дифенілгуанідину, та визначити ступені набрякання за різного рН середовища.
- дослідити фізико-механічні властивості гуанідинвмісних олігоетерів як компонентів покриття та отверджувачів олігоепоксидів.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Функціоналізовані олігоетери, особливості будови та одержання

1.1.1. Олігоетери : будова та методи синтезу

Олігоетери - це група олігомерів, які містять у своїй структурі декілька етерних функціональних груп, що зображені на рис.1.1. У структурі олігоетерів $(-R-O-R')_n$ R- та R'-замісниками є алкільні або арильні угруповання, а n - кількість етерних одиниць у молекулі. Особливістю олігоетерів є повторюване приєднання етерної групи $(-O-)$ в структурі молекули. Олігоетери належать до класу сполук, відомих як поліетери [1].

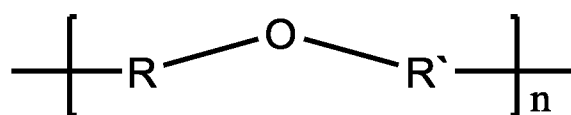


Рис.1.1. Загальна структурна формула етерів

Центральний атом Оксигену знаходиться у sp^3 -гібридизації. Два атоми Карбону з'єднані з атомом Оксигену одинарними σ -зв'язками, до того ж атом Оксигену має неподілену пару електронів. Таке просторове розташування надає етерам зігнуту геометричну будову з кутом зв'язку $104,5^\circ$, характерним для тетраедричних структур. Зігнута форма виникає внаслідок наявності неподілених пар електронів, що сприяє відмінності від ідеальної геометрії тетраєдра [2].

Олігоетери складаються з етерних фрагментів, що повторюються. Загальна будова має вигляд коротких ланцюгів етерних складових, що можуть бути як лінійними, так і розгалуженими. Залежно від особливостей хімічного синтезу або природного походження, як правило, з'єднані аліфатичними або ароматичними ланцюгами. Гнучкість і розчинність олігоетерів відрізняються залежно від довжини молекули олігомеру і природи замісників, приєднаних до етерного зв'язку [3].

Наявність етерних зв'язків в олігоетерах надає їм певних фізичних і хімічних властивостей: розчиняються в органічних розчинниках та мають різну розчинність у воді, залежно від природи бічних ланцюгів або алкільних чи арильних угруповань. Етерний зв'язок забезпечує гнучкість полімерного ланцюга, впливаючи на температуру склування і механічні властивості.

У порівнянні з полімерами на основі поліетерів олігоетери стійкіші до гідролізу та окиснювальної деструкції [3].

Синтез простих ароматичних олігоетерів здійснюється взаємодією бісфеноляту з дигалогенметиленом у середовищі розчинника - диметилсульфоксиду (ДМСО) в атмосфері азоту. Олігоетери різного ступеню конденсації синтезують взаємодією надлишку бісфеноляту натрію з хлорметаном та оксалатною кислотою [4,5].

Синтез ароматичних олігоетерів здійснюють відповідно до умов, які наведені на рис. 1.2, де ступінь конденсації досягає $n = 5, 10, 20$:

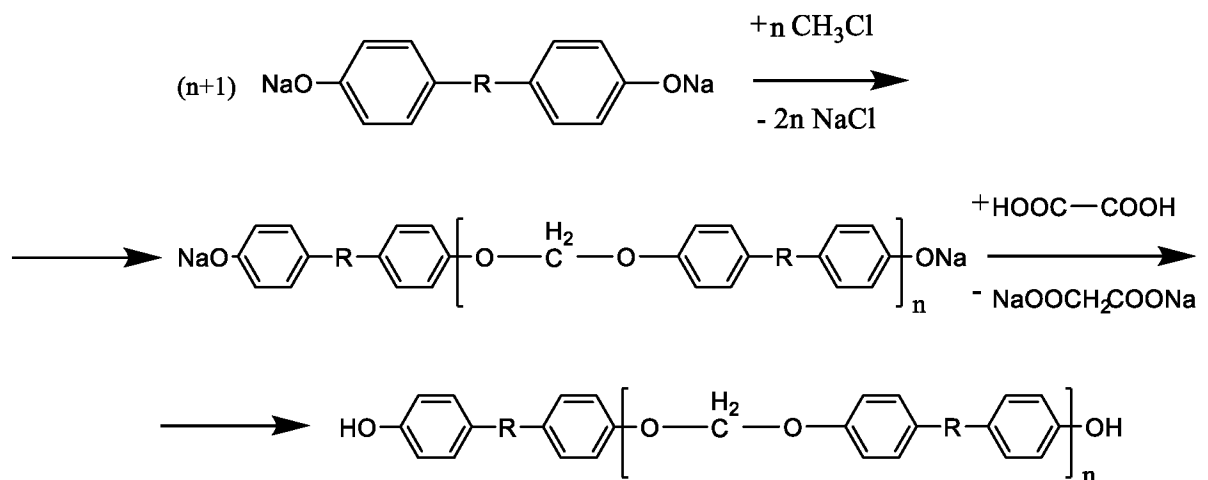


Рис. 1.2. Синтез олігоетерів конденсацією бісфеноляту з дигалогенметиленом

Зі збільшенням ступеню конденсації олігоетерів збільшується температура плавлення і в'язкість олігоетерів на основі одного і того ж бісфеноляту.

Синтез олігоетерів на основі оксалатної (щавлевої) кислоти відбувається за реакцією поліконденсації, де щавлева кислота, гліцерол та диетиленгліколь

використовують як реагенти. Для цього суміш цих реагентів ретельно перемішують за кімнатної температури, потім нагрівають до 65°C під тиском, а згодом підвищують температуру до 150°C. Впродовж всього процесу важливо контролювати видалення води з реакційної суміші. Синтезований продукт має специфічні властивості, як-от високу в'язкість, певне кислотне число та містить певний відсоток ОН-груп [6].

Завдяки своїм унікальним властивостям олігоетери застосовують в різних галузях. Вони використовуються як мастила та поверхнево-активні речовини завдяки своїй хорошій розчинності, компоненти для біомедичних застосувань, наприклад, у системах доставки ліків, гнучкі сегменти в кополімерах, що використовуються для виробництва термопластичних еластомерів [7].

1.1.2. Функціоналізовані олігоетери

Розвиток сучасних технологій зумовлює стрімке зростання попиту на нові функціоналізовані полімерні матеріали з поліпшеними властивостями. Метою найбільш перспективних сучасних методів є функціоналізація кінцевих груп існуючих полімерів. У випадку здатності кінцевої функціональної групи до полімеризації, можна синтезувати складну, щеплену молекулу з наданням певних властивостей матеріалу, що додає йому специфічних функцій, необхідних для застосувань в різних галузях [8].

Функціоналізовані олігомери можуть вступати в реакції та змішуватися з багатьма різними сполуками своїми функціональними групами. Наприклад, флуоровані олігомерні спирти можна комбінувати з ізоціанатами для отримання поліуретанів [9,10] або комбінувати з карбоновими кислотами для отримання поліетерів.

Олігомерні кислоти можна перетворювати до поліамідів, які використовують як модифікатори поверхні для товарних полімерів, таких як поліметилметакрилат (PMMA) або поліамід-6 (PA 6) [11].

Функціоналізація олігоетерів введенням різних функціональних груп істотно впливає на їх фізичні та хімічні властивості, такі як розчинність, термостабільність, механічні характеристики. Введення полярних функціональних груп, таких як гідроксильні (-OH) або аміногрупи (-NH₂), може значно покращувати розчинність олігоетерів у воді та інших полярних розчинниках. Це важливо для застосувань, де потрібна легка обробка або застосування у водних середовищах [12].

Введення ароматичних груп або груп, стійких до високих температур, може збільшити термостабільність олігоетерів. Це критично для застосувань, що вимагають високої термостійкості, наприклад, в авіаційній промисловості чи виробництві електроніки. Функціоналізація може бути використана для зміни механічних властивостей, таких як гнучкість, жорсткість, і міцність. Наприклад, введення фрагментів, таких як поліетиленгліколь, може зробити полімер більш гнучким, в той час як введення жорстких ароматичних структур може покращити жорсткість і міцність матеріалу [13].

Ці зміни з утворенням функціоналізованих олігоетерів підвищують можливості спеціалізованих застосувань цих матеріалів. Наприклад, підвищена розчинність цих матеріалів може бути корисною для медичних застосувань, де олігоетери використовуються для доставки ліків або як компоненти біосумісних матеріалів. Підвищена термостабільність і механічна міцність можуть бути корисними для застосувань в автомобільній промисловості та аерокосмічній галузях [14].

Прикладом олігоетеру є політетрагідрофуран PolyTHF (рис. 1.3), що є важливим проміжним продуктом у виробництві термопластичних поліуретанових еластомерів.

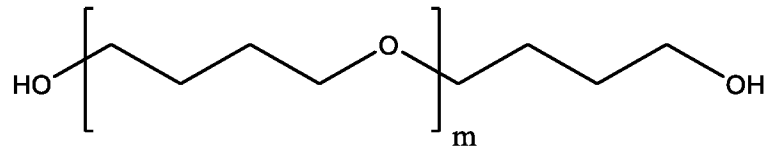


Рис. 1.3. Структурна формула олігоетеру – політетрагідрофурану

Політетрагідрофуран PolyTHF-2000 був використаний у синтезі гідроксипохідної смоли на основі епоксидної смоли ED-20 (рис. 1.4).

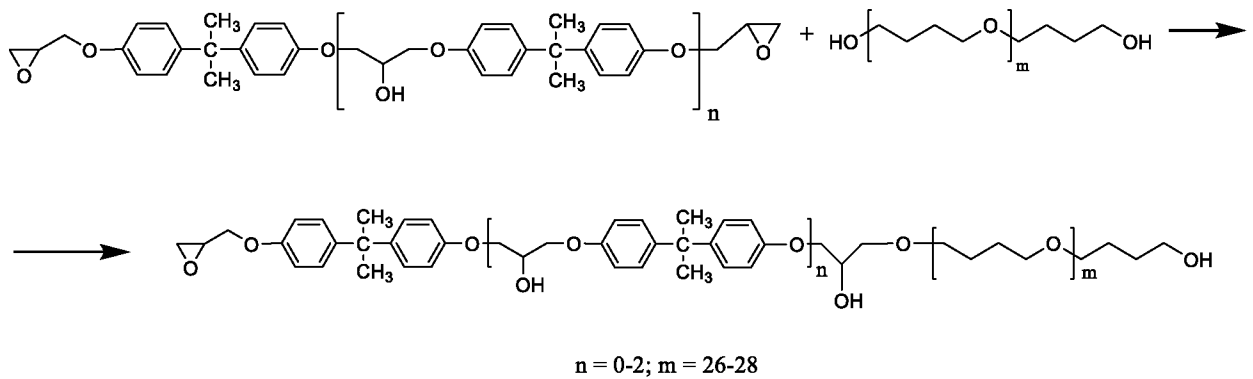


Рис. 1.4. Схема синтезу гідроксипохідної смоли на основі епоксидної смоли ED-20 та олігоетеру PolyTHF

Наявність гідроксильних та епоксидних групи у поєднанні з вищою молекулярною масою збільшує можливості використання PolyTHF-2000 як модифікатора завдяки підвищенню гнучкості полімерних сумішей.

Реакція між PolyTHF-2000 і епоксидною смолою ED-20 включає ряд етапів, таких як розчинення, контроль температури і поступове додавання PolyTHF-2000. Продукт цієї реакції, гідроксипохідне епоксидної смоли (HDER-II), має молекулярну масу 2280 г/моль і відносно низьке епоксидне число 1,9%, що свідчить про зміну властивостей вихідної смоли.

Цей процес синтезу не лише змінює молекулярну структуру, але й адаптує властивості для покращення експлуатаційних характеристик полімерних сумішей конкретних промислових застосувань.

Будова одержаного похідного епоксидної смоли за допомогою олігоетеру PolyTHF-2000 підтверджена спектральними методами аналізу, включаючи ІЧ- та ЯМР-спектроскопію.

Цей інноваційний підхід підтверджує потенціал PolyTHF-2000 у модифікуванні епоксидних смол, спрямований на оптимізацію властивостей матеріалу, особливо у застосуваннях з вимогою збільшеної гнучкості та адгезії [15].

1.2. Гуанідин та його похідні : будова, властивості, застосування

1.2.1. Будова гуанідину та його похідних

Особливістю структури гуанідину та його похідних є наявність одночасно аміної та імінної функції (рис. 1.5).

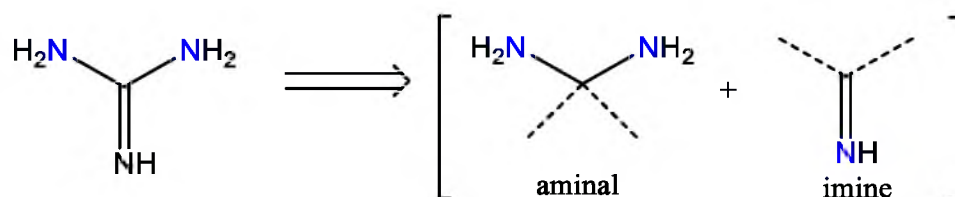


Рис. 1.5. Амінна та імінна функціональні угруповання гуанідину

З аналізу будови гуанідину, тобто властивостей аміної та імінної функції, можна передбачити такі хімічні властивості похідних гуанідину як нуклеофільні і електрофільні властивості [16].

Амінна функція гуанідину відповідає за N-нуклеофільний характер цієї сполуки в реакціях приєднання ненасичених сполук (реакція Міхаеля), алкілування та ацилування [17].

Електрофільний характер, пов'язаний з імінною формою, важливий у каталітичних системах та під час взаємодії з сполуками із сильними нуклеофільними властивостями, проте ці властивості виражені значно менше [17-18].

Гуанідини є безбарвними речовинами та розчинні в полярних розчинниках. Вони широко поширені в природі, містяться в рослинах (наприклад, у рисовому лушпинні) і тваринах (наприклад, у мідях і дощових черв'яках), а також присутні в сечі як побічний продукт білкового метаболізму [19].

Функціональна група гуанідину і його похідних є ключовими компонентами багатьох біологічних молекул, таких як аргінін, агматин, креатин, гуанін, а також алкалоїди, наприклад, тетродотоксин та сакситоксин [20]. Завдяки унікальним властивостям ці сполуки використовують у фармацевтичній галузі, в доклінічних та клінічних дослідженнях [21-23]. Гуанідин може взаємодіяти з білками та зв'язувати аніони за допомогою водневих зв'язків. Крім того, здатність гуанідинового фрагмента діяти і як основа, і як кислота розширює застосування похідних гуанідину в медицині [24].

1.2.2. Хімічні властивості сполук із гуанідиноюю функціональною групою, методи їх синтезу

Гуанідин є стабільною молекулою, що зумовлено наявністю шести π -електронів на сполучних орбіталях (система γ -делокалізації). Під час протонування, утворюється мезомерний, високостабілізований катіон гуанідинію, який делокалізує його позитивний заряд через резонансні форми (рис. 1.6). Тому гуанідин має сильні основні властивості ($pK_b = 0,4$), які можна порівняти з властивостями неорганічного лугу, такого як натрій гідроксид ($pK_b = 0,2$) [25].

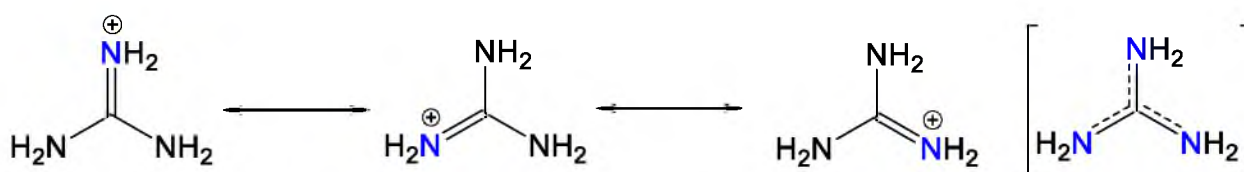


Рис. 1.6. Резонансні структури протонованої форми гуанідину

Делокалізація неподіленої пари електронів Нітрогену робить гуанідин чудовим лігандом для утворення водневих зв'язків, комплексоутворення металів [26]. Також гуанідин здатен взаємодіяти з різними електронодефіцитними молекулами. Ці фактори пояснюють поширеність гуанідинових сполук у природі, де вони утворюють високополярні ділянки білкових молекул або міцні міжмолекулярні водневі зв'язки, як у випадку з азотистою основою гуаніну [27].

Гуанідин - сильна одноосновна основа Бронстеда, яка поглинає воду і вуглекислий газ з повітря і утворює сильно лужні розчини з водою і спиртами.

Водний розчин гуанідину із вмістом 20 мас. має рН 13,5 (25° С). У водному розчині при підвищеній температурі гуанідин гідролізується до сечовини; але герметичні спиртові розчини є стабільними. Гуанідин добре розчиняється у воді, етанолі, метанолі та диметилформаміді.

Дуже стабільний катіон гуанідинію не є реакційноздатним, тому реакції гуанідину з органічними сполуками зазвичай проводять у сильно лужних умовах. Як і інші аміни, гуанідин піддається алкілуванню, ацилюванню, метилуванню та конденсації. Багато похідних гуанідину синтезують з гуанілюючих агентів, таких як ціанамід або О-метилізосечовина через відносно низьку реакційну здатність самого гуанідину [26,27].

Найважливішою реакцією гуанідину є утворення гетероциклічних сполук, таких як піримідини, імідазоли та оксазоли. Гуанідин конденсується з біфункціональними сполуками, такими як дикетони, естери етанойлетанової (ацетооцтової) кислоти та малонітрилом із виділенням амоніаку або води з утворенням 2-аміногетероциклів (рис.1.7) [27].

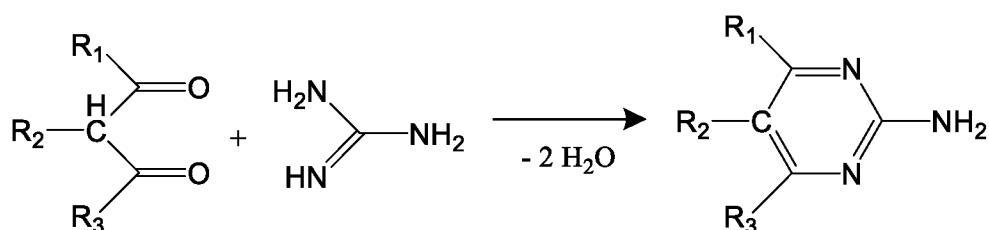


Рис. 1.7. Схема конденсації гуанідину з біфункціональними сполуками

Гуанідин утворює стабільні солі гуанідинію навіть зі слабкими кислотами, такими як стеаринова, карбонатна або силікатна.

Нітрування гуанідину призводить до нітрогуанідину, а хлорування хлоридною кислотою або натрій гіпохлоритом - до N¹,N²-дихлор-1,2-диазендикарбоксамідину (азохлорамід, рис. 1.8).

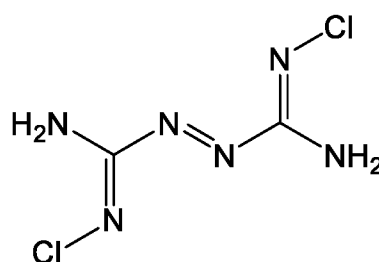


Рис. 1.8. Структурна формула азохлораміду

Найпоширенішими солями гуанідину є нітрати, гідрохлориди, карбонати та сульфати – це стабільні кристалічні тверді речовини, які одержують промисловими або лабораторними методами (плавленням амонійних солей з сечовиною) або з відходів карбамідного виробництва.

Всі основні виробничі процеси одержання солей гуанідину передбачають реакції відповідної амонієвої солі зі сполуками, що містять NCN-групу. Для масштабного виробництва солей гуанідину використовують лише диціандіамід, ціанамід та сечовину. Хоча вільний гуанідин або солі гуанідину в природі зустрічаються лише в незначних кількостях, багато похідних гуанідину є важливими компонентами живих організмів.

Однією з характерних особливостей гуанідину та його алкільних і циклоалкільних похідних є їхні сильні оснóвні властивості. Ці похідні гуанідину є органічними оснóвами і часто називаються надоснóвами [28].

Основність сполук залежить від структурних факторів, таких як наявність замісників при атомах Нітрогену, що впливає на утворення водневих зв'язків при протонуванні/депротонуванні [29]. Порівнюючи циклічні та ациклічні похідні гуанідину, можна стверджувати, що циклічні похідні виявляють вищу оснóвність. В свою чергу, введення алкільних замісників до атому Нітрогену призводить до зниження оснóвності. Пояснюється це

відсутністю додаткового енергетичного приросту при утворенні водневих зв'язків у випадку заміщених атомів Нітрогену гуанідинового фрагмента. Зміна розташування гуанідинових фрагментів в молекулі також є причиною зміни оснóвності.

Гуанідин може проявляти помірні електрофільні властивості, наприклад, виступати донором протонів. Слід зазначити, що завдяки наявності у гуанідинових фрагментів неподілених пар при атомах Нітрогену, вони можуть легко утворювати водневі зв'язки з різними субстратами, в тому числі органічними, що містять полярні електроноакцепторні групи. Ця властивість гуанідину та його похідних активно використовується в асиметричному каталізі з використанням хіральных солей гуанідинію. Споріднені похідні можуть утворювати водневі зв'язки з полярними фрагментами субстратів та застосовуватись як каталізатори фазових перетворень [30-32].

Серед найпоширеніших промислових методів синтезу гуанідинів - приєднання амінів, поліамінів, гідразинів або гідроксиламінів до ціанамідів.

Традиційним методом одержання похідних гуанідину є реакція амінів з S-алкілізотіосечовинами (рис 1.9) [26].

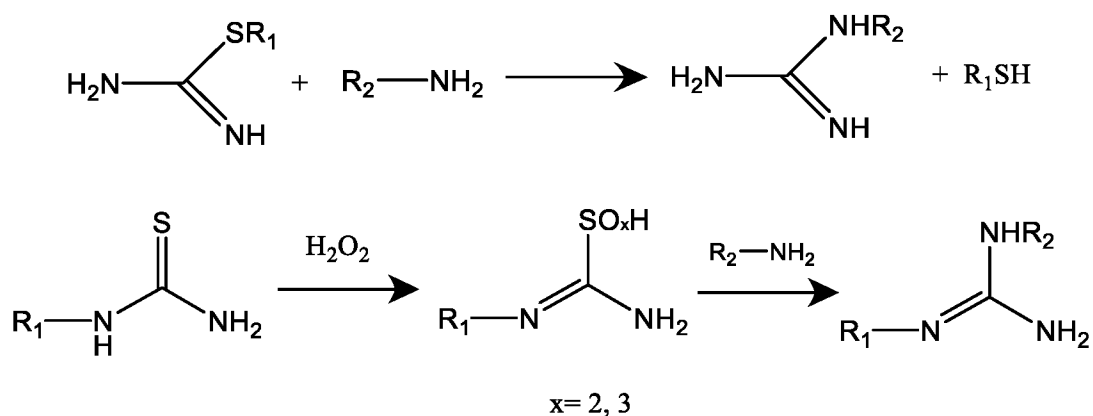


Рис. 1.9. Схема реакцій одержання похідних гуанідину взаємодією амінів з S-алкілізотіосечовинами

Цей спосіб є універсальним і придатним для отримання циклічних сполук. Недоліком є утворення побічних продуктів - алканетіолів.

Загалом методи синтезу похідних гуанідину класифікують за кількістю замісників та їх характером (електронодонорні чи електроноакцепторні); за вихідним субстратом (гуанілюючим реагентом), або ж за типом реакції, що призводить до утворення заміщеного гуанідину [26].

Всі реакції можна віднести до двох типів: нуклеофільного заміщення та нуклеофільного приєднання. Наприклад, нуклеофільне заміщення залишкової групи гуанілюючого реагенту на аміногрупу; нуклеофільних приєднання амінів до ціанамідів та приєднання до карбодимідів, приєднання дийодометану до похідного тіосечовини в лужному середовищі з подальшим розкриттям чотиричленного 1,3-тіазетидинового кільця аміном [33].

1.2.3. Нітрогуанідин та аміногуанідин : структура, методи одержання, властивості

Нітрогуанідинові сполуки утворюють групу похідних гуанідинів, в яких нітрогрупа прямо приєднана до аміногрупи гуанідинового фрагмента.

Нітрогуанідин є дуже слабкою основою, яка утворює солі лише із сильними кислотами [34]. Нітрогуанідин синтезують реакцією дегідратації нітрату гуанідину, який попередньо одержують взаємодією диціандіаміду з солями амонію, у присутності концентрованої сульфатної кислоти (рис.1.10) [35].

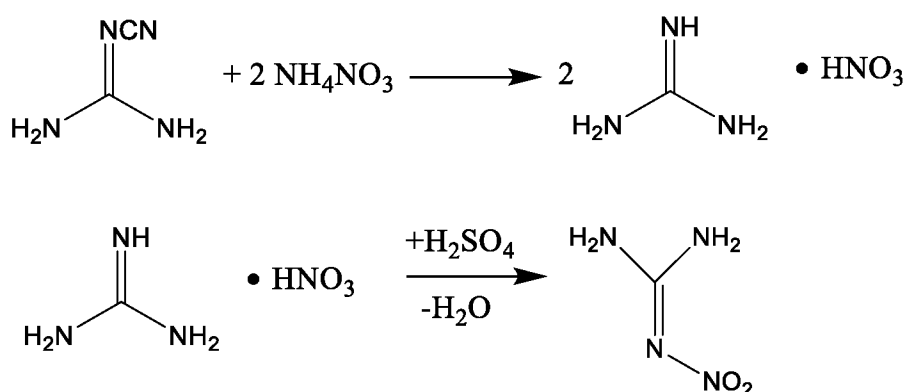


Рис. 1.10. Схема синтезу нітрогуанідину

Реакція нітрогуанідину з амінами утворює заміщені нітрогуанідини, наприклад, аміногуанідин [36].

Аміногуанідин - безбарвна тверда речовина, розчинна у воді, етанолі. Виявляє основні властивості з утворенням солей при взаємодії з кислотами. Аміногуанідин протонується переважно по атому Нітрогену імінної групи [37]. Одержують аміногуанідин взаємодією гідразину з водним розчином ціанаміду (рис. 1.11).

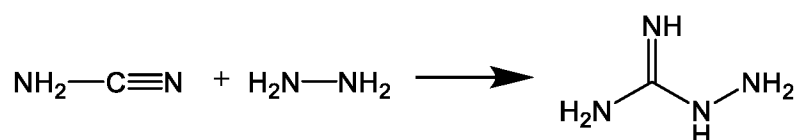


Рис. 1.11. Схема реакції одержання аміногуанідину

У кислотному середовищі аміногуанідин взаємодіє з нітритною кислотою (рис. 1.12) з утворенням 5-аміно-1Н-тетразолу через проміжну стадію з утворенням гуанілазиду [38]. За умов нейтрального середовища синтезують тетразени (4-(1Н-тетразол-5-іл)-1-тетразен-1-карбоксамідин). В процесі діазотування в етановій (оцтовій) кислоті утворюється 1,3-ди-(тетразол-5-іл)-триазен (рис. 1.12) [39].

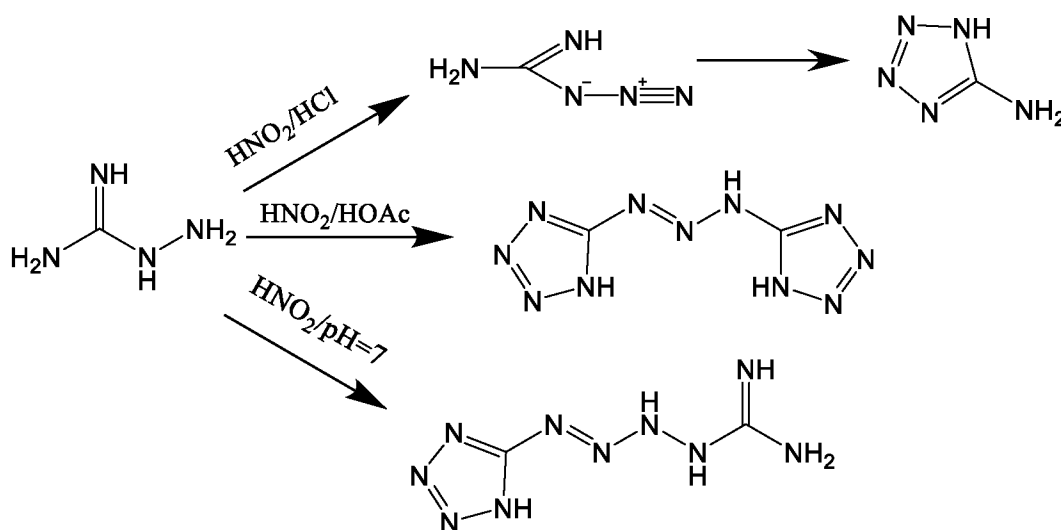


Рис. 1.12. Схема реакції діазотування аміногуанідину

Аміногуанідин використовують для синтезу нітрогеновмісних гетероциклічних сполук (піримідини, піразоли, тетразини, тетразоли, тіадіазоли) [39].

1.2.4. Алкіл-та арилгуанідини: синтез, властивості

Монозаміщені та N,N-заміщені гуанідинові сполуки, включаючи гуанідинокарбонові кислоти, наприклад, креатин (рис. 1.13.), в промисловості одержують взаємодією ціанаміду з амінами або амінокислотами [40,41].

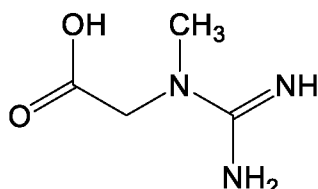


Рис. 1.13. Структурна формула креатину

Однією з характерних особливостей гуанідину та його алкільних і циклоалкільних похідних є їхні сильні основні властивості. Ці похідні гуанідину є органічними основами і часто називаються надосновами [28, 29].

Заміщені похідні гуанідину використовуються в галузях, які потребують застосування сильних ненуклеофільних основ, що характеризуються високою розчинністю в органічних розчинниках, низькою токсичністю, високою ефективністю та придатністю до вторинної переробки [42].

Алкілгуанідини, які пов'язані з полімером на основі стирена, були запропоновані для фармакологічного лікування гіперфосфатемії [43]. Солі алкілгуанідину мають мікробіоцидні застосування включаючи дезінфекцію, санітарне оброблення, консервацію та контроль корозії.

Моноарилгуанідини можна синтезувати нагріванням гідрохлоридів ароматичних амінів з надлишком ціанаміду у водному розчині. Арилбігуаніди є поширеними побічними продуктами [26].

Фенілгуанідини осаджують з реакційної суміші у вигляді карбонатної або бікарбонатної солі. Фенілгуанідин застосовують у виробництві піримідинових фунгіцидів. З групи 2-гуанідіноанілідів з антигельмінтними властивостями, фебантел (Рінтал), що постачається компанією Bayer, зарекомендував себе як ефективний антигельмінтний засіб широкого спектру

дії; він використовується для лікування нематодозів у домашніх тварин [44].

В моноалкілгуанідинах, таких як L-аргінін, у розчині переважає іміноформа, тоді як моноарилгуанідини або гуанідини, заміщені електроноакцепторною групою (нітро-, ціано- і т.д.), переважають аміноформу. Однак існує лише кілька прикладів визначення таутомерної переваги нейтрально заміщених гуанідинів за допомогою рентгеноструктурного аналізу, що пояснюється сильними основними властивостями цих молекул. Більшість нейтральних гуанідинів, досліджених до цього часу, утворюють димерні або олігомерні структури через наявність водневих зв'язків [26,44]. Диарилгуанідини, наприклад, N,N'-дифенілгуанідин (DPG) та N,N'-ди-*o*-толілгуанідин (DOTG) використовуються як прискорювачі вулканізації [45].

Диарилгуанідини можна використовувати як вторинні прискорювачі для тіазолів, сульфаніламідів, тіурамів і дитіокарбаматів; найчастіше їх поєднують з меркаптоприскорювачами. Ці прискорювачі і гуанідин забезпечують надзвичайне збільшення ступеню зшивання і швидкості вулканізації; високі механічні показники, а також досягаються високі механічні показники (висока міцність на розрив і еластичність). Диарилгуанідини останнім часом привертають значну увагу в галузі хімії матеріалів та медичної хімії [46].

N,N'-дифенілгуанідин є найважливішим з трьох гуанідинів DPG, DOTG і OTBG (*o*-толілбігуанід). Диарилгуанідини DPG та DOTG синтезують реакцією хлориду ціаногену з аніліном або *o*-толуїдином, відповідно, у мольному співвідношенні 1 : 2 [47,48].

1.2.5. Галузі застосування похідних гуанідину

Гуанідинові похідні використовуються в органічному синтезі та координаційній хімії через їх здатність утворювати комплекси з катіонами металів [19]. У реакціях органічного синтезу гуанідини є каталізаторами для багатьох традиційних реакцій, включаючи приєднання фосфорорганічних

сполук за Міхаелем, альдольну конденсацію, реакцію Манніха та перегрупування Клайзена. Хіральні каталізатори на основі гуанідину застосовують для енантіоселективного приєднання нуклеофілів до олефінів і α,β -ненасичених карбонільних сполук. У хімії полімерів ці каталізатори використовують для контрольованої полімеризації лактонів і силоксанів [49]. Також похідні гуанідину мають застосування в фотокаталізі та як антибактеріальні, фунгіцидні речовини у промисловості [38, 50].

N-додецилгуанідин ацетат, або додин, використовується для контролю парші на яблунах та грушах, володіючи захисними та лікувальними властивостями, а також як бактеріостатичний засіб. Додецилгуанідинові похідні рекомендовані як біоциди в системах охолодження. Гуазатин, отриманий гуанілюванням аліфатичних діамінів та поліамінів, використовується для захисту зерна від грибкових інфекцій і як частина консервантів для деревини. Він також застосовується у фунгіцидах проти септоріозу зернових [51]. Гуанідинові солі ненасичених жирних кислот є інгібіторами корозії [52].

Нітрогуанідинові сполуки, такі як клотіанідин, динотефуран і тіаметоксам, використовуються як ефективні інсектициди і мають застосування як детонатори [34]. Нітрогуанідин є компонентом для виробництва ударостійких палив і як генератор газу в автомобільних подушках безпеки. Також використовується в антикорозійних фосфатних покриттях [53,54].

Аміногуанідин використовується для створення агрохімікатів, зокрема фунгіциду меферимзону. Солі аміногуанідину застосовують для видалення альдегідів утворюючи гідразони у процесах окиснення чи синтезу полімерів. Продукт конденсації з мурашиною кислотою - 3-аміно-1,2,4-тріазол, використовується як гербіцид і для виробництва триазолових барвників для акрилонітрильних волокон. Гуанілазид, проміжний продукт діазотування аміногуанідину, є газогенератором для подушок безпеки, а 4-(1H-тетразол-5-іл)-1-тетразен-1-карбоксамідину, використовується в чутливих до удару

вибухових капсулах. Солі аміногуанідину також застосовують у текстильній промисловості, як антипірени, стабілізатори для полівінілхлориду і покриття для фармацевтичних мікросфер [49].

Останнім часом спостерігається тенденція до функціоналізації поверхонь наночастинок магнетиту чи фериту гуанідиновими фрагментами. Ці гетерофазні каталізатори мають численні переваги, включаючи простоту виробництва, високу каталітичну активність, легкість у використанні та розділенні за допомогою магнітного вилучення. Вони також характеризуються високими виходами продуктів, можливістю переробки і використанням екологічно чистих розчинників. Ці каталізатори ефективно застосовують для окиснення сульфідів до сульфоксидів [51].

1.3. Дифенілгуанідин: будова, властивості, комплексоутворення

1,3-Дифенілгуанідин (DPG) належить до дизаміщених похідних гуанідинів, який містить фенільний замісник у кожній з двох аміногруп.

Дизаміщені нейтральні гуанідини, як і монозаміщені, можуть існувати у двох таутомерних формах (рис.1.14) [55,56].

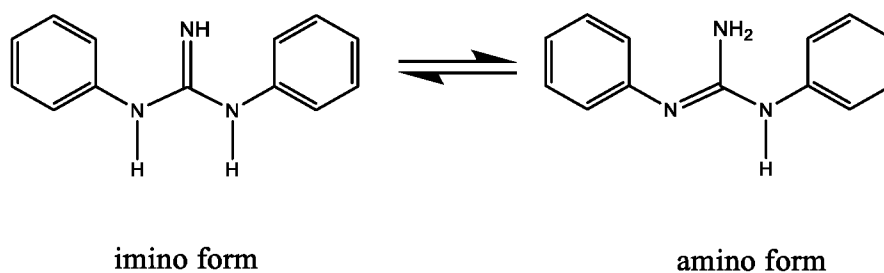


Рис. 1.14. Таутомерні форми N,N'-дифенілгуанідину

Проте переважно існують в аміноформі з одним коротким С-N зв'язком, приєднаним до фенільного кільця, причому гуанідинові групи завжди майже планарні; стеричні перешкоди просто спричиняють скручування С-N зв'язків [27,57]

Порядок трьох кутів зв'язку добре корелює з порядком їхніх протилежних довжин зв'язків, тобто кут зв'язку N-C-N = 111-113° завжди

менший за два інших кути N-C=N. Обидва ароматичні кільця виведені з площини гуанідину. Зокрема, одне фенільне кільце розташоване майже перпендикулярно до гуанідинової групи ($65-87^\circ$), а інша фенільна група демонструє досить невеликий двогранний кут ($23-34^\circ$). Що пояснюється переважно закручуванням навколо зв'язку N(1)-C(Ar) (торсійні кути $66-89^\circ$), а друге - закручуванням навколо зв'язків C(1)-N(2) або/та N(2)-C(Ar), залежно від молекули. Отже, двогранний кут в молекулі дифенілгуанідину між двома фенільними кільцями = $75-87^\circ$ [58].

Дифенілгуанідин є антропогенною речовиною і не зустрічається в природі в природних умовах. Його синтезують реакцією аніліну та ціаніду хлору за температури 160°C у мольному співвідношенні компонентів 2:1 [58].

За температури 20°C дифенілгуанідин взаємодіє з бурштиновим ангідридом (мольне співвідношення компонентів 1:1) в середовищі метиленхлориду з утворенням 2,5-діоксо-N,N'-дифенілпіролідін-1-карбоксимідаміду (рис. 1.15).

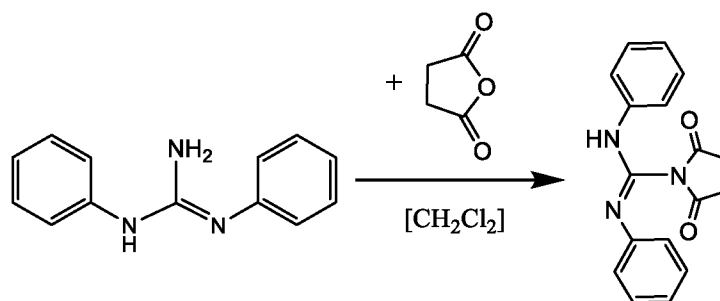


Рис. 1.15. Взаємодія дифенілгуанідин із бурштиновим ангідридом

При проведенні цієї реакції у різних умовах (зміна розчинника та температури) стає можливим синтезувати різні продукти реакції або позбутися побічних (рис. 1.16).

Будову одержаних похідних дифенілгуанідину підтверджено за допомогою різних аналітичних методів (спектроскопія ^1H ЯМР та ^{13}C ЯМР, рентгеноструктурний аналіз, елементний аналіз, мас-спектрометрія).

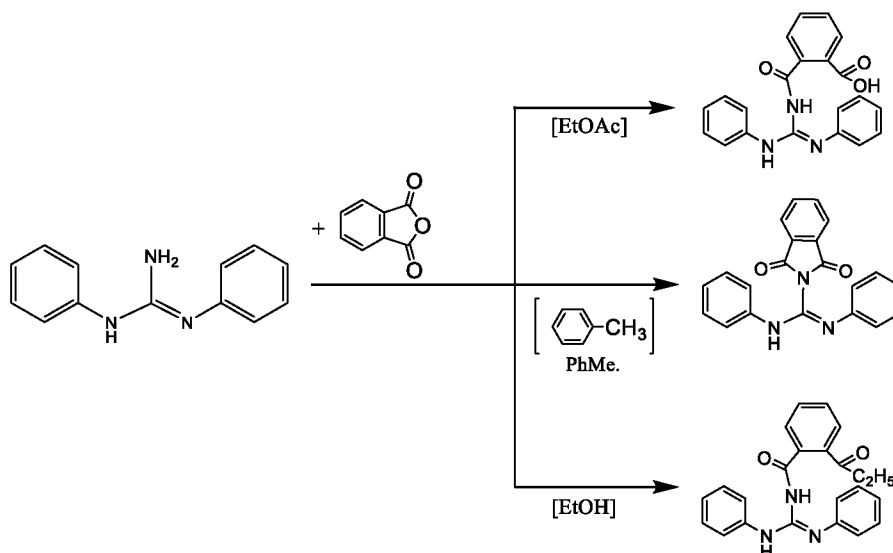


Рис. 1.16. Взаємодія дифенілгуанідину з фталевим ангідридом за різних умов:
 1) етилетаноат (EtOAc), 2 год; 2) толуен, температура вище 100 С, 2 год;
 3) етанол (EtOH), 3 год

Комплексне дослідження антигіпоксичної активності *in vivo*, з використанням моделі гострої гемічної гіпоксії, продемонструвало надзвичайно високу антигіпоксичну активність 2,5-діоксо-N,N'-дифенілпіролідин-1-карбоксимідину, що перевершує ефективність референтного препарату мексидолу [59,60].

Окисно-відновні властивості органічних сполук впливають на електрохімічну оборотність, при цьому деякі матеріали можуть забруднювати електроди електроосадженням. Вольтамперометричне дослідження електроокиснення N,N'-дифенілгуанідину в апротонних (ацетонітрил) та спиртових розчинниках, крім диметилсульфоксиду, відбувається дезактивація платинових електродів. Дослідження є важливим для розробки модифікованих електродів та вивчення адсорбційних властивостей утворених полімерів N,N'-дифенілгуанідину [61].

При електрохімічному окисненні N,N'-дифенілгуанідину на першому етапі відбувається утворення радикалу на атомі Нітрогену однієї з -NH-груп, що підтверджено спектроскопічними методами аналізів (рис. 1.17) [61].

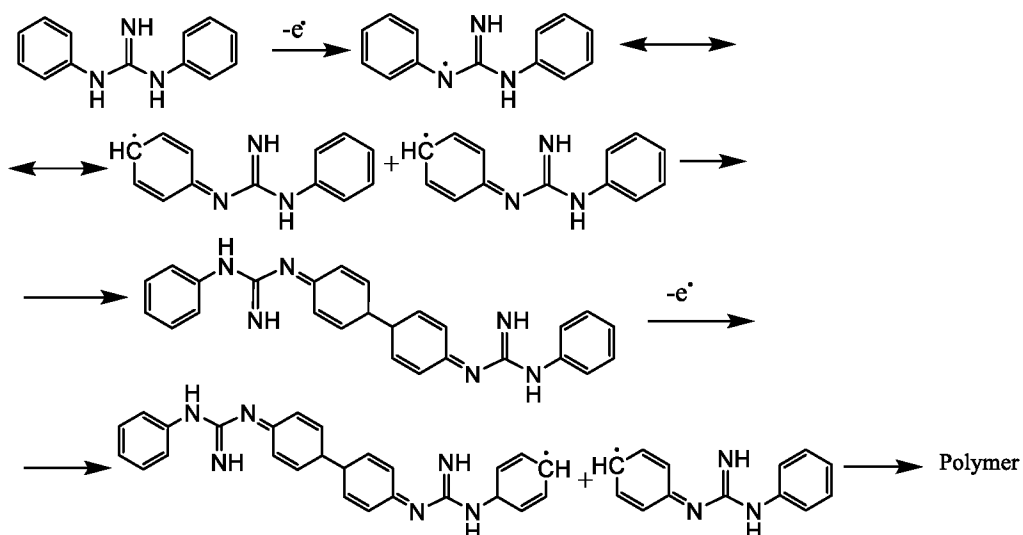


Рис. 1.17. Схема механізму електрополімеризації N,N-дифенілгуанідину

В процесі електрополімеризації будова сусіднього бензольного кільця перебудовується і є здатною до приєднання іншого радикалу. Ще одна NH-група також окиснюється і формується ланцюговий полімер, який дезактивує поверхню електрода. Оскільки NH-група є електродонорною, *para*-положення є переважним для неспареного електрона після утворення радикалу. Збільшення концентрації N,N'-дифенілгуанідину збільшує швидкість полімеризації та призводить до утворення нерозчинних продуктів окиснення, які блокують дифузію мономерів. У диметилсульфоксиді поверхня електрода залишається доступною через легку розчинність олігомерів. Дослідження також виявило, що структура полімерних плівок суттєво відрізняється залежно від розчинника, що використовується для електроосадження. Функціоналізація гуанідинієвим фрагментом може зробити можливим зондування карбоксилатів та будь-яких інших оксоаніонів [61].

Іони металів утворюють забарвлені бінарні частинки з гідрокситіофенолами, такими як 2-гідрокси-5-галогентіофеноли (HTPh) та 2,6-дитіофеноли (DTPh) [64]. Крім того, забарвлення та властивості екстрагування цих сполук можна покращити додаванням допоміжних сполук [65].

Для рідинної екстракції $[\text{X}(\text{HTPh})_2]^{z-}$ або $[\text{X}(\text{DTPh})_2]^{z-}$ ($z = 2$ або 3 ; X-метал) використовують йон-асоційовані реагенти: ароматичні аміни

(анілін, N-метиланілін, N,N-диметиланілін, толуїдин, 3,4-ксилідин), дифенілгуанідин (DPG) і трифенілгуанідин, дифеніламін, трифеніламін.

Для одержання комплексу з металами (Me : HNTPh :DPG) у співвідношенні 1:2:2 розчини Ni (II) та Co (II) готують розчиненням солі $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ та солі $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, відповідно, у дистильованій воді. Також готують розчини Me (II) ($0,1 \text{ мг/л}^{-1}$) розведенням початкового розчину та використовують хлороформні розчини HNTPh ($0,01 \text{ моль/л}^{-1}$) та DPG ($0,025 \text{ моль/л}^{-1}$). Для створення оптимальної кислотності додають $0,1 \text{ моль/л}^{-1}$ розчини HCl, NaOH або ацетатно-амонійного буфера (pH 4-12).

Структура комплексу $[\text{Me}(\text{HNTPh})_2](\text{DPGH})_2$, де DPG знаходиться у протонаній формі (DPGH^+), доведена за допомогою ІЧ-спектрометрії і представлена на рис. 1.18.

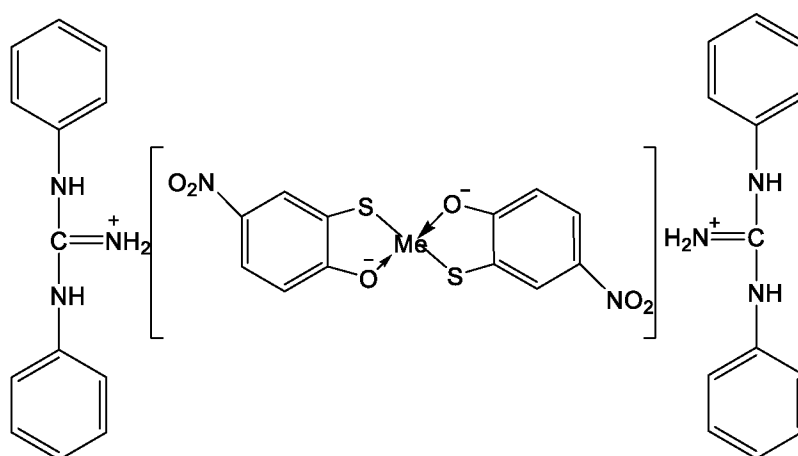


Рис. 1.18. Структура комплексу $[\text{Me}(\text{HNTPh})_2](\text{DPGH})_2$

Кобальт (II) та Нікол (II) утворюють з HNTPh та DPG екстрактивні хлороформні комплекси змішаних лігандів. Аніонна частина цих комплексів $[\text{Me}(\text{HNTPh})_2]^{2-}$ забезпечує інтенсивне забарвлення (для нікелевого комплексу $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ нм}$ і для кобальтового $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ нм}$), а основна частина катіонної частини (DPGH^+), в свою чергу, зумовлює погану розчинність у воді.

Встановлено основні характеристики цих комплексів : константи екстракції=10,56-11,64, константи асоціації = 8,59-9,62, константи розподілу=1,86-1,92, коефіцієнти відновлення = 98,3-98,6%, молярна

поглинальна здатність = $2,64-3,30 \times 10^4$, межі виявлення = 11-14 мкг/мл⁻¹ та межі кількісного визначення = 6-45 мкг/мл⁻¹ [62].

1,3-Дифенілгуанідин (DPG) використовується у виробництві таких виробів, як шини, взуття, гумові рукавички, кабелі, шланги і формовані вироби, герметики для автомобільної та військово-морської промисловості [63]. Залежно від конкретного застосування, концентрація 1,3-дифенілгуанідину може варіюватися від 0,25% до 2,0% за масою.

1,3-Дифенілгуанідин використовується як первинний прискорювач при вулканізації гуми, бо полегшує процес вулканізації за нижчих температур, а також як вторинний прискорювач для сірковмісних сполук, таких як тіазоли, сульфенаміди і тіурам.

Дифенілгуанідин є стандартизованим хімічним алергеном. Фізіологічний ефект дифенілгуанідину полягає в посиленні вивільнення гістаміну та клітинному імунітеті. Дифенілгуанідин є комплексоутворювачем, який використовується для виявлення металів і органічних основ [64].

1.4. Ціаногуанідин: особливості будови, властивості

Крім солей та органічних похідних гуанідину, слід зазначити більш популярні заміщені гуанідини, в яких атом Нітрогену зв'язаний з функціональною групою. До таких сполук належить ацетилгуанідин, який можна отримати за допомогою N-ацилювання солей гуанідину оцтовим ангідридом або етилацетатом. Один з найпопулярніших функціоналізованих гуанідинів - 2-ціаногуанідин (диціандіамід). Ціаногуанідин використовують як затверджувач у виробництві пластмас, смол, поліролей та тканин [65].

Ціаногуанідин (диціанодіамід) $C_2H_4N_4$, структура якого зображена на рис. 1.19 є димером ціанаміду, сполуку можна віднести до простих органічних сполук, що містить зв'язки C-N, C=N, аміногрупи та нітрильну групу $C \equiv N$ [66]. Ціаногуанідин є порошком без кольору та запаху, що не випаровується. Має моноклінну призматичну кристалічну структуру [67].

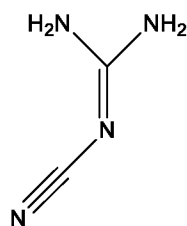


Рис. 1.19. Структурна формула диціанодіаміду

Ціаногуанідин (диціанодіамід) утворюється при димеризації ціанаміду в лужному розчині. Реакція відбувається найлегше при рН = 8-10 при додаванні аніонного ціанаміду до нітрильної групи.

У промисловому виробництві диціандіаміду ціанамід спочатку виробляють із кальцій ціанаміду у процесі безперервної карбонізації у водному середовищі при рН=7-8, а потім димеризують при рН=8-10 з одержанням диціандіаміду.

Хімічні властивості диціандіаміду вважаються доволі різноманітними. Ціаногуанідин відноситься до органічних сполук, що містить групи одинарних С–N, подвійних С=N і потрійних С≡N зв'язків. Реакції можуть відбуватися за однією або кількома функціональними групами, такі як реакції розкладання, солеутворення, гідролізу [66]. Диціандіамід – амфотерна сполука, у безводному середовищі утворює солі з органічними і неорганічними кислотами та лугами.

За термічної взаємодії ціаногуанідину з ароматичними амінами у водному розчині за присутності еквівалентної кількості хлоридної кислоти утворюються солі арилбігуанідів (рис. 1.20).

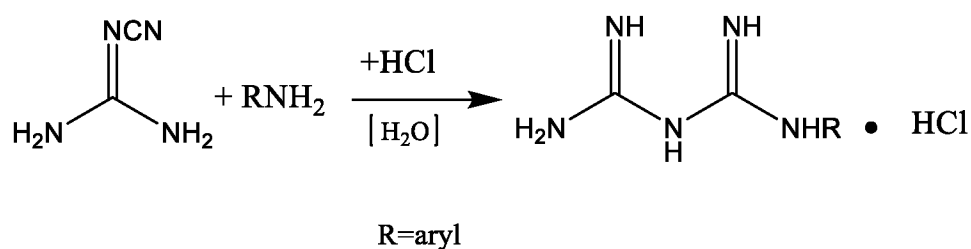


Рис. 1.20. Взаємодія ціаногуанідину з ароматичними амінами

Ціаногуанідин є важливим проміжним промисловим продуктом у виробництві солей гуанідину, гуанамінів, і меламіну. Він також використовується як затверджувач для епоксидних смол, що взаємодіє з епоксидними кінцевими групами і вторинними гідроксильними групами за підвищеної температури, але реакція припиняється при зниженні температури [68]. Епоксидні смоли, затверджені ціаногуанідином, використовуються як термотверді клеї, декоративні покриття, армовані пластики та електроламінати [69].

Диціанідамід є сировиною для виробництва солей гуанідину. Раніше процес одержання відбувався в кислотному водному розчині з гуанілсечовиною як проміжним продуктом. Наразі солі гуанідину отримують сплавленням диціанідаміду з амонієвими солями, з бігуанідом як проміжним продуктом (рис. 1.21) [66].

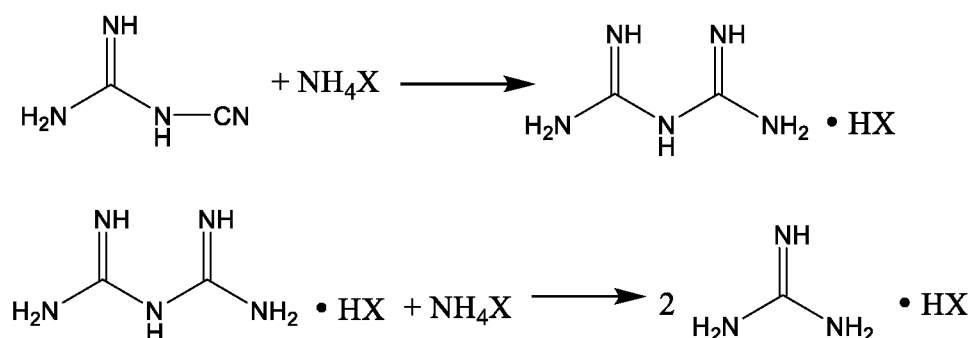


Рис. 1.21. Утворення солей гуанідину

При проведенні реакції у відкритих реакторах з нержавіючої сталі за атмосферного тиску, реакція починається за температури вище 130-140°C і стає екзотермічною за 170°C. Температура може зростати до 210-230°C і підтримується в цьому діапазоні до завершення реакції. Розплавлену масу розчиняють у воді або маточному розчині; нерозчинні побічні продукти триазину відфільтровуються. Сіль гуанідину кристалізується охолодженням або концентруванням фільтрату, після чого проводиться центрифугування, промивання і сушіння [70].

Масштабне виробництво солей гуанідину, таких як нітрат гуанідину, здійснюється безперервно (рис. 1.22).

Диціандіамід (85 частин) і нітрат амонію (180 частин) змішують і дозують шнеком у нагріту посудину з мішалкою, де суміш розплавляється. Потім розплав подається в каскад з двох інших посудин, де відбувається основна реакція.

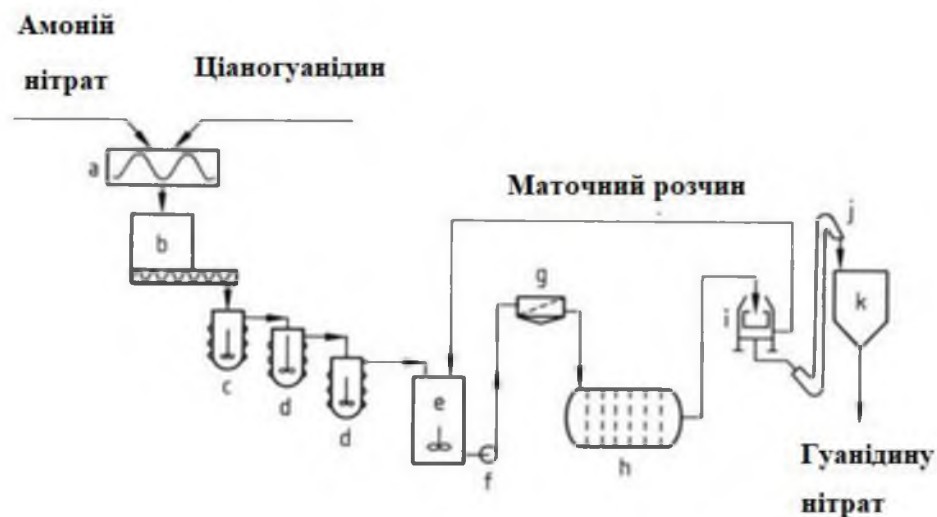


Рис. 1.22. Виробництво нітрату гуанідину :

- а) змішувач; б) дозуючий бункер зі шнеком; с) плавильна ємність;
- д) реакційні ємності; е) ємність для розчинення; ф) насос; г) фільтр-прес;
- h) кристалізатор; і) центрифуга; j) сушарка; к) ємність для зберігання

Гарячу розплавлену масу згодом розчиняють у маточному розчині для отримання теплого сольового розчину, який прокачують через фільтр (для видалення твердих триазинів) і охолоджують у безперервно працюючому кристалізаторі. Викристалізований нітрат гуанідину центрифугують, висушують і зберігають. Цей процес проводять у технічному масштабі для отримання нітрату, гідрохлориду та сульфамату гуанідину [70].

Вихід чистої солі зазвичай становить близько 90-95 %. Шляхом застигання розчину на охолоджувальному конвеєрі, масу відразу після виходу з реакційного каскаду, можна отримати сирий продукт, що містить приблизно

91 - 92 % солі гуанідину і 3 - 5 % амонієвої солі, а також невеликі кількості дициандіаміду і триазинів.

Інші процеси включають реакцію дициандіаміду, амонієвих солей та аміаку у водному розчині або в рідкому аміаці під тиском . Проте такі процеси не мають промислового значення [70].

1.5. Полімерні похідні гуанідину, властивості полігексаметиленгуанідину

Полігуанідини мають антимікробну, антивірусну, фунгіцидну, інсектицидну, пестицидну, альгіцидну активність та водночас впливають на аеробну та анаеробну мікрофлору, мають пролонговану біоцидну дію. Полігуанідини застосовують як діючі речовини у складі багатьох дезінфекційних засобів, що використовуються в сільськогосподарському виробництві та медицині [71].

Завдяки наявності в повторюваних ланках макромолекулярного ланцюга гуанідинової групи, що має позитивний заряд, усі ці полімери є полікатионами. Реакційна здатність гуанідинієвої групи забезпечує здатність полігуанідинів вступати в різноманітні хімічні реакції.

Полігуанідини ефективніші за четвертинні амонієві сполуки, не утворюють токсичних продуктів у воді, не інактивуються білками, легко розкладаються ферментними системами організму людини.

Полігексаметиленгуанідин ПГМГ (рис. 1.23) - це високомолекулярний катіонний поліелектроліт і є сильнішою органічною основою (pKa ~13,5) за поліетиленімін (pKa~10) [72].

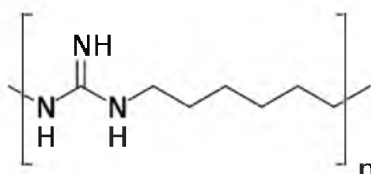


Рис. 1.23. Структурна формула полігексаметиленгуанідину

Гуанідинова група є присутньою в повторювальних ланках ПГМГ, і містить дві заміщені та одну протоновану аміногрупу та призводить до повторення ПГМГ хімічних властивостей поліамінів та четвертинних амонієвих сполук. Просторове розміщення атомів у гуанідиновій групі сприяє утворенню багато центрових водневих зв'язків (рис. 1.24), тому солі ПГМГ, які містять у повторюваних ланках гідрофобний поліметиленовий ланцюг, є аніонообмінниками в іонообмінній екстракції оксигенвмісних аніонів.

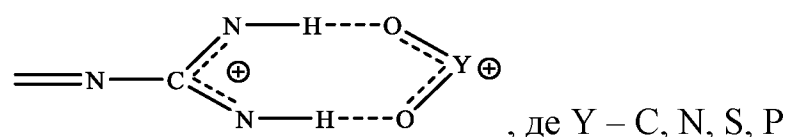


Рис. 1.24. Схема утворення багатоцентрових водневих зв'язків у гуанідиновій групі

Для ПГМГ характерні два типи хімічних перетворень:

1. Полімераналогічні реакції (нейтралізація ПГМГ-основи кислотами, обмінний розклад солей, алкілування, оксиетилування, фосформетилування, дитіолування).

2. Макромолекулярні реакції (структурування епіхлоргідрином, утворення інтерполімерних комплексів та інтерполімерів з між ланцюговими ковалентними зв'язками).

Головними представниками полігуанідинів є високомолекулярні солі полігексаметиленгуанідину. Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (ПГМГ-ГХ) (рис. 1.25) є безпечним для організму людини та широко використовується в антимікробній терапії як біоцид та дезінфікуючий засіб при різних рН [73,74].

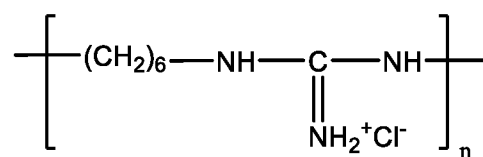


Рис. 1.25. Структурна формула полігексаметиленгуанідин гідрохлориду

Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (ПГМГ-ГХ) — полікатионний полімер, що має значний стерилізуючий ефект завдяки високій щільності заряду порівняно з низькомолекулярними сполуками гуанідину. Його висока розчинність у воді обмежує застосування в регенованій целюлозі, однак перетворення на нерозчинні похідні розширює можливості використання, зокрема для створення антибактеріальних та протигрибкових полімерів.

Нерозчинні у воді полімерні солі гуанідину(ПГМГ-ГХ) синтезують за допомогою реакції осадження в декілька етапів (рис. 1.26) .

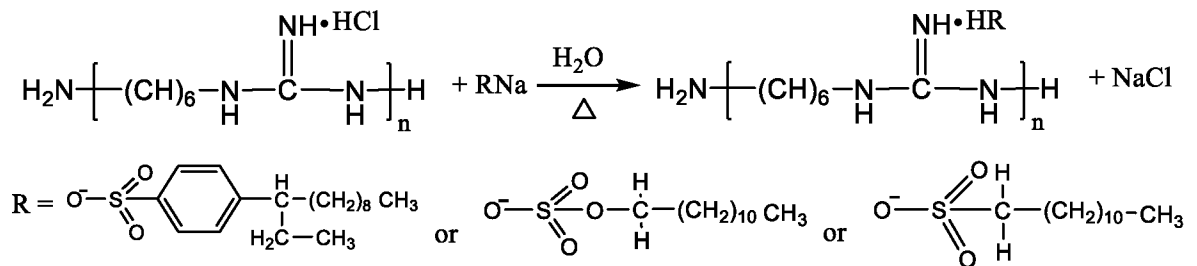


Рис. 1.26. Схема синтезу трьох полімерних похідних гуанідину реакцією осадження

Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (ПГМГ-ГХ) та сіль додецилбензенсульфонату натрію (SDBS) розчиняють у дистильованій воді, постійно перемішуючи. Молярне співвідношення SDBS до ПГМГ-ГХ становить 1:1. Осад полігексаметиленгуанідину додецилбензолсульфонату збирають, промивають киплячою водою і висушують у вакуумі за 40°C протягом 24 годин. Цей метод також застосовний для синтезу інших нерозчинних у воді солей полігексаметиленгуанідину, які виявляють стійкість проти бактерій та грибків.

Реакція поперечного зшивання ПГМГ-хлориду з епіхлоргідрином у присутності лугу (рис. 1.27.) є важливою для ПГМГ, відбувається через послідовне оксиалкілювання гуанідинових груп. Ця реакція збільшує молекулярну масу ПГМГ-хлориду, утворюючи просторово-зшитий полімер, що може бути закріплений у водонерозчинній формі на різних поверхнях, включно з текстилем.

РОЗДІЛ. 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Реактиви та матеріали

Для синтезу олігоетерів на основі ціано- та дифенілгуанідину:

Епоксидний олігомер DEG- 1, молекулярна маса 320 г/моль, масова частина епоксидних груп 28,7%, ОН груп 1,2 % (постачальник ТОВ «Спецконтракт»). Процес зневоднювання відбувався нагріванням у вакуумі протягом 2 - 6 год за температури 80 – 90 °С і залишкового тиску 2 мм. рт. ст.

Епоксидний олігомер DER-331, молекулярна маса 365 г/моль, масова частина епоксидних груп 23,5%, ОН груп 0,6 % (постачальник ТОВ «Спецконтракт»). Процес зневоднювання відбувався нагріванням у вакуумі протягом 2 - 6 год за температури 80 – 90 °С і залишкового тиску 2 мм. рт. ст.

Ціаногуанідин $C_2H_4N_4$, молекулярна маса 84 г/моль. Безбарвний нелеткий порошок, без запаху. Температура плавлення 208-210°C, температура кипіння 252°C, густина (кристалічна) 1,404 г/см³ (постачальник «Aldrich»). Використовується зі ступенем чистоти 99,9 % без додаткового очищення.

1,3 - Дифенілгуанідин $C_{13}H_{13}N_3$, молекулярна маса 211 г/моль. Сіро-білий порошок, без запаху. Температура плавлення 146-148°C, температура кипіння 170°C, густина 1,13 г/см³ (постачальник «Aldrich»). Розчинний у хлороформі, толуолі, бензолі та етанолі; нерозчинний в бензині та воді. Не гігроскопічний. Використовується зі ступенем чистоти 97 % без додаткового очищення.

Етанол C_2H_6O , молекулярна маса 46 г/моль, безбарвна рідина, густина 0,7893 г/см³ (20°C), температура плавлення -114,14°C, температура кипіння 78,29 °С, показник заломлення: 1,3611 (20°C) (постачальник ТОВ «GERIMPEKS»). Використовується ректифікат медичний 96,0 % без додаткового очищення.

Диметилформамід (ДМФА) C_3H_7NO , молекулярна маса 73 г/моль, безбарвна рідина, густина 0,948 г/см³ (20°C), температура плавлення -61°C, температура кипіння 153°C, показник заломлення 1,4305 (20°C) (постачальник ТОВ «УКРОРГСИНТЕЗ»). Перед використанням очищують перегонкою.

Хлоридна кислота HCl, молекулярна маса 36,5 г/моль, безбарвна рідина, густина 1,063 г/см³, температура плавлення -30°C, температура кипіння 48°C (постачальник ТОВ «GERIMPEKS»).

Диетиловий етер C₄H₁₀O, молекулярна маса 74 г/моль, безбарвна рідина, густина: 0,7134 г/см³, температура плавлення -116,3°C, температура кипіння 34,6 °C, розкладання 193,4 °C (постачальник ПП«СИСТЕМА ОПТИМУМ»).

Для синтезу комплексів йонів Купруму, Кобальту та Ніколу з олігоетерами:

Купрум (II) етаноат (CH₃COO)₂Cu, молекулярна маса 182 г/моль (безводнений). Кристалічний порошок темного синьо-зеленого кольору, негорючий; розчинний у воді, спиртах та етері. Температура кипіння 240 °C, температура плавлення 115 °C, густина 1.882 г/см³.

Нікол (II) етаноат Ni (CH₃COO)₂, молекулярна маса 177 г/моль. Кристали блакитно-зеленого кольору. Розчиняється у воді, не розчиняється в етанолі. Під час плавлення розкладається, густина 1,798 г/см³.

Кобальт (II) етаноат Co(CH₃COO)₂, молекулярна маса 177 г/моль. Кристали червоного кольору. Розчиняється у воді, погано розчинний в етанолі. Під час плавлення розкладається, густина 1,72 г/см³.

Метанол CH₃OH, молекулярна маса: 32,04 г/моль. Прозора, летка, безбарвна рідина з різким запахом. Температура плавлення: -97 °C, температура кипіння: 64,7 °C, температура спалаху: 6 °C, температура самозаймання: 440 °C, густина 0,793 г/см³.

Аліфатичний олігомер на основі ціангуанідину, молекулярна маса 488 г/моль.

Для синтезу поліетиленоксидних гідрогелів :

Олігооксиетиленгліколь, молекулярна маса 6000 г/моль (постачальник «Aldrich», ступінь чистоти 99,9%).

Толуендіізоціанат C₉H₆N₂O₂, молекулярна маса 174,2 г/моль. Блідо-жовта рідина. Температура плавлення: - 21,8°C, густина 1,21 г/см³.

Аліфітичний олігомер на основі ціангуанідину, молекулярна маса 488 г/моль.

Аліфітичний олігомер на основі дифенілгуанідину, молекулярна маса 742 г/моль.

Для синтезу поліакриламідних гідрогелів :

Акриламід, C_3H_5NO , молекулярна маса 71 г/моль. Білий кристалічний порошок, добре розчинний у воді, спиртах. Температура плавлення $84,5\text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння $192\text{ }^\circ\text{C}$, густина $1,122\text{ г/см}^3$.

N, N-Метиленбісакриламід, $C_7H_{10}N_2O_2$, молекулярна маса 154 г/моль. Білий кристалічний порошок, без запаху. Температура плавлення $162\text{ }^\circ\text{C}$, густина $1,352\text{ г/см}^3$.

Персульфат амонію, $(NH_4)_2S_2O_8$, молекулярна маса 228 г/моль. Білий кристалічний порошок, добре розчинний у воді. Температура плавлення $120\text{ }^\circ\text{C}$, густина $1,98\text{ г/см}^3$.

Аліфітичний олігомер на основі ціангуанідину, молекулярною масою 488 г/моль.

Тетраметилетилендіамін, $C_6H_{16}N_2$, молекулярна маса 116 г/моль. Прозора безбарвна рідина. Температура плавлення $-21\text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння $116-118\text{ }^\circ\text{C}$, густина $0,77\text{ г/см}^3$.

Метилакриловий ангідрид, $C_8H_{10}O_3$, молекулярна маса 154 г/моль, безбарвна рідина, температура кипіння 87°C , густина $1,04\text{ г/см}^3$. Стабільний, легкозаймистий, чутливий до вологи.

Для синтезу покриття, що містить гуанідинвмісний олігомер:

Діоктилфталат $C_{24}H_{38}O_4$, молекулярна маса 390 г/моль. Безбарвна масляниста рідина. Температура плавлення -50°C , температура кипіння 384°C , густина $0,98\text{ г/см}^3$ (постачальник ТОВ "СРП"). Розчинний в етанолі, хлороформі, бензолі, ацетоні, не розчинний у воді.

Етилцелозольв («чда»), 2-етоксиетанол, $C_4H_{10}O_2$, молекулярна маса 90 г/моль. Безбарвна рідина з спиртовим запахом, температура кипіння

135,1°C, густина 0,931 г/см³ (постачальник BASF). Розчинний у воді, ацетоні, гліколях, хлороформі.

Епоксидна смола Araldite, молекулярна маса 1200 г/моль, масова частина епоксидних груп 8,6%. В'язка тверда речовина.

Ароматичний олігомер на основі ціангуанідину, молекулярна маса 533 г/моль.

Метанол CH₃OH, молекулярна маса: 32,04 г/моль. Прозора, летка, безбарвна рідина з різким запахом. Температура плавлення: -97 °С, температура кипіння: 64,7 °С, температура спалаху: 6 °С, температура самозаймання: 440 °С, густина 0,793 г/см³.

Ацетон C₃H₆O, молекулярна маса 58 г/моль. Леткий, легкозаймистий, прозорий розчин з характерним запахом. Температура плавлення: -95 °С, температура кипіння: 56,1 °С, температура спалаху: -20 °С, температура самозаймання: 465 °С, густина 0,789 г/см³.

Для синтезу суміші олігоепоксиду та гуанідинвмісного ароматичного олігоетеру як отверджувача:

Диетилентриамін (ДЕТА) C₄H₁₃N₃, молекулярна маса 103,2 г/моль, безбарвна жовтувата прозора в'язка рідина з характерним запахом, схожим на запах амоніаку. Температура плавлення -39°C, температура кипіння 207°C, температура спалаху 97°C, густина 0,952 г/см³, в'язкість 7,16 мПа·с. Розчинний у воді, етанолі, ацетоні, етерах, бензені і нерозчинний в гексані.

Метанол CH₃OH, молекулярна маса: 32,04 г/моль. Прозора, летка, безбарвна рідина з різким запахом. Температура плавлення: -97 °С, температура кипіння: 64,7 °С, температура спалаху: 6 °С, температура самозаймання: 440 °С, густина 0,793 г/см³.

Ароматичний олігомер на основі ціангуанідину, молекулярна маса 533 г/моль.

Ароматичний олігомер на основі дифенілгуанідину, молекулярна маса 787 г/моль.

2.2. Загальна методика синтезів олігоетерів на основі ціаногуанідину та дифенілгуанідину

До 60% розчину епоксидного олігомеру (0,1 моль) в диметилформаміді при постійному перемішуванні додають розчин ціано- або дифенілгуанідину (0,2 моль) в диметилформаміді. Реакційну суміш нагрівають до температури 50-60 °С та витримують протягом 2-3 годин.

Для очищення олігоетер виділяють з реакційної суміші переосадженням у диетиловому етері, після чого висушують за кімнатній температурі в вакуумі до постійної маси.

Синтезовані за цією методикою зразки олігоетерів є смолоподібними речовинами жовтого кольору, розчиняються в етанолі, метилетилкетоні, диметилформаміді, диметилсульфоксиді, диметилацетаміді, але є нерозчинними в ацетоні, етилацетаті, тетрагідрофурані, гексані.

2.2.1. Синтез ароматичного олігоетеру на основі ціаногуанідину

Синтез зразка ароматичного олігомеру DER-2ЦГ проводять за загальною методикою п.2.2 при молярному співвідношенні реагентів: епоксидний олігомер DER-331 / ціаногуанідин =1:2. Для цього в конічну колбу ємністю 100 мл завантажують 36,5 г (0,1 моль) епоксидного олігомеру DER-331 та розчин 17,2 г (0,2 моль) ціаногуанідину. Нагрівання реакційної суміші за температури 60°C витримують впродовж 3 годин.

Одержують 49,6 г (93%) олігоетеру (зразок DER-2ЦГ).

Зразок олігоетеру DER-2ЦГ аналізують для підтвердження будови методом ІЧ-спектроскопії (ІЧ-спектр наведено на рис.3.6) та ЯМР-спектроскопії. Аналіз термічних та теплофізичних властивостей виконують методом ТГА (результати наведено у додатку А (рис.5.) та табл. 3.3. (п.3.4) та ДСК (результати наведено у додатку Б (рис.10.) та табл. 3.4. (п.3.4). Результати дослідження протонної провідності наведено у додатку В (рис. 12) та табл.3.2.(п.3.3.).

2.2.2. Синтез аліфатичного олігоетеру на основі ціангуанідину

Синтез зразка аліфатичного олігомеру DEG-2ЦГ проводять за загальною методикою п.2.2 при молярному співвідношенні реагентів: епоксидного олігомеру DEG-1 / ціаногунанідин = 1:2. Для цього цього в конічну колбу ємністю 100 мл завантажують 30,0 г (0,1 моль) епоксидного олігомеру DEG-1 та розчин 17,4 г (0,2 моль) ціаногунанідину. Нагрівання реакційної суміші при 50°C витримують впродовж 2 годин.

Одержують 41,7 г (91 %) олігоетеру (зразок DEG-2ЦГ).

Зразок олігоетеру DEG-2ЦГ аналізують для підтвердження будови методом ІЧ-спектроскопії (ІЧ-спектр наведено на рис.3.5.) та ЯМР-спектроскопії. Аналіз термічних та теплофізичних властивостей виконують методом ТГА (результати наведено у додатку А (рис.2.) та табл. 3.3 (п.3.4.) та ДСК (результати наведено у додатку Б (рис.7.) та табл. 3.4 (п.3.4)). Результати дослідження протонної провідності наведено у додатку В (рис. 13) та табл.3.2 (п.3.3.).

2.2.3. Синтез ароматичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину

Синтез зразка ароматичного олігомеру DER-2ДФГ проводять за загальною методикою п.2.2 при молярному співвідношенні реагентів: епоксидний олігомер DER-331 / дифенілгуанідин = 1:2. Для цього цього в конічну колбу ємністю 250 мл завантажують 37,0 г (0,1 моль) епоксидного олігомеру DER-331 та розчин 43,0 г (0,2 моль) дифенілгуанідину. Нагрівання реакційної суміші при 60 °C витримують впродовж 3 годин.

Одержують 71,5 г (90%) гуанідинвмісного олігоетеру (зразок DER-2ДФГ).

Одержаний зразок олігоетеру (DER-2ДФГ) аналізують для підтвердження будови методом ІЧ-спектроскопії (ІЧ-спектр наведено на рис.3.8.) та ЯМР-спектроскопії. Аналіз термічних та теплофізичних

властивостей виконують методом ТГА (результати наведено у додатку А (рис.5.) та табл. 3.3 (п.3.4.) та ДСК (результати наведено у додатку Б (рис.9.) та табл. 3.4 (п.3.4.).

2.2.4. Синтез аліфатичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину

Синтез зразка аліфатичного олігомеру DEG-2ДФГ проводять за загальною методикою п.2.2 при молярному співвідношенні реагентів: епоксидного олігомеру DEG-1 / дифенілгуанідин =1:2 . Для цього цього в конічну колбу ємністю 250 мл завантажують 30,0 г (0,1 моль) епоксидного олігомеру DEG-1 та розчин 42,3 г (0,2 моль) ціаногунідину. Нагрівання реакційної суміші при 50°C витримують впродовж 2 годин.

Одержують 64,2 г (92 %) олігоетеру (зразок DEG-2ДФГ).

Зразок олігоетеру DEG-2ДФГ аналізують для підтвердження будови методом ІЧ-спектроскопії (ІЧ-спектр наведено на рис.3.7.) та ЯМР-спектроскопії. Аналіз термічних та теплофізичних властивостей виконують методами ТГА (результати наведено у додатку А (рис.1.) та табл. 3.3. (п.3.4) та ДСК (результати наведено у додатку Б (рис.6.) та табл. 3.4. (п.3.4).

2.3. Загальна методика синтезів комплексів йонів Купруму, Кобальту та Ніколу із синтезованими олігоетерами

До 0,01 моль солі відповідного метал(II) етаноату (марки «чда») розчиненого в 3 мл метанолу додають при постійному перемішуванні та кімнатній температурі розчин 0,02 моль аліфатичного олігоетеру на основі ціаногунідину (п.2.2.2) у 5-10 мл метанолу. Реакційну суміш витримують впродовж 1 години. Після завершення реакції суміш фільтрують.

Для очищення зразок комплексу виділяють з реакційної суміші переосадженням з диетилового етеру та висушують за кімнатної температури у вакуумі до постійної маси.

2.3.1. Синтез комплексу Cu^{2+} з олігоетером на основі ціаногуанідину

Синтез комплексу олігоетеру на основі ціаногуанідину (DEG-2ЦГ, п. 2.2.2.) із йонами Cu^{2+} проводять за загальною методикою п.2.3. Для цього в двох конічних колбах ємністю 50 мл готують відповідні розчини. В першу колбу завантажують 1,9 г (0,01 моль) Купрум (II) етаноату та додають 3 мл розчинника-метанолу. В другій колбі готують розчин 9,4 г (0,02 моль) аліфатичного олігоетеру на основі ціаногуанідину (DEG-2ЦГ) розчиненням в 5 мл метанолу.

Вихід 8 г (80%) комплексної сполуки гуанідинвмісного олігоетеру з Cu^{2+} (зразок DEG-2ЦГ- $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$). Синтезований за цією методикою зразок є смолоподібною речовиною синьо-зеленого забарвлення.

Одержаний зразок комплексної сполуки DEG-2ЦГ- $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ аналізують методом УФ-спектроскопії (УФ-спектр зразка наведено на рис. 3.9).

2.3.2. Синтез комплексу Ni^{2+} з олігоетером на основі ціаногуанідину

Синтез комплексу олігоетеру на основі ціаногуанідину (DEG-2ЦГ, п. 2.2.2.) із йонами Ni^{2+} проводять за загальною методикою п.2.3. Для цього в двох конічних колбах ємністю 50 мл готують відповідні розчини. В першу колбу завантажують 1,9 г (0,01 моль) Нікол (II) етаноату та додають 3 мл розчинника-метанолу. В другій колбі готують розчин 9,7 г (0,02 моль) аліфатичного олігоетеру на основі ціаногуанідину (DEG-2ЦГ, п.2.2.2.) розчиненням в 5 мл метанолу.

Вихід 8 г (80%) комплексної сполуки гуанідинвмісного олігоетеру з Ni^{2+} (зразок DEG-2ЦГ-Ni $(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Синтезований за цією методикою зразок є смолоподібною речовиною зеленого забарвлення.

Одержаний зразок комплексної сполуки DEG-2ЦГ-Ni $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ аналізують методом УФ-спектроскопії (УФ-спектр наведено на рис.3.10).

2.3.3. Синтез комплексу Co^{2+} з олігоетером на основі ціаногуанідину

Синтез комплексу гуанідинвмісного олігоетеру (DEG-2ЦГ, п.2.2.2.) із йонами Co^{2+} за загальною методика п.2.3 за кімнатної температури при мольних співвідношеннях компонентів олігоетер : метал = 2:1. Для цього в двох конічних колбах ємністю 50 мл готують відповідні розчини. В першу колбу завантажують 1,8 г (0,01 моль) Кобальт (II) етаноату та додають 3 мл розчинника-метанолу. В другій колбі готують розчин 9,6 г (0,02 моль) аліфатичного гуанідинвмісного олігоетеру DEG-2ЦГ (п. 2.2.2.) розчиненням в 5 мл метанолу.

Вихід 8,3 г (80%) комплексної сполуки гуанідинвмісного олігоетеру з Co^{2+} (зразок DEG-2ЦГ- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Синтезований за цією методитою зразок є смолоподібною речовиною оранжевого забарвлення.

Одержаний зразок комплексної сполуки DEG-2ЦГ- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ аналізують методом УФ-спектроскопії (УФ- спектр наведено на рис. 3.11).

2.4. Загальна методика синтезу поліетиленоксидних гідрогелів, що містять олігоетери на основі ціано- та дифенілгуанідину

До олігооксиетиленгліколю (0,0167 моль) при постійному перемішуванні додають олігоетер на основі ціано- або дифенілгуанідину (0,008-0,011 моль), перемішують при нагріванні до температури 85°C для розплавлення олігооксиетиленгліколю та гомогенізації компонентів та витримують за температури 85°C впродовж 15 хвилин. До одержаної суміші додають толуендіізоціанат (0,017-0,022 моль), перемішують та виливають у форму.

Формування прозорого поліетиленоксидного гідрогелю відбувається за кімнатної температури протягом 1 години у вигляді плівки на підложці. Отвердження гідрогелю спостерігається впродовж 4 годин за температури 80°C .

2.4.1. Синтез поліетиленоксидного гідрогелю ПЕО-0.011(DEG-2ЦГ)

Синтез зразка проводять за загальною методикою п.2.4 при мольному співвідношенні реагентів: олігооксиетиленгліколь / аліфатичний олігоетер на основі ціаногuanідину / толуендіізоціанат = 1,5:1:2. Для цього в конічну колбу ємністю 250 мл завантажують: 100 г (0,0167 моль) олігооксиетиленгліколю, 5,19 г (0,011 моль) аліфатичного олігоетеру на основі ціаногuanідину (DEG-2ЦГ, п.2.2.2.), після витримування суміші додають 3,88 г (0,022 моль) толуендіізоціанату.

Одержують 87 г (90 %) поліетиленоксидного гідрогелю (ПЕО-0.011(DEG-2ЦГ)). Здатність до набрякання досліджують ваговим методом, результати якого наведено в табл.3.5.

2.4.2. Синтез поліетиленоксидного гідрогелю ПЕО-0.009(DEG-2ЦГ)

Синтез зразка проводять за загальною методикою п.2.4 при мольному співвідношенні реагентів: олігооксиетиленгліколь / аліфатичний олігоетер на основі ціаногuanідину / толуендіізоціанат = 1,85:1:2. Для цього в конічну колбу ємністю 250 мл завантажують: 100 г (0,0167 моль) олігооксиетиленгліколю, 4,21 г (0,009 моль) аліфатичного олігоетеру на основі ціаногuanідину (DEG-2ЦГ, п.2.2.2.), після витримування суміші додають 3,42 г (0,019 моль) толуендіізоціанату.

Одержують 85 г (91 %) поліетиленоксидного гідрогелю (ПЕО-0.009(DEG-2ЦГ)). Здатність до набрякання досліджують ваговим методом, результати якого наведено в табл.3.5.

2.4.3. Синтез поліетиленоксидного гідрогелю ПЕО-0.008(DEG-2ДФГ)

Синтез зразка проводять за загальною методикою п.2.4 при мольному співвідношенні реагентів: олігооксиетиленгліколь / аліфатичний олігоетер на основі дифенілгуанідину / толуендіізоціанат = 2:1:2,13.

Для цього в конічну колбу ємністю 100 мл завантажують: 100 г (0,0167 моль) олігооксиетиленгліколю, 5,78 г (0,008 моль) аліфатичного олігоестеру на основі дифенілгуанідину (DEG-2ДФГ, п.2.2.4), після витримання суміші додають 2,91 г (0,017 моль) толуендіізоціанату.

Одержують 84 г (91 %) поліетиленоксидного гідрогелю (ПЕО-0.008(DEG-2ДФГ). Здатність до набрякання досліджують ваговим методом (результати наведено в табл.3.5).

2.5. Загальна методика синтезу поліакриламідних гідрогелів, що містять олігомери з ціаногуанідинієвими фрагментами

У скляному хімічному стакані ємністю 20 мл розчиняють акриламід (0,42 моль) у 10 мл дистильованої води до повного розчинення акриламіду. У іншому скляному хімічному стакані ємністю 20 мл розчиняють 0,005 моль метиленбісакриламіду в 5 мл дистильованої води до повного розчинення. В конічну колбу об'ємом 50 мл завантажують отримані розчини акриламіду та метиленбісакриламіду, додають розчин 0,006-0,016 моль аліфатичного олігоестеру на основі ціаногуанідину (DEG-2ЦГ, п.2.2.2.) у 5–10 мл дистильованої води. До отриманого розчину додають 0,004 моль персульфату амонію (ініціатор) та 0,005 моль тетраметилетилендіамін (каталізатор).

Гелеутворення отриманого розчину проводять за кімнатної температури впродовж 1 години. Отриманий гель висушують за кімнатної температурі (20°C) 4 доби до видалення вологи і отримують крихку плівку.

2.5.1. Синтез поліакриламідного гідрогелю (ПАА-0.006(DEG-2ЦГ)

Синтез проводять за загальною методикою п.2.5 із 0,007 моль аліфатичного олігоестеру на основі ціаногуанідину (DEG-2ЦГ, п.2.2.2.). Для цього в колбу додають 40 г 75% водного розчину акриламіду, розчин 0,75 г метиленбісакриламіду в 5 мл дистильованої води та розчин 3 г аліфатичного

олігомеру на основі ціаногуанідину (DEG-2ЦГ) в 5 мл дистильованої води, 0,84 г персульфату амонію та 0,6 г тетраметилетилендіаміну.

Одержують 30 г (91 %) поліакриламідного гідрогелю (ПАА-0.006(DEG-2ЦГ)). Здатність до набрякання досліджують ваговим методом (результати наведено в табл.3.6).

2.5.2. Синтез поліакриламідного гідрогелю (ПАА-0.016(DEG-2ЦГ))

Синтез проводять за загальною методикою п.2.5 із 0,0016 моль аліфатичного олігоетеру на основі ціаногуанідину (DEG-2ЦГ, п.2.2.2.). Для цього в колбу додають 40 г 75% водного розчину акриламіду, розчин 0,75 г метиленбісакриламіду в 5 мл дистильованої води, розчин 7 г аліфатичного олігомеру на основі ціаногуанідину (DEG-2ЦГ) в 10 мл дистильованої води, 0,84 г персульфату амонію та 0,6 г тетраметилетилендіаміну.

Одержують 34 г (90 %) поліакриламідного гідрогелю (ПАА-0.016(DEG-2ЦГ)). Здатність до набрякання досліджують ваговим методом (результати наведено в табл.3.6).

2.6. Синтез акрилатного олігомеру на основі олігоетеру та метакрилового ангідриду (DEG-2ЦГ-ММА)

До 50% водного розчину олігоетеру на основі ціаногуанідину 9,8 г (0,02 моль) при постійному перемішуванні додають 6,4 мл (0,04 моль) водного розчину метакрилового ангідриду. Реакційну суміш нагрівають до температури 40°C та витримують впродовж 1 години. Очищення олігомеру відбувається переосадженням у диетиловому етері, після чого висушують у вакуумі до постійної маси.

Синтезований за цією методикою олігомер (DEG-2ЦГ-ММА) є прозорою в'язкою речовиною. Одержують 11,2 г (87 %) олігомеру для синтезу поліакриламідного гідрогелю (п.2.7).

2.7. Синтез поліакриламідного гідрогелю (ПАА-(DEG-2ЦГ)-МАО)

Синтез проводять за загальною методикою п.2.5 із 0,006 моль акрилатного олігомеру на основі ціаногуанідинієвого олігоетеру та метакрилового ангідриду (п.2.6). Для цього в колбу додають 40 г 75% водного розчину акриламідну, розчин 0,75 г метиленбісакриламідну в 5 мл дистильованої води, розчин 4 г акрилатного олігомеру на основі олігоетеру з кінцевими ціаногуанідинієвими фрагментами (п.2.6.) в 8 мл дистильованої води, 0,84 г персульфату амонію та 0,6 г тетраметилетилендіаміну.

Одержують 32 г (90 %) поліакриламідного гідрогелю, що містить акрилатний олігомер на основі олігоетеру з кінцевими ціаногуанідинієвими фрагментами та метакрилового ангідриду (ПАА-DEG-2ЦГ-МАО). Здатність до набрякання досліджують ваговим методом (результати наведено в табл.3.7).

2.8. Загальна методика синтезу покриття, що містить ароматичний олігоетер на основі ціаногуанідину

Відважують необхідну масу кожного компонента за допомогою аналітичних вагів. У скляну колбу додають епоксидну смолу Araldite (0,02/0,024 моль) , діоктилфталат (0,0087/0,017 моль), ароматичний олігоетер на основі ціангуанідину (DER-2ЦГ, п.2.2.1.) (0,019-0,009 моль) та етилцелозольв (0,34/0,3 моль). Компоненти реакційної суміші перемішують за кімнатної температури із поступовим додаванням 20-25 мл метанолу до утворення прозорої, однорідної маси.

Така приготовлена композиція має прозорий вигляд. Процес отвердіння здійснюється за температури 70°C впродовж шести годин, після чого композиція здобуває міцність за 7-9 діб, залежно від вмісту компонентів. З часом покриття залишається стабільним і не розшаровується. Визначення вмісту гель-фракції в отверднених епоксидних композиціях, проведене за допомогою екстрагування ацетоном, показало результати 88-91 % від маси.

2.8.1. Синтез покриття ЕС-0.019(DER-2ЦГ)

Синтез гуанідинвмісного покриття проводять за загальною методикою п.2.8. У хімічну склянку завантажують: 23,8 г епоксидної смоли Araldite, 3,47 мл діоктилфталату, 10,2 г ароматичного олігоетеру на основі ціангуанідину (DER-2ЦГ, п.2.2.1.) та 32,87 г етилцелозольву. Перемішують компоненти з поступовим додаванням 25 мл метанолу.

Отверднена композиція ЕС-0.019(DER-2ЦГ) масою 95 г набирає міцності через 9 діб. Для отриманої отвердненої суміші визначали вміст гель-фракції екстрагування ацетоном - 91 % від маси.

2.8.2. Синтез покриття ЕС-0.009(DER-2ЦГ)

Синтез гуанідинвмісного покриття проводять за загальною методикою п.2.8. У хімічну склянку завантажують: 29,24 г епоксидної смоли Araldite, 6,94 мл діоктилфталату, 4,76 г ароматичного олігоетеру на основі ціангуанідину (DER-2ЦГ, п.2.2.1.) та 29,22 мл етилцелозольву. Перемішують компоненти за кімнатної температури з поступовим додаванням 20 мл метанолу.

Отверднена композиція ЕС-0.009(DER-2ЦГ) масою 90 г набирає міцності через 7 діб. Вміст гель-фракції екстрагування ацетоном - 88 % від маси.

2.9. Синтез композиції з ароматичними гуанідиновими олігоетерами як отверджувачами

До гуанідинвмісних ароматичних олігоетерів на основі дифеніл- та ціаногуанідину (DER-2ЦГ, п.2.2.1.; DER-2ДФГ, п.2.2.3.) масою 0/5/10/15/20 г, відповідно, при постійному перемішуванні додають ДЕТА масою 20/15/10/5/0 та розчиняють в 10 мл метанолу за температури 20°C до отримання однорідної гомогенної маси. Відсоткове співвідношення гуанідинвмісних олігоетерів та ДЕТА складає: 0:100 / 25:75 / 50:50 / 75:25 / 100:0.

Отверднені композиції масою 100 г набирають міцності через 7 діб. Синтезовано п'ять зразків композицій (DER-2ЦГ/DETA) та п'ять зразків композицій (DER-2ДФГ/DETA), які є жовтуватими однорідними масами, що не розшаровуються з часом. Результати дослідження міцності при відриві/зсуві від вмісту ароматичних олігоетерів, наведено на рис.3.16, рис.3.17 (п.3.6.)

2.10. Методи визначення характеристик синтезованих олігоетерів та їх композицій

Для підтвердження складу отриманих гуанідинвмісних олігоетерів використано метод ІЧ-спектроскопії, ІЧ спектри записували на ІЧ-спектрометрі з перетворенням Фур'є Bruker Tensor 37 в діапазоні частот 600–4000 cm^{-1} .

Протонну провідність синтезованих гуанідинвмісних олігоетерів визначали за допомогою діелектричного спектрометра на основі моста змінного струму Р5083 з двоелектродним вічком з нержавіючої сталі в температурному інтервалі 40-120 °С. Частотний діапазон вимірювання складав 0,1-100 кГц. Перед початком дослідження зразки прогрівали до 100 °С впродовж 30 хв в струмі сухого азоту для видалення вологи, сорбованої з повітря. Вимірювання проводилися в струмі сухого азоту.

Визначення теплофізичних й термічних характеристик проводили методами диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) та термогравіметричного аналізу (ТГА). Термічну стійкість визначали методом ТГА за допомогою приладу TA Instruments TGA Q-50 (США) в атмосфері азоту у температурному діапазоні від 0 до 700°С. Температуру склування досліджували методом ДСК за допомогою приладу TA Instruments DSC Q2000 (США). Аналіз проводили в температурному інтервалі від -70 до 200 °С, швидкість нагрівання — 20 град/хв, маса зразка становила 10–20 мг.

Підтвердження утворення координаційного зв'язку Me–N доводили методом УФ-спектроскопії. УФ- спектри синтезованих сполук реєстрували на UV–Vis спектрофотометрі UV2401 PC Shimadzu з діапазоном частот 190–800 нм.

Визначення ступеню набрякання поліетиленоксидних та поліакриламідних гідрогелів досліджували ваговим методом на торсійних вагах у воді для ін'єкцій та буферних розчинах з рН 5,0, 7,0 та 9,5 до постійних значень. Зразки гідрогелю масою 7г / 10г, відповідно, занурюють у три різних середовища на 24 години. Після набрякання зразки зважують. Розраховують ступінь набрякання за формулою (2.1):

$$\alpha = (m - m_0)/m_0, \quad (2.1)$$

де m_0 – маса зразка до набрякання,

m – маса набряклого зразка.

Отримані дані ступеню набрякання одержаних поліетиленоксидних, поліакриламідних гідрогелів наведені у табл. 3.5., табл. 3.6-3.7. (п.3.5.), відповідно.

Для вимірювання фізико-механічних властивостей покриттів визначали адгезійну міцність покриттів за допомогою методу решітчастих надрізів. Перед вимірюванням створювалися лезові надрізи у верхньому шарі покриття, які пролягали до його основи та були перпендикулярними один до одного. Після цього покриття змащували скотчем, який знімали різким рухом для подальшого огляду поверхні.

Міцність на розрив та відрив вимірювалась за допомогою розривної машини TIRA Test 2200.

Міцність на удар вимірювалась за допомогою приладу N 716 75.

Відносна твердість покриття вимірювалась за допомогою маятничого приладу МЗ-8. Цей тип приладу використовується для визначення твердості методом ударного маятника.

Міцність на згинання визначали методом конічного стрижня з використанням приладу SP1830. Під час випробування тестову пластину частково згинали по довжині конічного стрижня. Після проведення випробування візуально визначали, при якому діаметрі циліндра відбувається руйнування покриття.

Для визначення фізико-механічних властивостей вимірювали міцність при відрив та міцності при зсуві.

Випробування на зсув методом двох металевих пластинви для оцінки міцності полімерних покриттів. Між двома пластинами наносили полімерне покриття та розміщували пластини паралельно одну над одною. Вимірювали силу, яка потрібна для того, щоб одна пластина зсунулася відносно іншої.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Синтез ароматичних та аліфатичних олігоетерів на основі ціаногуанідину та дифенілгуанідину

Синтез функціоналізованих олігоетерів було здійснено взаємодією аміногруп похідних гуанідину (ціано- та дифенілгуанідину) з кінцевими епоксидними групами олігоетерного аліфатичного/ароматичного ланцюгу з утворенням гуанідинових фрагментів на кінцях олігоетерного ланцюга. З цією метою здійснювали реакції ціано- та дифенілгуанідину з епоксидним олігомером – DEG-1, DER-331. Реакції відбуваються з розкриттям кінцевих оксиранових кілець нуклеофілами – дифенілгуанідином та ціангуанідином. В результаті реакції формується фрагмент з аліфатичним/ароматичним С—N зв'язком, що зберігає основні властивості атому Нітрогену (рис. 3.1.-3.4.). Синтезовані за цією методикою зразки олігоетерів є смолоподібними речовинами жовтого кольору.

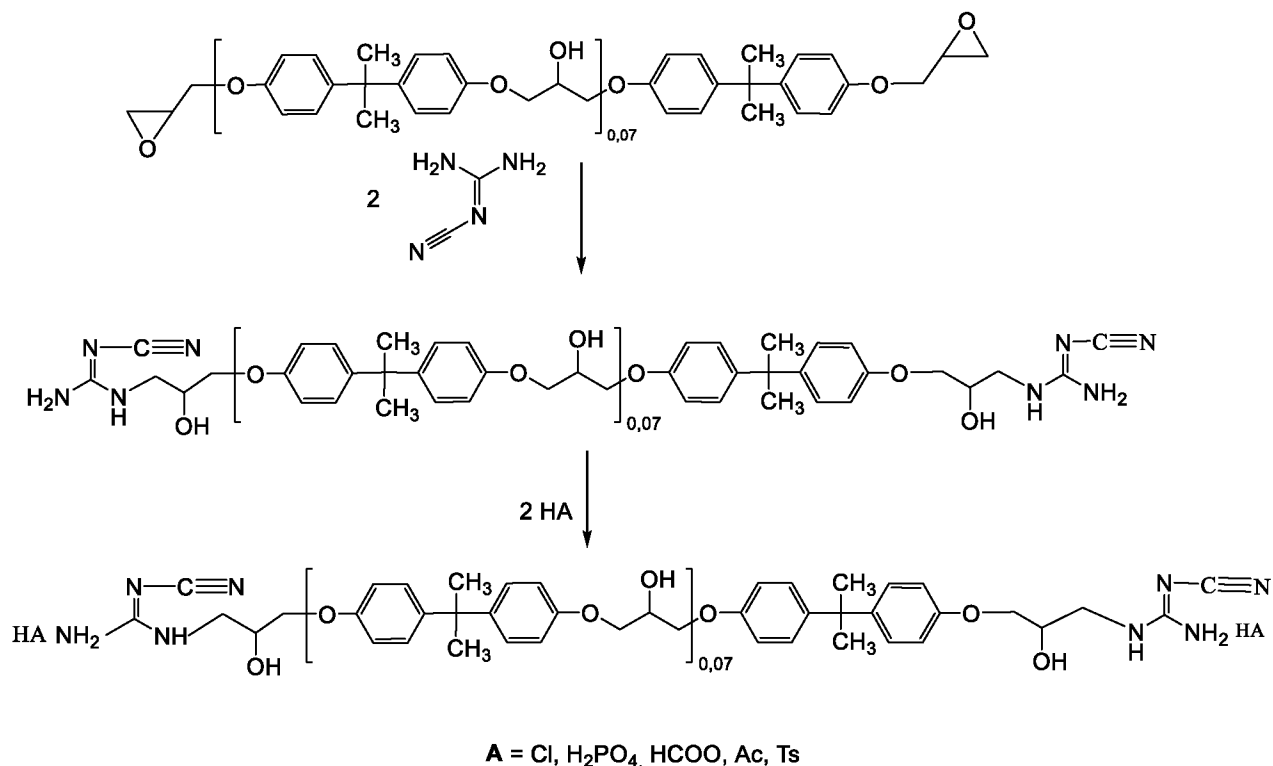


Рис.3.1. Схема реакцій синтезу ароматичного олігоетеру на основі ціаногуанідину

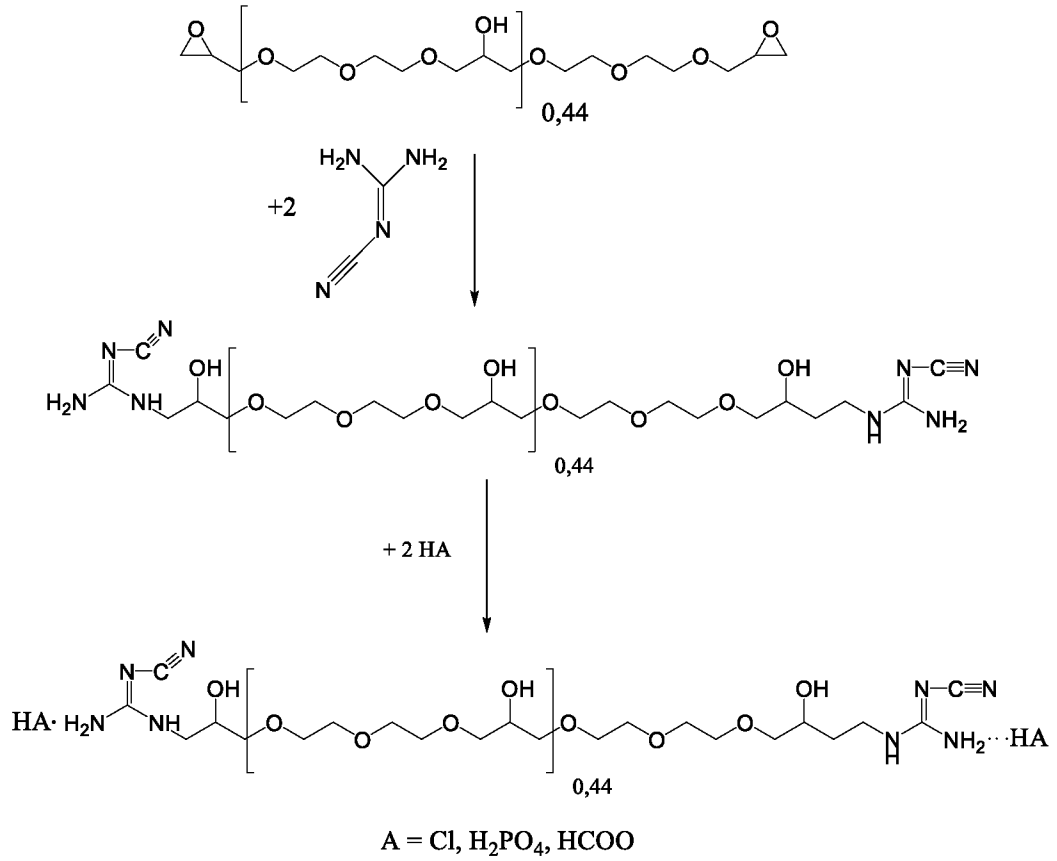


Рис.3.2. Схема реакцій синтезу аліфатичного олігоетеру на основі ціаногuanідину

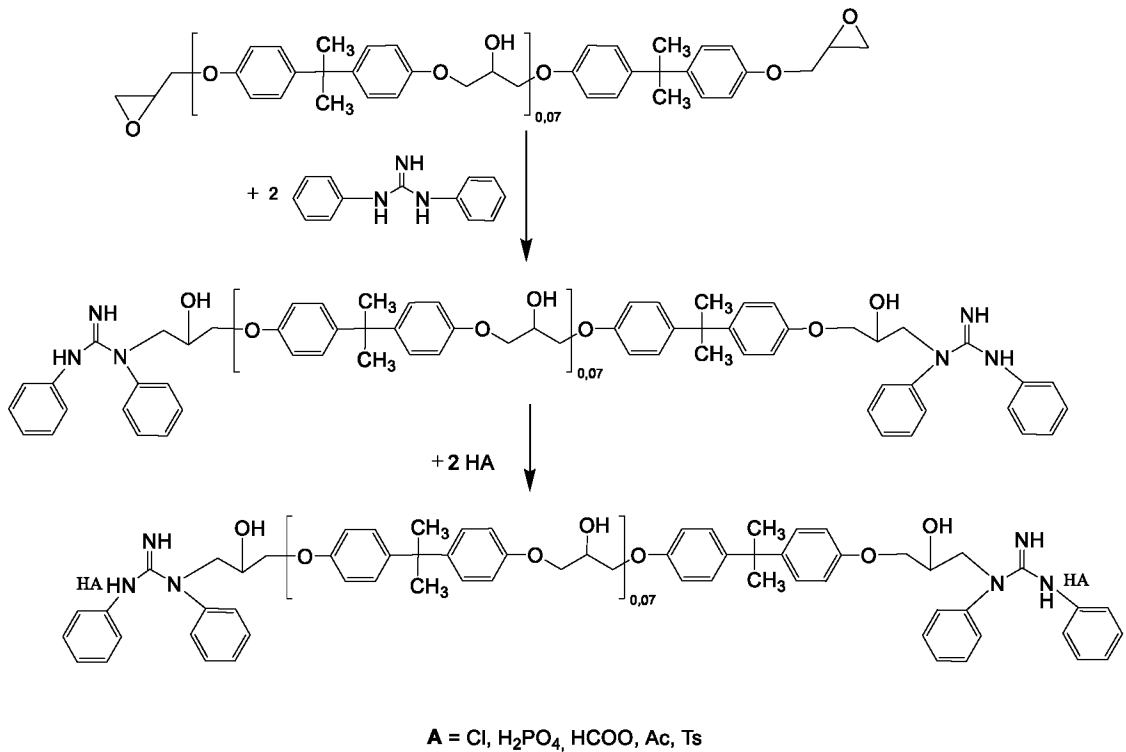


Рис. 3.3. Схема реакцій синтезу ароматичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину

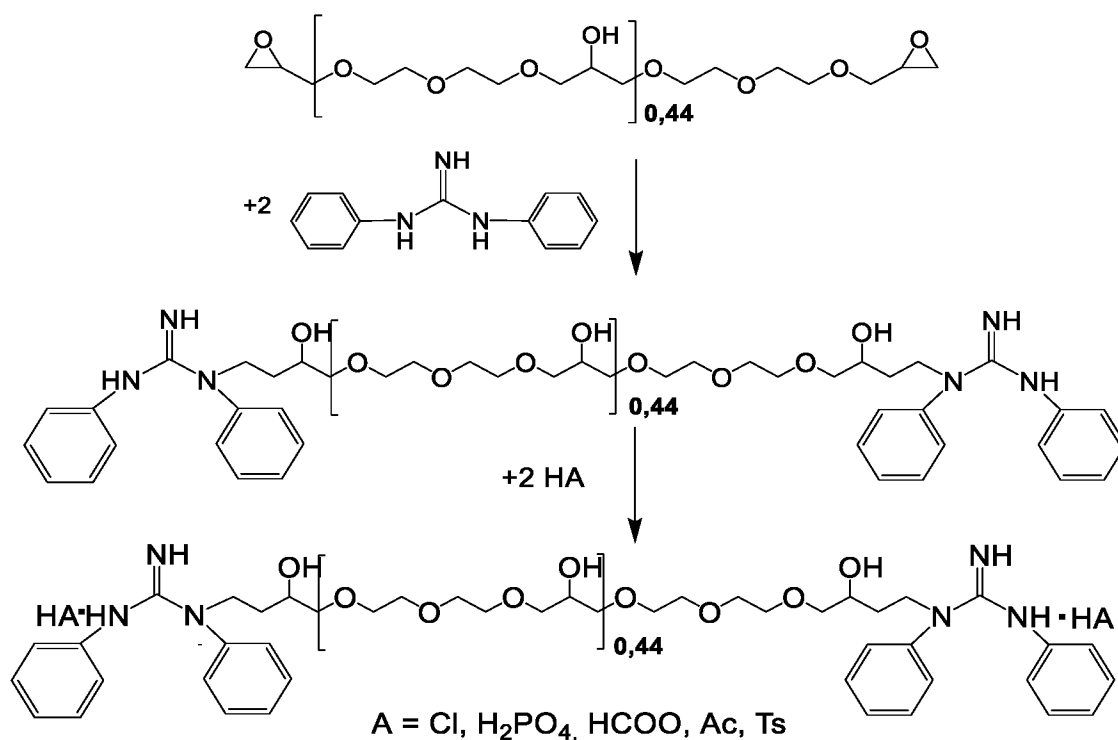


Рис.3.4. Схема реакцій синтезу аліфатичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину

Реагенти та умови синтезу, характеристики гуанідинвмісних олігоетерів наведено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1. Умови синтезу та розчинність гуанідинвмісних олігоетерів

Зразок	Епоксидний олігомер	Гуанідиновий компонент	Температура, (°C)	Час, год	Вихід, (г, %)	Розчинність
DER-2ЦГ	DER-331 (ароматична складова)	Ціаногуанідин	60	3	49,6 г (93%)	розчин.- * не розчин.- вода розчин.- **
DEG-2ЦГ	DEG-1 (аліфатична складова)	Ціаногуанідин	50	2	41,7 г (91%)	розчин.- вода розчин.- * не розчин.- **
DER-2ДФГ	DER-331 (ароматична складова)	Дифенілгуанідин	60	3	71,5 г (90%)	розчин.- * не розчин.- вода не розчин.- **
DEG-2ДФГ	DEG-1 (аліфатична складова)	Дифенілгуанідин	50	2	64,2 г (92%)	розчин.- * не розчин.- вода не розчин.- **

Примітки : *Органічні розчинники: етанол, метилетилкетон, диметилформахід, диметилсульфоксид, диметилацетамід ;
**Органічні розчинники: ацетон, етилацетат, тетрагідрофуран, гексан.

Синтезовані олігоетери складаються з етерної гідрофобної та гідрофільної складової, а також включають гідроксильні групи і кінцеві дифенілгуанідинієві та ціаногуанідинієві фрагменти. Отримані олігоетери проявляють реакційну активність утворювати солі при взаємодії з хлоридною, фосфатною та мурашиною кислотами.

3.2. Підтвердження будови синтезованих гуанідинвмісних олігоетерів та комплексних сполук з перехідними металами методами ІЧ-, ^1H ЯМР та УФ- спектроскопії

Для підтвердження будови зразків гуанідинвмісних олігоетерів: DEG-2ЦГ, DER-2ЦГ, DEG-2ДФГ, DER-2ДФГ, були записані ІЧ-спектри відповідних зразків, які наведені на рис.3.5. – рис.3.8.

В ІЧ-спектрі гуанідинвмісних олігоетерів в межах $3200\text{-}3550\text{ см}^{-1}$ присутні смуги поглинання валентних коливань ОН і NH груп. Присутність СН-, $-\text{CH}_2$ - та $-\text{CH}_3$ -груп підтверджено смугами поглинання 2869 см^{-1} , 2926 см^{-1} , 2964 см^{-1} , які відповідають валентним коливанням С-Н зв'язків, смуги деформаційних коливань цих зв'язків в межах 1460 см^{-1} . Наявність зв'язку $\text{C}\equiv\text{N}$ підтверджується в межах $2230\text{-}2220\text{ см}^{-1}$, наявність валентних коливань С-Н ароматичних зв'язків – смугою поглинання 3020 см^{-1} .

Смуга поглинання валентних коливань зв'язку $\text{C}=\text{N}$ гуанідинових фрагментів спостерігається при $1570\text{-}1640\text{ см}^{-1}$ та перекривається зі смугою деформаційних коливань NH груп. Смуги поглинання в інтервалі частот $1095\text{-}1250\text{ см}^{-1}$ вказують на коливання С-О-С зв'язків етерних груп. Смуга поглинання СОО-груп знаходиться при 1700 см^{-1} .

В спектрах ^1H ЯМР (CDCl_3) синтезованих гуанідинвмісних олігоетерів спостерігаються сигнали протонів метиленових груп при 2,73 м.ч. NH- CH_2 групи та зникають сигнали протонів оксиранового циклу.

В спектрах ^1H ЯМР синтезованих гуанідинвмісних олігоетерів спостерігаються також сигнали при 1.72 м.ч. (т, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.73 м.ч. ($-\text{NH}$, NH- CH_2), 2.58 м.ч. ($-\text{CH}_2$, CH_2CHOH), 3.58 м.ч. ($-\text{OH}$, CH-OH),

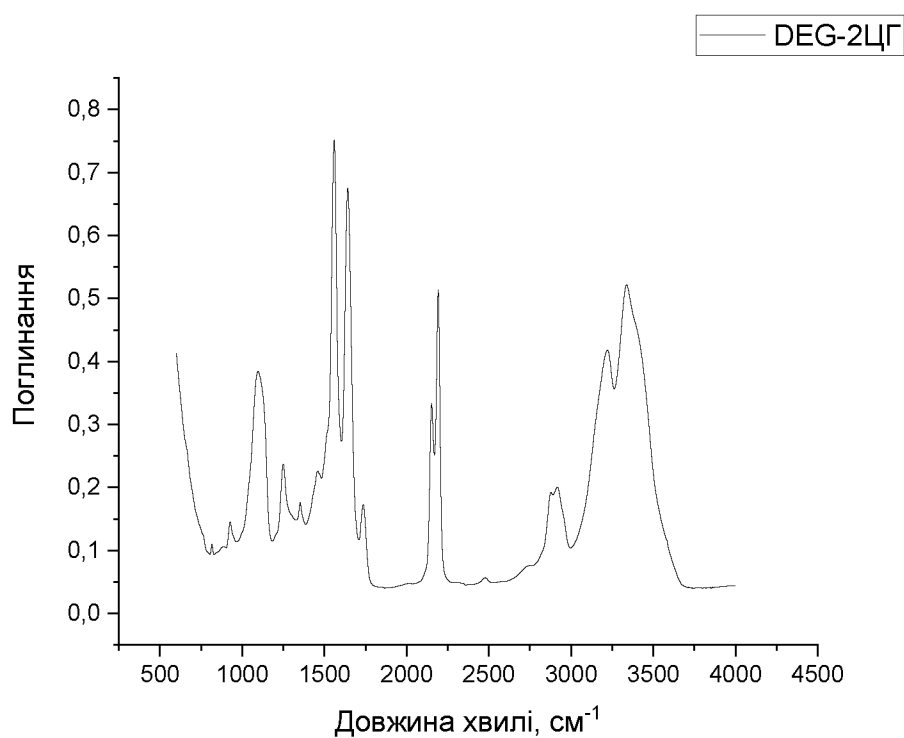


Рис. 3.5. ІЧ спектр аліфатичного олігоетеру на основі ціаногuanідину
(зразок DEG-2ЦГ)

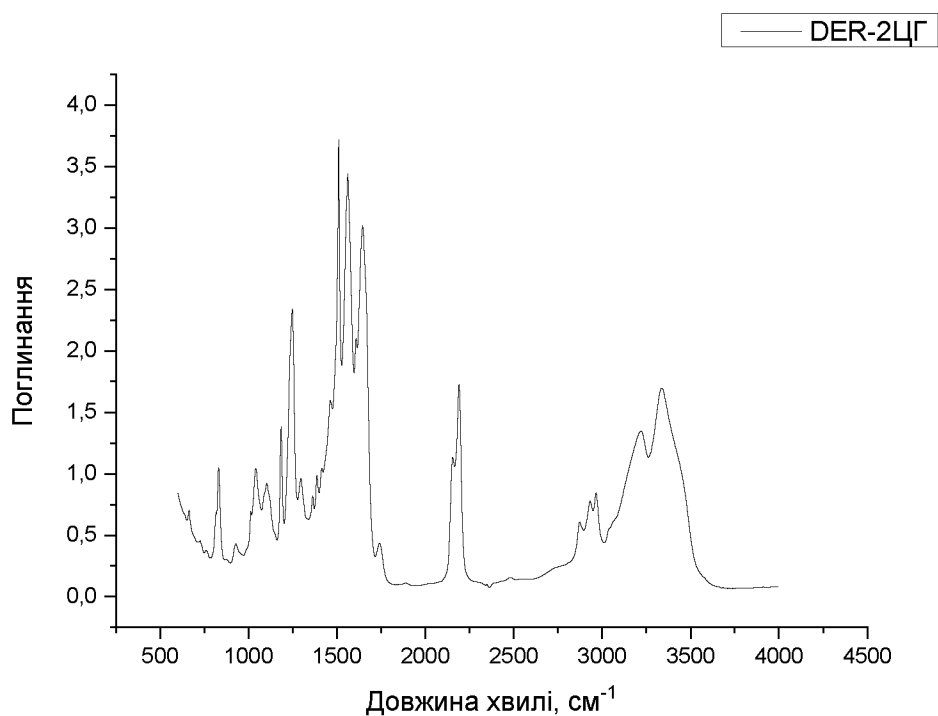


Рис. 3.6. ІЧ спектр ароматичного олігоетеру на основі ціаногuanідину
(зразок DER-2ЦГ)

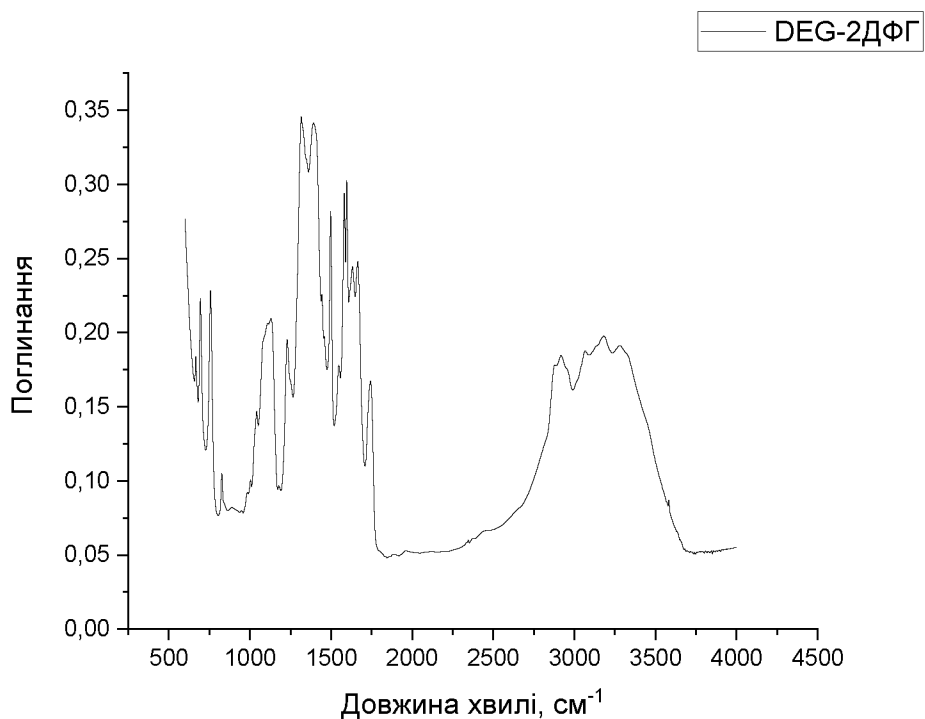


Рис. 3.7. ІЧ спектр аліфатичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину
(зразок DEG-2ДФГ)

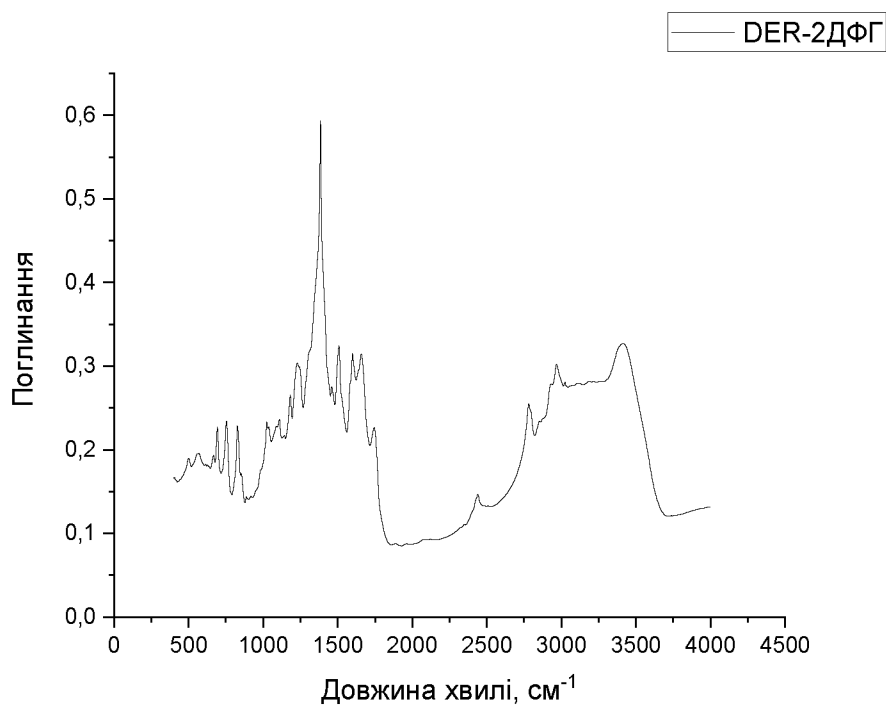


Рис. 3.8. ІЧ спектр ароматичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину
(зразок DER-2ДФГ)

3.96 м.ч. (-CH, CH-OH), 6.8 м.ч. та 7.2 м.ч. (-CH бензенового кільця), 8.4 м.ч. та 8.6 м.ч. (-NH, NH₂ групи).

Електронна спектроскопія традиційно використовується як зручний метод встановлення симетрії найближчого оточення для більшості іонів 3d-металів, виходячи з аналізу положення та інтенсивності смуг поглинання d-d переходів. В електронних спектрах поглинання комплексу Cu²⁺ (рис. 3.9) є широкий максимум, який відповідає переходам B_{1g}→E_g і B_{1g}→A_{1g}. Максимуми смуг поглинання та форма спектрів характерні для псевдооктаедричних комплексів Купруму(II). Зміщення максимуму в комплексі у короткохвильову область порівняно з сіллю Купрум(II)етаноату свідчить про зменшення ступеня аксіального викривлення, причиною якого в даному випадку є посилення зв'язку металу з лігандом.

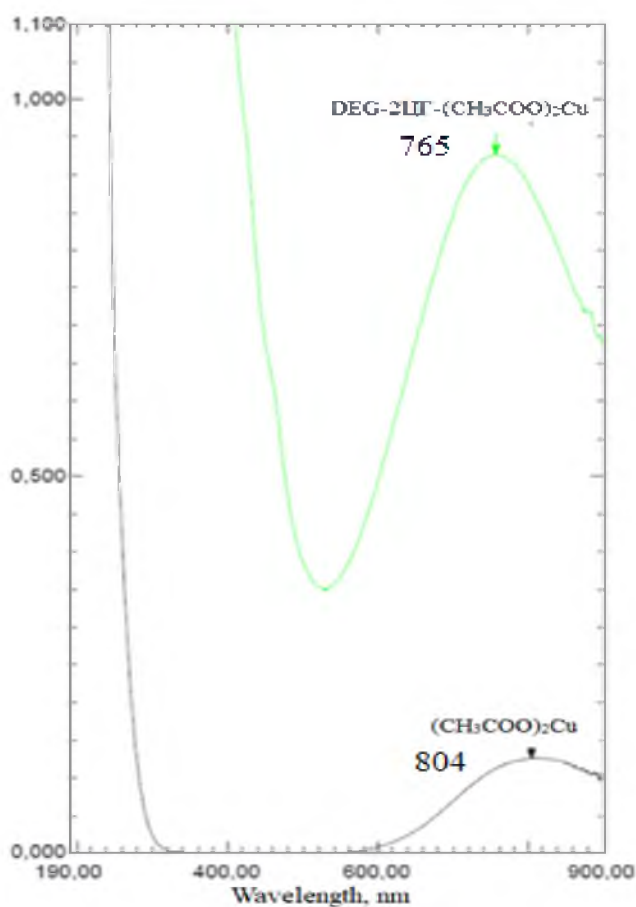


Рис. 3.9. УФ-спектр комплексної сполуки із одержаним аліфатичним олігоетером на основі ціаногунідину та солі купрум(II) етаноату

Смуги поглинання всіх переходів комплексних сполук на рис. 3.9-3.11, що містять аліфатичний олігоетер на основі ціаногунідину та іони металів

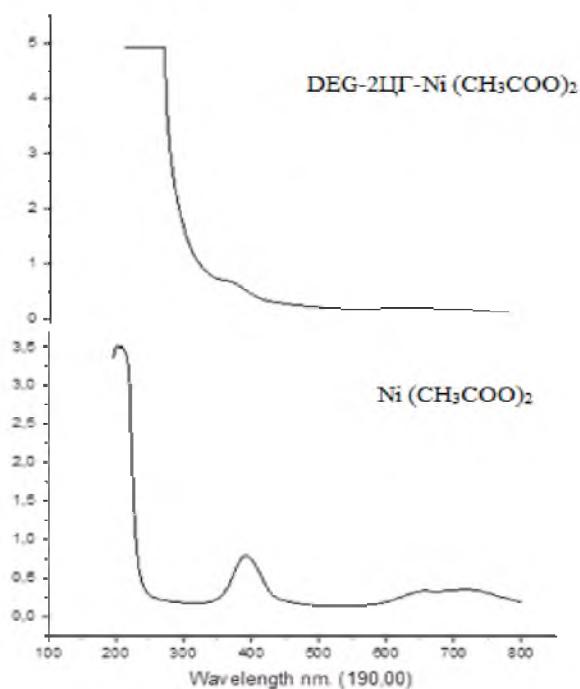


Рис. 3.10. УФ-спектр комплексної сполуки і з одержаним аліфатичним олігоетером на основі ціаногунідину та солі нікол(II) етаноату

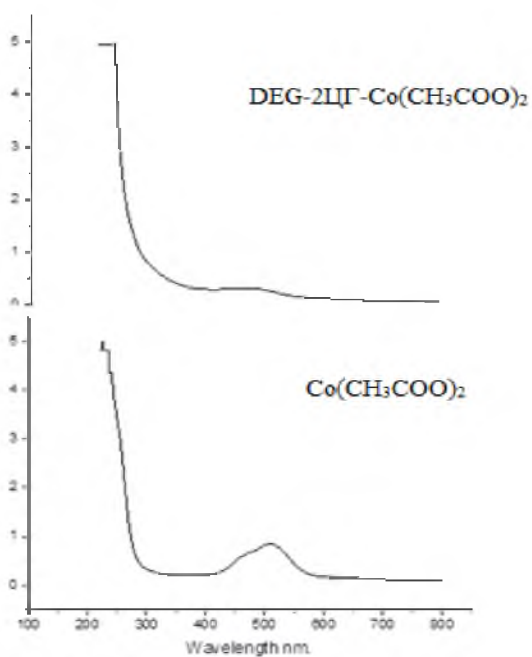


Рис. 3.11. УФ-спектр комплексної сполуки із одержаним аліфатичним олігоетером на основі ціаногунідину та солі кобальт(II) етаноату

Купруму, Кобальту, Ніколу, зміщені в короткохвильову область порівняно з солями відповідних металів (етаноатами). Це може бути ознакою як посилення акцепторних властивостей олігоетерного ліганду порівняно з ацетатами металів так і зменшенням ступеня аксіального викривлення. Таким чином, форма електронних спектрів свідчить про тетрагонально викривлену октаедричну конфігурацію іонів металів в синтезованих комплексах.

З отриманих даних можна робити висновок, що комплексоутворення синтезованих гуанідинвмісних олігоетерів з перехідними металами відбувається за гуанідиновими фрагментами та гідроксильними групами.

3.3. Визначення протонної провідності олігоетерів

Результати вимірювань протонної провідності гуанідинвмісних олігоетерів наведені у табл. 3.2 та графіках залежності протонної провідності аліфатичного олігоетеру на основі ціангуанідину від частоти за різних температурах (додатку В, рис. 11-14), на основі яких побудовано графік залежності провідності гуанідинвмісних олігоетерів від оберненої температури, зображений на рис.3.12.

Таблиця 3.2. Протонна провідність гуанідинвмісних олігоетерів на основі ціан- та дифенілгуанідину

T, C°	100	80	60	40	20
$\sigma \cdot 10^{-4}, \text{См/см}$					
Зразок DEG-2ЦГ-2НСІ	17,00	16,50	9,79	5,51	1,42
Зразок DER-2ЦГ	0,89	0,45	0,07	0,01	0,02
Зразок DEG-2ЦГ	5,47	2,24	0,84	0,25	0,05
Зразок DEG-2ДФГ-2НСІ	5,48	2,88	1,78	0,70	0,14

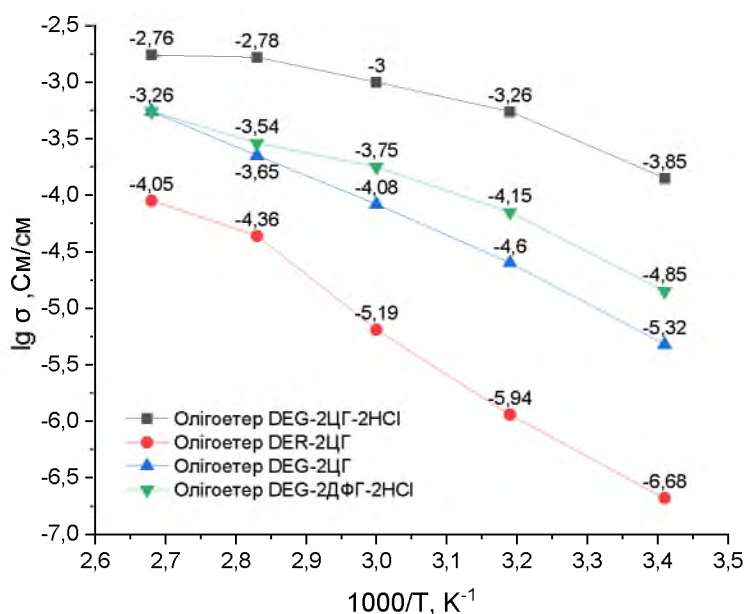


Рис 3.12. Графік залежності провідності гуанідинвмісних олігоетерів від оберненої температури

Порівняння результатів цих вимірювань підтверджує, що олігомери, які містять ціаногуанідинове угруповання (ЦГ), мають вищу протонну провідність порівняно з олігоетарами із дифенілгуанідиновим фрагментом (ДФГ). Із зростанням температури протонна провідність зростає.

Слід зазначити, що температурна залежність провідності для цих сполук нелінійна в координатах Арреніуса, що свідчить про реалізацію протонної провідності переважно за рахунок вільного об'єму в системі. Ароматичні олігомери (DER) мають меншу протонну провідність порівняно з аліфатичними олігомерами (DEG).

Зразки, що знаходяться в сольовій формі мають більші значення протонної провідності порівняно з тими, що не мають сольової форми.

Отже, протонна провідність олігоетерів на основі ціано- та дифенілгуанідину залежить від типу похідного гуанідину, епоксидного олігомеру та переведення в сольову форму. Одержані гуанідинвмісні олігоетери на основі ціан- та дифенілгуанідину характеризуються хорошою

протонною провідністю 10^{-4} - 10^{-3} См/см за температури 80-100 °С, тож можуть бути використані як протонпровідні матеріали для паливних елементів із забезпеченням достатнього рівня провідності та широкого температурного інтервала їх експлуатації.

3.4. Визначення термічних та теплофізичних властивостей синтезованих олігоетерів

Для визначення теплофізичних характеристик застосовували метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), а для термічних характеристик – метод термогравіметричного аналізу (ТГА).

Визначення температура склування (T_g) є важливою термодинамічною характеристикою олігомерів, за цієї температури матеріал переходить із жорсткого (склоподібного) стану в м'який (пластичний) стан.

Вимірювання температури склування свідчить про поведінку матеріалу при зміні температури. Результати значень температур деструкції при різних відсотках втрати маси можуть бути показником термічної стійкості матеріалу

Результати вимірювань термічних та теплофізичних властивостей синтезованих олігоетерів наведені в табл. 3.3, табл. 3.4 та додатках А, Б. Одержані результати можуть використовуватись для розроблення матеріалів з певними властивостями.

Таблиця 3.3. Результати визначення термічних характеристик методом ТГА

Олігоетер	Температура деструкції при % втрати маси, °С					
	Початкова T_d	10	50	70	80	90
DEG-2ДФГ	171,28	220,0	288,95	340,28	340,28	527,16
DEG-2ЦГ	104,18	290,68	371,78	414,03	552,62	613,80
DEG-2ДФГ-2НСІ	99,81	206,41	241,10	311,04	504,07	583,09
DER-2ДФГ	108,11	178,53	300,00	480,00	528,19	571,50
DER-2ЦГ	169,31	210,57	389,57	529,01	550,00	580,61

Наявність сольової форми (HCl) у зразку DEG-2ДФГ-2HCl не суттєво вплинула на температуру деструкції порівняно з іншими зразками DEG-2ДФГ. Температура деструкції зразків №1-5 гуанідинвмісних олігоетерів збільшується зі зростанням відсотка втрати маси, а також може залежати від хімічної структури та складу матеріалу.

Таблиця 3.4. Результати досліджень теплофізичні характеристик методом ДСК

№	Олігоетер	Температура склування, °C		
		Початкова Tg н	Кінцева Tg к	Середня Tg ср
1	DEG-2ДФГ	0,16	14,80	0,36
2	DEG -2ЦГ	-24,36	-2,06	-17,13
3	DEG -2ДФГ-2HCl	-24,05	-0,22	-16,65
4	DER-2ДФГ	-14,03	9,47	-2,85
5	DER-2ЦГ	2,44	29,63	13,14

Спостерігається залежність в температурі склування зразків олігоетерів від їхнього складу. Наявність сольової форми впливає на температуру склування, проте ця залежність потребує подальшого дослідження для точного визначення впливу солей на характеристики олігоетерів. Загалом можна сказати, що хімічний склад і структура олігоетерів впливають на їхню термічну поведінку, включаючи температуру склування.

3.5. Ступінь набрякання поліетиленоксидних та поліакриламідних гідрогелів

Одержано поліетиленоксидні гідрогелі та досліджено вплив параметрів синтезу на властивості поліетиленоксидних гідрогелів, отриманих за допомогою реакції олігооксиетиленгліколю з аліфатичними олігомерами на основі ціаногуанідину та дифенілгуанідину.

Результати визначення ступенів набрякання поліетиленоксидних гідрогелів, що містять гуанідинвмісні олігоетери за різних значень рН середовища, наведені у табл. 3.5.

Таблиця 3.5. Ступіні набрякання гуанідинвмісних поліетиленоксидних гідрогелів

ПЕО-0.011(DEG-2ЦГ)						
m до набряк., ε	m після набрякання, ε			Ступінь набрякання, α		
	pH 5	pH 7	pH 9,5	pH 5	pH 7	pH 9,5
10	105	81	93	9,5	7,1	8,3
ПЕО-0.009(DEG-2ЦГ)						
	pH 5	pH 7	pH 9,5	pH 5	pH 7	pH 9,5
10	112	92	105	10,2	8,2	9,5
ПЕО-0.008(DEG-2ДФГ)						
	pH 5	pH 7	pH 9,5	pH 5	pH 7	pH 9,5
10	116	95	104	10,6	8,5	9,4

Аналізуючи одержані результати ступеню набрякання гуанідинвмісних поліетиленоксидних гідрогелів (табл. 3.5) та порівнявши результати гідрогелів ПЕО-0.011(DEG-2ЦГ), ПЕО-0.009(DEG-2ЦГ) та ПЕО-0.008(DEG-2ДФГ), які створені за методиками 2.4.1-2.4.3, з різним співвідношення компонентів (олігооксиетиленгліколь / аліфатичний гуанідинвмісний олігоетер / толуендіізоціанат = 1,5:1:2; 1,85:1:2; 2:1:2,13) можна зробити такі висновки: одержані поліетиленоксидні гідрогелі є матеріалами з високим ступенем набрякання та залежать від рН середовища, при цьому найбільша ступінь набрякання спостерігається в кислотному середовищі.

Підвищення кількості аліфатичного олігомеру призводить до зменшення ступеню набрякання гідрогелю, що може бути використано для отримання гідрогелів з високим значенням водопоглинанням.

Синтезовано також поліакриламідний гідрогель на основі 50%-ного водного розчину аліфатичного олігомеру з ціаногуанідиновими групами (рис. 3.13), що містить також акриламід, метиленбісакриламід та амоній персульфат.

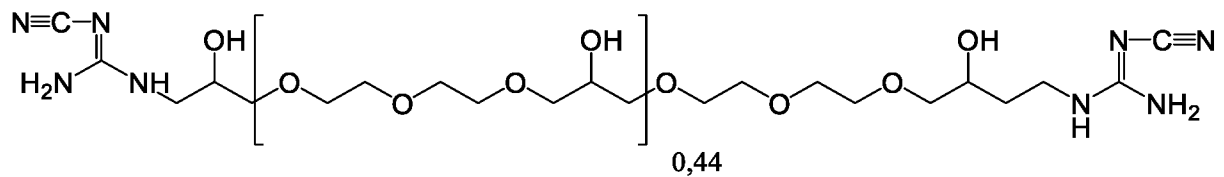


Рис. 3.13. Структура аліфатичного олігомеру з ціаногуанідиновими групами

Результати визначення ступенів набрякання поліакриламідних гідрогелів на основі 0,006-0,016 моль аліфатичного олігомеру з ціаногуанідиновими групами (DEG-2ЦГ, п.2.2.2.) наведено в табл.3.6.

Таблиця 3.6. Ступіні набрякання гуанідинвмісних поліакриламідних гідрогелів

ПАА-0.006(DEG-2ЦГ)						
m до набряк., г	m після набрякання, г			Ступінь набрякання, α		
	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,5	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,5
7	74,9	67,2	60,9	9,7	8,6	7,7
ПАА-0.016(DEG-2ЦГ)						
	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,5	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,5
7	64,4	56,7	54,6	8,2	7,1	6,8

За результатами визначення ступінь набрякання поліакриламідного гідрогелю з гуанідинвмісним олігоетером різного вмісту (0,006-0,016 моль) становить близько 6,8-9,7, тобто чутливий до рН-середовища до 970-680%.

Для порівняння набрякання поліакриламідних гідрогелів синтезовано також поліакриламідний гідрогель, що містить акрилатний олігомер на основі олігоетеру з кінцевими ціаногуанідинієвими фрагментами та метакрилового ангідриду (рис. 3.14).

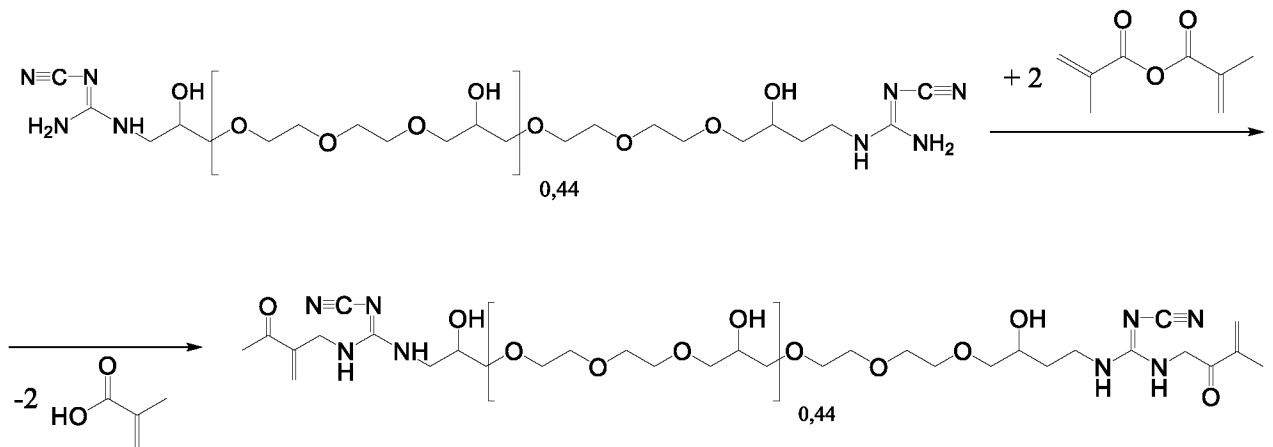


Рис.3.14. Схема взаємодії аліфатичного олігоетеру на основі ціаногуанідину з метакриловим ангідридом

Ступінь набрякання цього поліакриламідного гідрогелю (ПАА-DEG-2ЦГ-ММА) визначено ваговим методом і результати вимірювань наведено в табл.3.7.

Таблиця 3.7. Ступіні набрякання гуанідинвмісного поліакрилатного гідрогелю

ПАА-(DEG-2ЦГ)-ММА						
m до набряк., g	m після набрякання, g			Ступінь набрякання, α		
	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,5	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,5
7	46,9	38,5	35,7	5,7	4,5	4,1

Загалом поліакриламідний гуанідинвмісний гідрогель (ПАА-DEG-2ЦГ-МАА) забезпечує різне набрякання на 570-410% залежно від рН середовища.

3.6. Гуанідинвмісні олігоетери як компоненти покриття та отверджувачі

Створено два зразки епоксидного покриття, що містить компонент отверджувач – ароматичний олігоетер на основі ціаногуанідину DER-2ЦГ, вміст яких наведено у табл. 3.8., з метою поліпшення бактерицидних властивостей та експлуатаційних характеристик у порівнянні з традиційними епоксидними покриттями, що використовуються в лакофарбній промисловості.

Таблиця 3.8. Вміст епоксидних покриттів з отверджувачем
(0.019моль DER-2ЦГ та 0.009моль DER-2ЦГ)

	ЕС-0.019(DER-2ЦГ)	ЕС-0.009(DER-2ЦГ)
Ароматичний олігомер на основі ціаногуанідину	10,2 г	4,76 г
Діоктилфталат	3,47 мл	6,94 мл
Етилцелозольв	32,87 мл	29,22 мл
Епоксидна смола	23,8 г	29,24 г

Покриття ЕС-0.019(DER-2ЦГ) містить більшу кількість ароматичного олігомеру на основі ціангуанідину порівняно зі ЕС-0.009(DER-2ЦГ), а також менше діоктилфталату та етилцелозольву. Покриття ЕС-0.009(DER-2ЦГ) має більший вміст епоксидної смоли Araldite.

Різниця в складі компонентів покриттів призвели до відмінностей у результатах фізико-механічних властивостей, результати вимірювання яких наведено у табл. 3.9.

Таблиця 3.9. Результати вимірювання фізико-механічних властивостей одержаних покриттів

	ЕС-0.019(DER-2ЦГ)	ЕС-0.009(DER-2ЦГ)
Адгезійна міцність, бал	1	1
Твердість, віднос. од.	0,9	0,9
Міцність на згинання, Мпа	1,2	1,6
Міцність на удар, Мпа	6,2	4,5

Обидва зразки мають однакову адгезійну міцність та твердість, що свідчить про спряженість та подібні механічні властивості. Епоксидне покриття ЕС-0.009(DER-2ЦГ) має більшу міцність на згинання, що вказує на його вищу гнучкість. Епоксидне покриття ЕС-0.019(DER-2ЦГ) має більшу міцність на удар, що може свідчити про його краще витримування удару.

Вимірювання фізико-механічних властивостей одержаних ароматичних олігомерів на основі ціаногuanідину та дифенілгуанідину, структури яких представлено на рис.3.15 та рис.3.16, виконували в суміші з олігоепоксидом ДЕТА з різними відсотковими співвідношеннями двох компонентів.

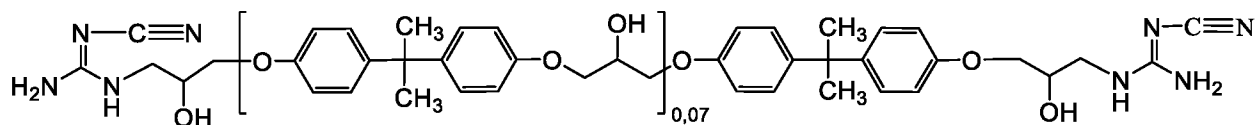


Рис.3.15. Структура ароматичного олігоетеру на основі ціаногuanідину

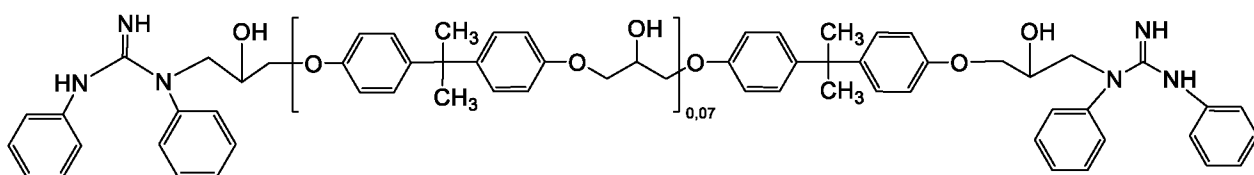


Рис.3.16. Структура ароматичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину

За результатами вимірювань фізико-механічних властивостей п'яти зразків композицій (DER-2ЦГ/ДЕТА) та п'яти зразків композицій (DER-2ДФГ/ДЕТА) (п.2.9) суміші ароматичних гуанідинвмісних олігоетерів, одержаних за методикою 2.2.1 та 2.2.3 з диетилентриаміном (ДЕТА), побудували графіки залежностей міцності при відриві/зсуві від вмісту ароматичних олігомерів на основі дифеніл- та ціано- гуанідину, зображених на рис.3.17, рис.3.18.

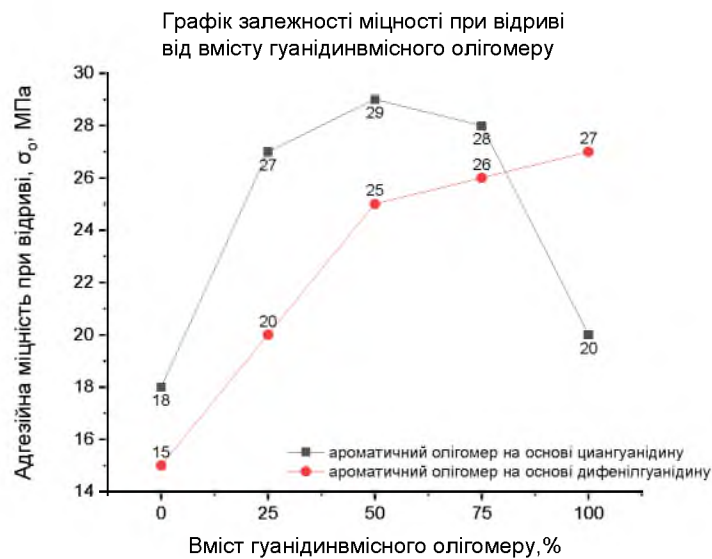


Рис.3.17. Графік залежності міцності при відриві від вмісту ароматичних олігомерів на основі дифеніл- та ціаногуанідину

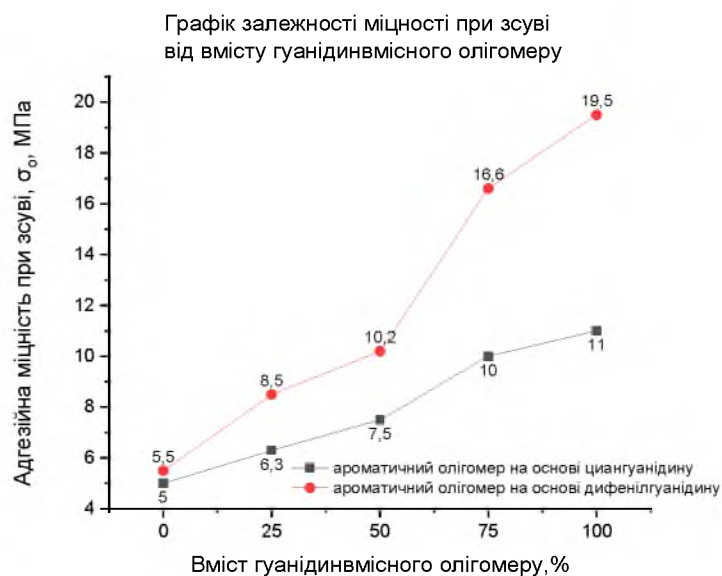


Рис.3.18. Графік залежності міцності при зсуві від вмісту ароматичних олігомерів на основі дифеніл- та ціано- гуанідину

Максимальне значення адгезійної міцності при відриві ($\sigma=29,0$ МПа) спостерігається при вмісті ароматичного олігоетеру на основі ціаногуанідину - 50%. Максимальне значення адгезійної міцності при зсуві ($\sigma=19,5$ МПа) спостерігається в суміші, що містить 100% ароматичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину.

Одержані результати можуть мати практичне значення в промисловості, де адгезійна міцність матеріалів є важливим фактором, наприклад, в оптимізації складу клеїв або композитних матеріалів з метою досягнення бажаних характеристик міцності.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано аліфатичні та ароматичні олігоетери на основі похідних гуанідину: ціано- та дифенілгуанідину та одержано комплексні сполуки олігоетерів з іонами металів Cu^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} . Будову отриманих олігоетерів та комплексних сполук підтверджено спектральними методами аналізу.

2. Підтверджено можливість використання олігоетерів як протонпровідних матеріалів з достатнім рівнем провідності (протонна провідності створених олігоетерів на основі ціан- та дифенілгуанідину склає 10^{-4} - 10^{-3} См/см за температури 80-100°C), а методами ДСК та ТГА встановлено, що температура склування та температура деструкції олігоетерів збільшується зі зростанням відсотка втрати маси і залежить від хімічної структури та складу матеріалу.

3. Встановлено, що поліетиленоксидні гідрогелі, що містять синтезовані гуанідинвмісні олігоетери, виявляють достатньо високі ступені набрякання, а поліакриаламідні гідрогелі забезпечують різне набрякання залежно від рН середовища (9,7 – 6,8 або 970-680% та є чутливими до рН-середовища).

4. Встановлено, що фізико-механічні властивості епоксидних покриттів із гуанідинвмісним олігоетером залежать від пропорцій компонентів (ароматичного гуанідинвмісного олігоетеру, діоктилфталату, етилцелозольву та епоксидної смоли) та збільшують міцність на удар (до 6,2 Мпа), зменшують міцність на згинання (до 1,2 Мпа) покриття.

5. Показано, що одержана композиція із гуанідинвмісними ароматичними олігомерами як отверджувачами володіє покращеними фізико-механічними властивостями (вміст ароматичного олігоетеру на основі ціаногуанідину:ДЕТА= 1:1 сприяє максимальній адгезійній міцності при відриві, тоді як суміш з 100% ароматичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину має вищу міцність при зсуві). Ці результати є перспективними для подальшого вдосконалення та оптимізації матеріалів у промислових застосуваннях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Properties and applications of precision oligomer materials; where organic and polymer chemistry join forces / B. Genabeek та ін. // *Journal of Polymer Science* – 2021. – Т. 59, № 5. – С. 373–403. – URL: <https://doi.org/10.1002/pol.20200862>.
2. Dendritic Oligoethers / H.-F. Chow та ін. // *Dendrimers IV*. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2001. – С. 1–50.
3. The Chemistry of Polymers / Nicholson J. W. – Royal Society of Chemistry, 2017. – С. 210.
4. Chemical recycling of poly(butylene terephthalate) into value-added biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) / X. Yan та ін. // *Polymer Chemistry* – 2024. – URL: <https://doi.org/10.1039/d4py00068d>.
5. Synthesis of PNA Oligoether Conjugates / A. Ghidini та ін. // *Molecules* – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 3135–3148.
6. Ultrasound-Assisted Heterogeneous Synthesis of Bio-Based Oligo-Isosorbide Glycidyl Ethers: Towards Greener Epoxy Precursors / C. Musa та ін. // *Molecules* – 2019. – Т. 24, № 9. – С. 1643.
7. Synthesis and characterization of alkylsilane ethers with oligo(ethylene oxide) substituents for safe electrolytes in lithium-ion batteries / L. Zhang та ін. // *Journal of Materials Chemistry* – 2010. – Т. 20, № 38. – С. 8224–8226. – URL: <https://doi.org/10.1039/c0jm01596b>.
8. Thiophene End-Functionalized Oligo-(D,L)-Lactide as a New Electroactive Macromonomer for the “Hairy-Rod” Type Conjugated Polymers Synthesis / A.-D. Bendrea та ін. // *Polymers* – 2023. – Т. 15, № 5. – С. 1094.
9. Пат. №5276175А США. Isocyanate derivatives comprising fluorochemical oligomers / Dams R., De Witte J.; заявлено 1994; опубл. <https://patents.google.com/patent/US5276175A/en>
10. Пат. №5910557А США. Fluorochemical polyurethanes, providing good laundry air-dry performance / Audenaert F., Allewaert K., Hooftman G., Nagase

- М., Lens Н.; заявлено 1999; опубл. <https://patents.google.com/patent/US5910557A/en>.
11. Пат. №7049379B2 США. Alkylated fluorochemical oligomers and use thereof in the treatment of fibrous substrates / Jariwala C., Eggleston J., Yandrasits M., Dams R., Coppens D.; патентовладелец ЗМ. – заявлено 2006; опубл. <https://patents.google.com/patent/US7049379B2/en>.
 12. Synthesis of fluorine-containing graft copolyamides by using condensation-type macromonomers / Y. Chujo та ін. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry – 1988. – Т. 26, № 11. – С. 2991–2996. – URL: <https://doi.org/10.1002/pola.1988.080261110>.
 13. Development of contact-killing non-leaching antimicrobial guanidyl-functionalized polymers via click chemistry / K. Peng та ін. // RSC Advances – 2017. – Т. 7, № 40. – С. 24903–24913. – URL: <https://doi.org/10.1039/c7ra02706k>.
 14. Lead Extraction from Contaminated Soil Using Water-Soluble Polymers / Sauer N. N., Ehler D. S., Duran B. L. // Journal of Environmental Engineering – 2004. – Т. 130, № 5. – С. 585–588. – URL: [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2004\)130:5\(585\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2004)130:5(585)).
 15. Structure and Application of ED-20 Epoxy Resin Hydroxy-Containing Derivatives in Bitumen-Polymeric Blends / O. Ivashkiv та ін. // Chemistry & Chemical Technology – 2015. – Т. 9, № 1. – С. 69–76. – URL: <https://doi.org/10.23939/chcht09.01.069>
 16. Synthesis of guanidines and some of their biological applications / J.W. Shaw, D.H. Grayson, I. Rozas // Top. Heterocycl. Chem. – 2015. – Т. 50. – С. 1-51. – DOI: 10.1007/7081_2015_174.
 17. Novel approaches to screening guanidine derivatives / M.K. Rauf, Imtiaz-ud-Din, A. Badshah // Expert Opin. Drug Discov. – 2014. – Т. 9, № 1. – С. 39-53. – URL: <https://doi.org/10.1517/17460441.2013.857308>.
 18. A. M. Krishnan, P. Sjoberg, P. Politzer, J. H. Boyer // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 – 1989. – С. 1237–1242. – DOI: 10.1039/P29890001237.

19. Guanidines: Historical, biological, biochemical, and clinical aspects of the naturally occurring guanidino compounds / International Symposium on Guanidino Compounds. – New York: Plenum Press, 1985. – C. 479.
20. Amidines and Guanidines in Medicinal Chemistry / Greenhill J. V., Lue P. // Progress in Medicinal Chemistry – 1993. – C. 203–326. – URL: [https://doi.org/10.1016/s0079-6468\(08\)70378-3](https://doi.org/10.1016/s0079-6468(08)70378-3)
21. Antimicrobial drugs bearing guanidine moieties: A review / Kim S.-H., Semanya D., Castagnolo D. // European Journal of Medicinal Chemistry – 2021. – T. 216. – C. 113293. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2021.113293>
22. Consequences of proton transfer in guanidine / E. D. Raczyska та ін. // Journal of Physical Organic Chemistry – 2003. – T. 16, № 2. – C. 91–106. URL: <https://doi.org/10.1002/poc.578>.
23. Biological activities of guanidine compounds / F. Saczewski, Ł. Balewski // Expert Opin. Ther. Pat. – 2009. – T. 19. – C. 1417-1448.
24. The chemistry and biology of guanidine secondary metabolites / R.G.S. Berlinck, D.I. Bernardi, T. Fill, A.A.G. Fernandes, I.D. Jurberg // Nat. Prod. Rep. – 2021. – T. 38, № 3. – C. 586-667.
25. Introduction to Organic Chemistry / W. H. Brown, T. Poon. – 6th ed. – Wiley, 2016.
26. A nitrogen-15 NMR study of the barriers to isomerization about guanidinium and guanidino carbon-nitrogen bonds in L-arginine / Kanamori K., Roberts J. D. // Journal of the American Chemical Society – 1983. – T. 105, № 14. – C. 4698–4701. URL: <https://doi.org/10.1021/ja00352a028>
27. Structure de la (dichloro-2,6 phényl)-2 méthyl-1 guanidine base et chlorhydrate; un analogue ouvert de la clonidine / A. Carpy та ін. // Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry – 1981. – T. 37, № 4. – C. 885–889. URL: <https://doi.org/10.1107/s0567740881004524>.
28. Amidines in Organic Synthesis. Superbases for Organic Synthesis / Ishikawa T., Kumamoto T. – Chichester, UK. – C. 49–91. URL: <https://doi.org/10.1002/9780470740859.ch3>

29. Design of Superbasic Guanidines: The Role of Multiple Intramolecular Hydrogen Bonds / Barić D., Dragičević I., Kovačević B. // *The Journal of Organic Chemistry* – 2013. – Т. 78, № 8. – С. 4075–4082. – URL: <https://doi.org/10.1021/jo400396d>
30. Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards / Bretherick L. – Elsevier Science & Technology Books – 1995. – Т. 2. – С.256.
31. Пат. №5424449 США. / Rothgery E.F., Knollmueller K.O.; заявник і патентовласник колектив авторів. – заявлено 1995;
32. Patinkin S.H., Horwitz J.P., Lieber E. J. Am. / S.H. Patinkin, J.P. Horwitz, E. Lieber // *Journal of the American Chemical Society* – 1955. – С. 562.
33. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. / John Wiley & Sons – 2009. – С. 514–519.
34. Urbanski T. Chemistry and technology of explosives. – Oxford: Pergamon, 1967. – С. 22–29.
35. Koch E.-C. Insensitive High Explosives: III. Nitroguanidine - Synthesis - Structure - Spectroscopy - Sensitiveness / E.-C. Koch // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2019. – Т. 44, № 3. – С. 267–292. – URL: <https://doi.org/10.1002/prop.201800253>
36. Urbanski T. Chemistry and Technology of Explosives, Vol. 3. – Elsevier, 1967. – С. 22-33.
37. Bretherick L. Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards. – Elsevier Science & Technology Books, 1995. – Т. 1. – С. 181.
38. Günthner T. Guanidine and Derivatives / Schulz B., Mertschenk B. // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. – 2012. – С. 182.
39. J. Reilly, J. P. Teegan, M. F. Carey, *Sci. Proc. Roy. Dublin* 52 / Kurzer F., Godfrey L. E. A. Syntheses of Heterocyclic Compounds from Aminoguanidine // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1963. – Т. 2, № 8. – С. 459–476. – URL: <https://doi.org/10.1002/anie.196304591>
40. Organophosphorus Compounds as Potential Fungicides. Part 1. N-(ω-Guanidinoalkyl)aminoalkanephosphonic Acids and Their Aminophosphonic

- Precursors / D. G. Cameron та ін. // ChemInform. – 1989. – Т. 20, № 31, – С. 148-155. – URL: <https://doi.org/10.1002/chin.198931189>
41. Grosse H. H. K. H. Wallhäusser, Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Konservierung // Journal of Basic Microbiology. – 1989. – Т. 29, № 10. – С. 558-564. – URL: <https://doi.org/10.1002/jobm.3620291023>
42. Guanidines as Reagents and Catalysts I / P. Selig. – Cham: Springer International Publishing, 2017. – URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-52725-3>.
43. N-Methylated Diphenylguanidines: Conformations, Propeller-Type Molecular Chirality, and Construction of Water-Soluble Oligomers with Multilayered Aromatic Structures / A. Tanatani та ін. // Journal of the American Chemical Society – 1998. – Т. 120, № 26. – С. 6433–6442. – URL: <https://doi.org/10.1021/ja9806534>
44. Botto R. E., Schwartz J. H., Roberts J. D. Substituent effects on the nitrogen-15 and carbon-13 shieldings of some N-arylguanidinium chlorides // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1980. – Т. 77, № 1. – С. 23–25. URL: <https://doi.org/10.1073/pnas.77.1.23>
45. Yamaguchi K. та ін. Aromatic architecture. Use of the N-methylamide structure as a molecular splint // Journal of the American Chemical Society. – 1991. – Т. 113, № 14. – С. 5474–5475. URL: <https://doi.org/10.1021/ja00014a060>
46. Azumaya I. та ін. Stereochemistries of aromatic N-methylamides in crystal and solution. Temperature-dependent conformational conversion and attracting aromatic-aromatic interactions // Tetrahedron. – 1995. – Т. 51, № 18. – С. 5277–5290. URL: [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(95\)00203-k](https://doi.org/10.1016/0040-4020(95)00203-k)
47. Scherz M. W. та ін. Synthesis and structure-activity relationships of N,N'-di-*o*-tolylguanidine analogs, high-affinity ligands for the haloperidol-sensitive .sigma. receptor // Journal of Medicinal Chemistry. – 1990. – Т. 33, № 9. – С. 2421–2429. URL: <https://doi.org/10.1021/jm00171a016>
48. Reddy N. L. та ін. Synthesis and structure-activity studies of N,N'-diarylguanidine derivatives. N-(1-naphthyl)-N'-(3-ethylphenyl)-N'-methylguanidine: a new, selective noncompetitive NMDA receptor antagonist //

- Journal of Medicinal Chemistry. – 1994. – Т. 37, № 2. – С. 260–267. URL: <https://doi.org/10.1021/jm00028a009>
49. Yang H. та ін. Synthesis, structure and properties of imidazolium-based energetic ionic liquids // RSC Advances. – 2017. – Т. 7, № 53. – С. 33231–33240. URL: <https://doi.org/10.1039/c7ra05601j>
50. Wimschneider W., Klomp A. O., Friedrich K. E. Gesunde Pflanz. – 1987. – Т. 39, № 6. – С. 263.
51. D. G. Cameron, I. Hylten-Cavallius, E. Jordow, A. O. Klomp, W. Wimschneider // Proc. Br. Crop Prot. Conf. Pests Dis. –1986. – №3. – С. 1201.
52. Пат. № 4436764 Німеччина, Henkel KGaA / Geke J., Speckmann H.-D., Stedry B., Westfechtel A. – заявлено 1996.
53. Пат. № WO 02/51773 Міжнародний, Nigu Chemie GmbH / Gast E., Schmid B., Recker C., Walz S., Maug T., Semmler P. – заявлено 1996.
54. Пат. № EP 1310578 Європейський/ Hohagen S., Lera K., Kroemer J., Droniou P.; заявник і патентовласник Henkel KGaA. – заявлено 2003;
55. N-Methylated Diphenylguanidines: Conformations, Propeller-Type Molecular Chirality, and Construction of Water-Soluble Oligomers with Multilayered Aromatic Structures / A. Tanatani та ін. // Journal of the American Chemical Society. –1998. – Т. 120, № 26. – С. 6433–6442. URL: <https://doi.org/10.1021/ja9806534>
56. Kim K. S., Qian L. Improved method for the preparation of guanidines.// Tetrahedron Letters. – 1993. – Т. 34, № 48. – С. 7677–7680. URL: [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(00\)61537-x](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(00)61537-x)
57. Brown C. J., Gash D. J. N,N'-Bis(2-methylphenyl)guanidine, C₁₅H₁₇N₃. Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications. – 1984. – Т. 40, № 3. – С. 562–564. URL: <https://doi.org/10.1107/s0108270184004868>.
58. N-Methylated Diphenylguanidines: Conformations, Propeller-Type Molecular Chirality, and Construction of Water-Soluble Oligomers with Multilayered Aromatic Structures / A. Tanatani та ін. // Journal of the American Chemical

- Society. –1998. – T. 120, № 26. – C. 6433–6442. URL: <https://doi.org/10.1021/ja9806534>
59. Synthesis and Pharmacological Evaluation of N,N'-Diarylguanidines as Potent Sodium Channel Blockers and Anticonvulsant Agents† / N. L. Reddy та ін. // Journal of Medicinal Chemistry. – 1998. – T. 41, № 17. – C. 3298–3302. URL: <https://doi.org/10.1021/jm980134b> .
60. Synthesis and Pharmacological Evaluation of N-(2,5-Disubstituted phenyl)-N'-(3-substituted phenyl)-N'-methylguanidines As N-Methyl-D-aspartate Receptor Ion-Channel Blockers / L.-Y. Hu та ін. // Journal of Medicinal Chemistry. – 1997. – T. 40, № 26. – C. 4281–4289. URL: <https://doi.org/10.1021/jm970459c>
61. Kiss L., Kovács F., Kunsági-Máté S. Electropolymerization of N,N'-Diphenylguanidine in Non-Aqueous Aprotic Solvents and Alcohols // Periodica Polytechnica Chemical Engineering. – 2021. – T. 65, № 1. – C. 139–147. URL: <https://doi.org/10.3311/PPch.14959>
62. Aliyev S. G. та ін. Research into complex formation of cobalt(II) and nickel (II) with 2-hydroxy-5-nitrothiophenol and diphenylguanidine // Chemical Problems. – 2018. – T. 16, № 2. – C. 196–204. URL: <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-2-196-204>
63. IARC. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Chemicals, Industrial Processes and Industries Associated with Cancer in Humans. – 1982. – T. 7, № 4.
64. O'Neil M. J. The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc. –2001. – T. 13. – C. 585.
65. Günthner T. Cyanamides / Günthner T., Mertschenk B. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2012. – C. 656–664.
66. Günthner T. Guanidine and Derivatives / Schulz B., Mertschenk B. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2012. – C. 177–178.
67. Hirshfeld F. L., Hope H. An X-ray determination of the charge deformation density in 2-cyanoguanidine // Acta Crystallographica Section B Structural

- Crystallography and Crystal Chemistry. – 1980. – T. 36, № 2. – C. 406–415.
URL: <https://doi.org/10.1107/s0567740880003366>
68. Gaukler J. C. Oligomer Formation in Epoxy-Dicyandiamide Systems / Gaukler J. // The Journal of Adhesion. – 2012. – T. 88, № 8. – C.720–750.
69. Mazela W., Czub P., Pielichowski J. Application of epoxy resins in electronics and optoelectronics. Part I. Mechanical properties and thermal stability of epoxy resins used for encapsulation of electronic devices // Polimery. – 2004. – T. 49, № 04. – C. 233–239. URL: <https://doi.org/10.14314/polimery.2004.233>
70. Paden J. H., Martin K. C., Swain R. C. Guanidine Nitrate from Dicyandiamide and Ammonium Nitrate by Pressure Reaction // Industrial & Engineering Chemistry. – 1947. – T. 39, № 8. – C. 952–958.
URL:<https://doi.org/10.1021/ie50452a007>
71. Ristić T., Zemljič L. F., Novak M., Kunčič M. K., Sonjak S., Cimerman N. G., Strnad S. Science Against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances. – 2011. – № 6, C. 36.
72. Cameron D. G., Hylten-Cavallius I., Jordow E., Klomp A.O., Wimschneider W. // Proc. Br. Crop Prot. Conf. Pests Dis. – 1986.– T. 3 – C.1201
73. Toxicological assessment of polyhexamethylene biguanide for water treatment / I. J. Asiedu-Gyekye et al. // Interdisciplinary Toxicology. – 2015. – T. 8, № 4. – C. 193–202. URL: <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0029>.
74. In vitro antimicrobial activity of the novel polymeric guanidine Akacid plus / C. Kratzer et al. // Journal of Hospital Infection. – 2006. – T. 63, № 3. – C. 316–322. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2006.01.024>.
75. Synthesis of non-water soluble polymeric guanidine derivatives and application in preparation of antimicrobial regenerated cellulose / C. Cao et al. // Fibers and Polymers. – 2017. – T. 18, № 6. – C. 1040–1047. URL: <https://doi.org/10.1007/s12221-017-6340-7>.

ДОДАТОК А

Результати вимірювання температури деструкції зразків методом термогравіметричного аналізу (ТГА)

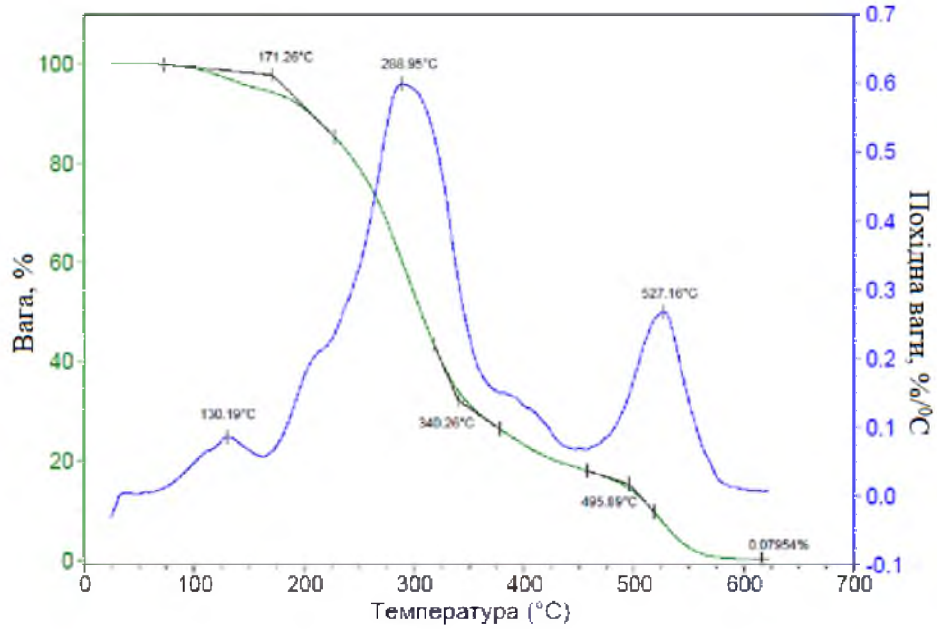


Рис.1. Криві термогравіметричного аналізу в атмосфері азоту із різним вмістом DEG-2ДФГ

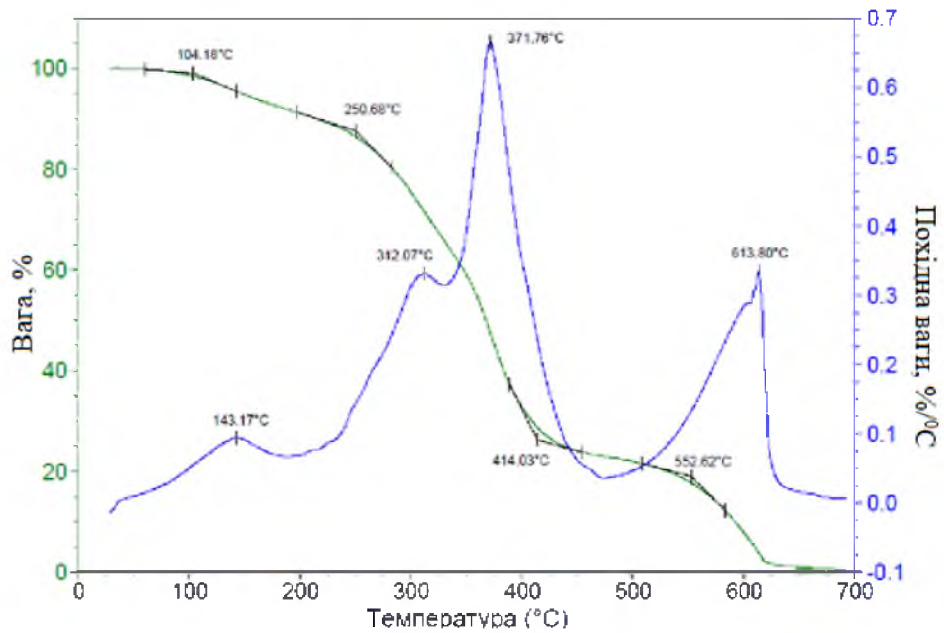


Рис.2. Криві термогравіметричного аналізу в атмосфері азоту із різним вмістом DEG-2ЦГ

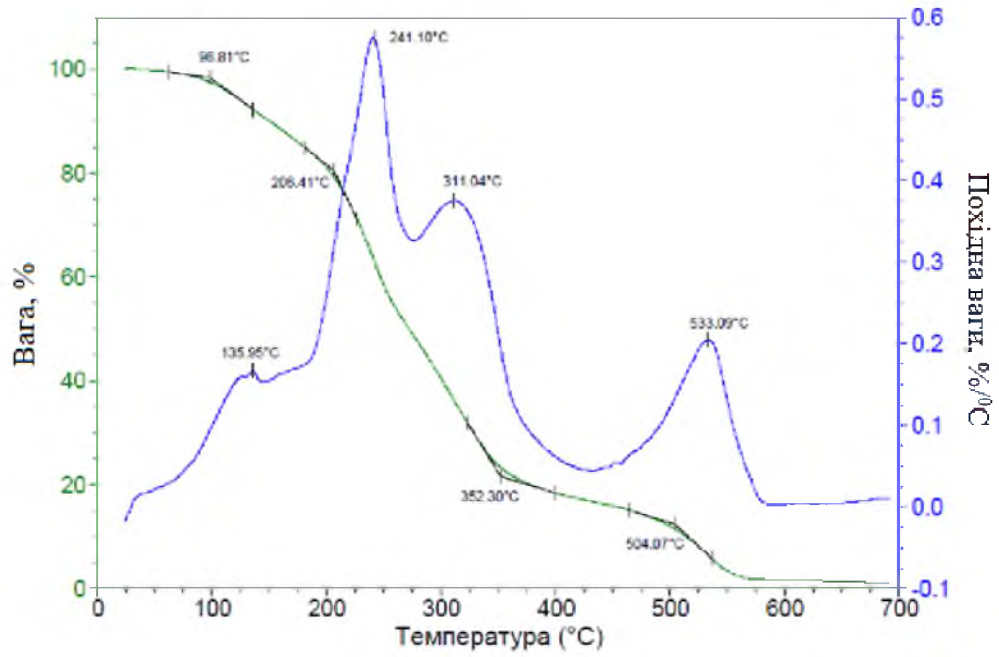


Рис.3. Криві термогравіметричного аналізу в атмосфері азоту із різним вмістом DEG-2ДФГ-2НСІ

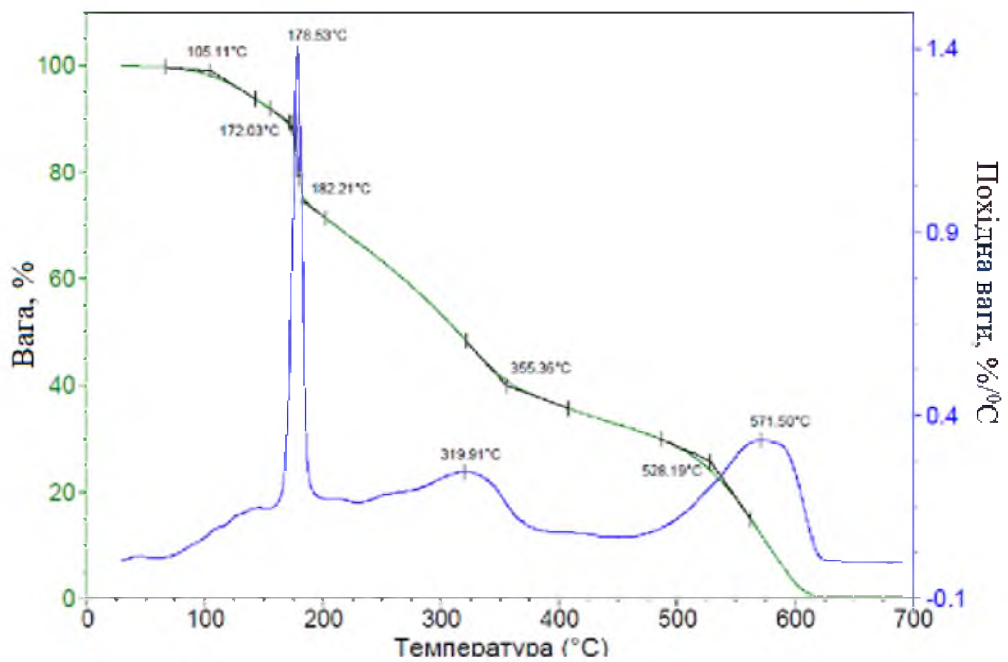


Рис.4. Криві термогравіметричного аналізу в атмосфері азоту із різним вмістом DER-2ДФГ

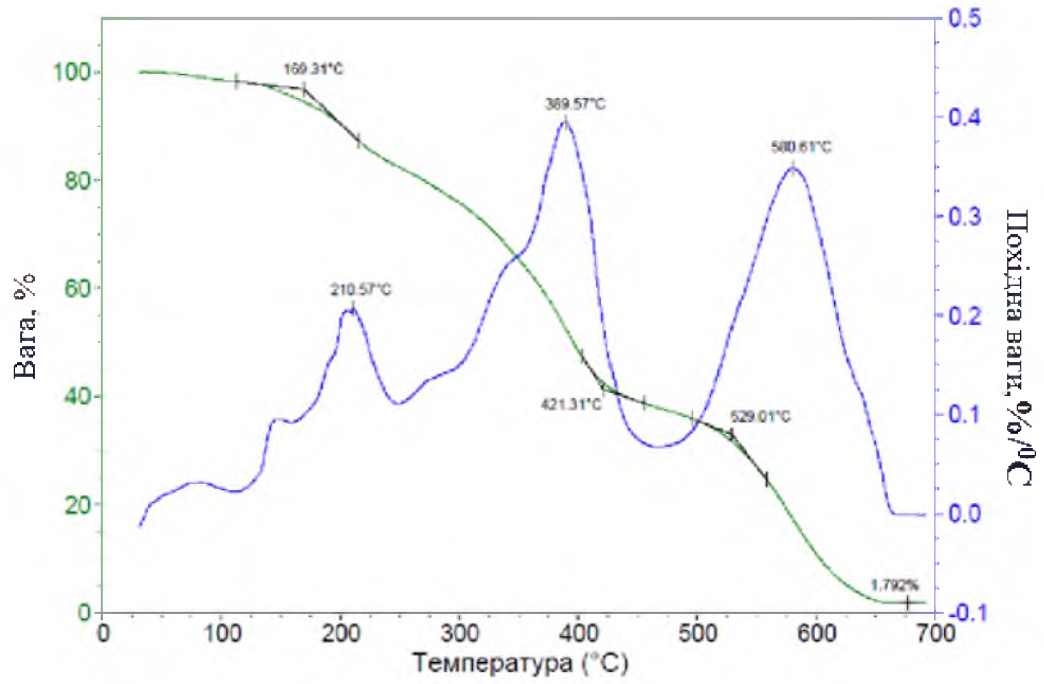


Рис.5. Криві термогравіметричного аналізу в атмосфері азоту із різним вмістом DER-2ЦГ

ДОДАТОК Б

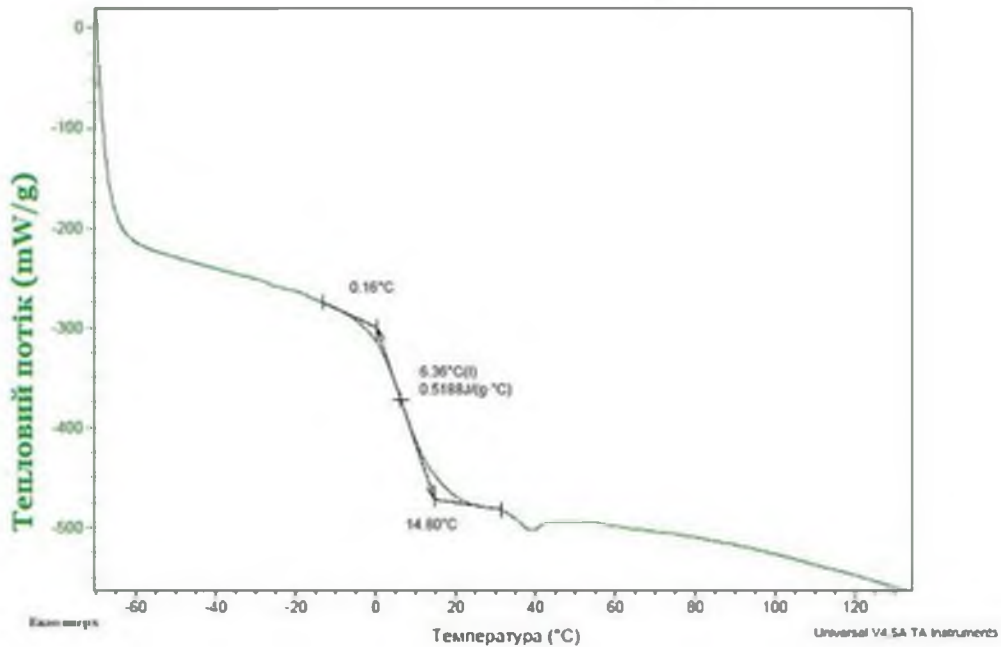
Результати вимірювання температури склування методом
диференціальної скануючої калориметрії (ДСК)

Рис.6. Криві диференціальної скануючої калориметрії зразку DEG-2ДФГ

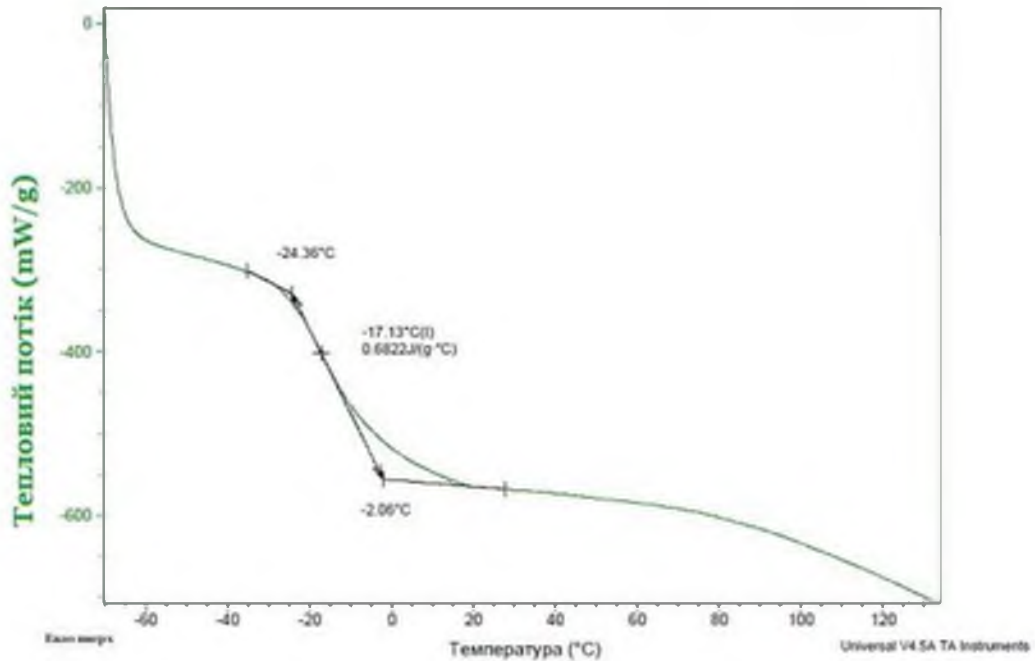


Рис.7. Криві диференціальної скануючої калориметрії зразку DEG-2ЦГ

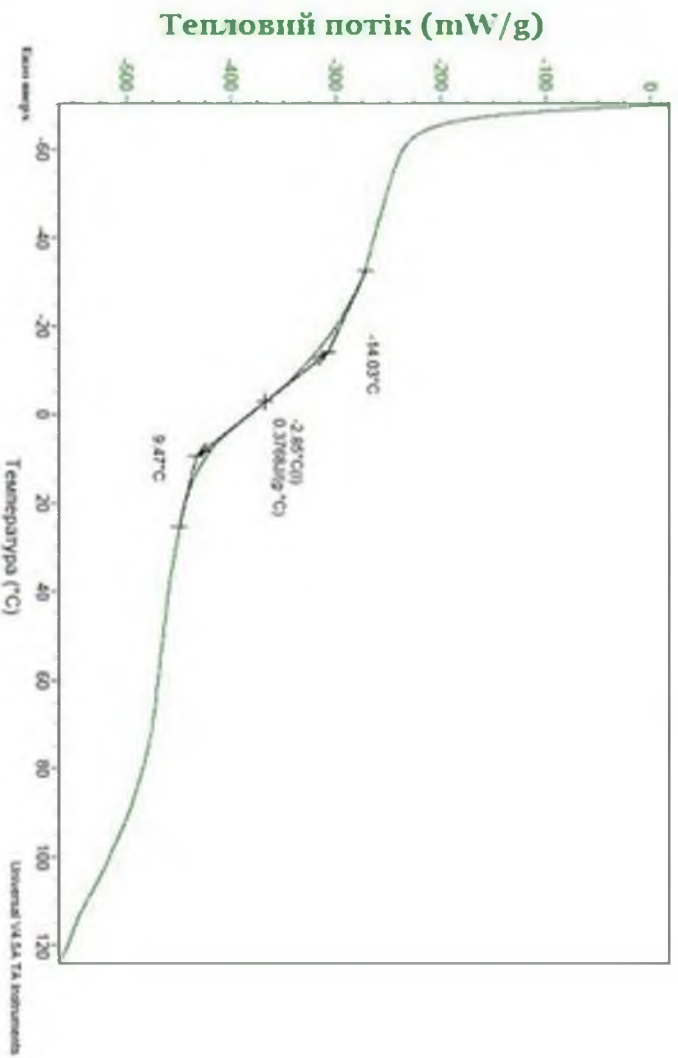


Рис. 9. Криві диференціальної скануючої калориметрії
Зразку DEB-2ДФГ

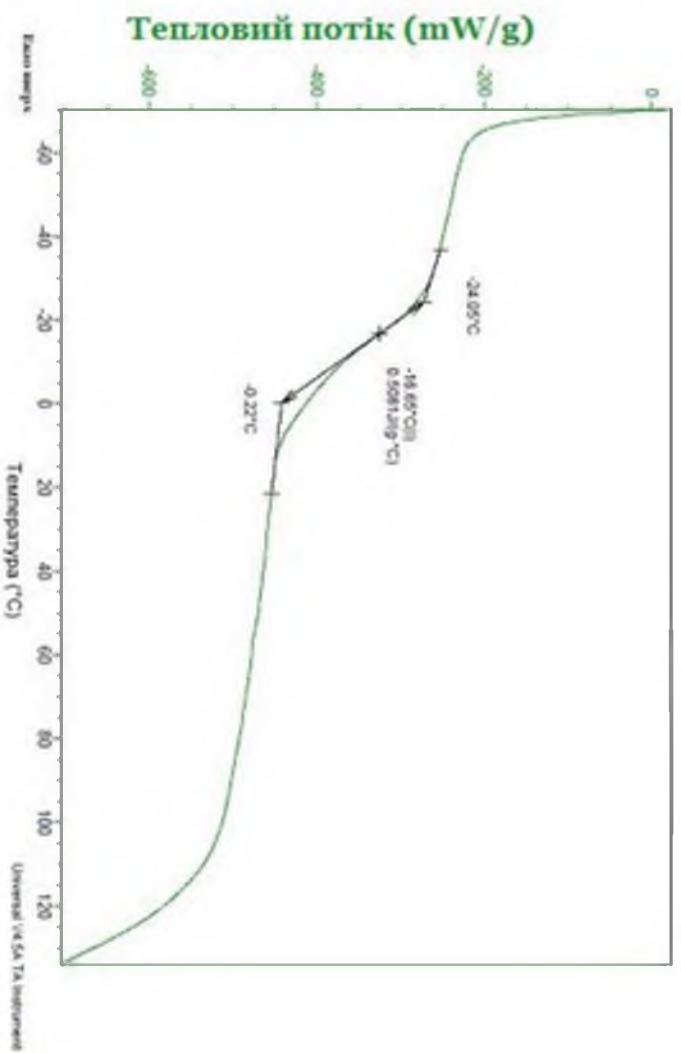


Рис. 8. Криві диференціальної скануючої калориметрії

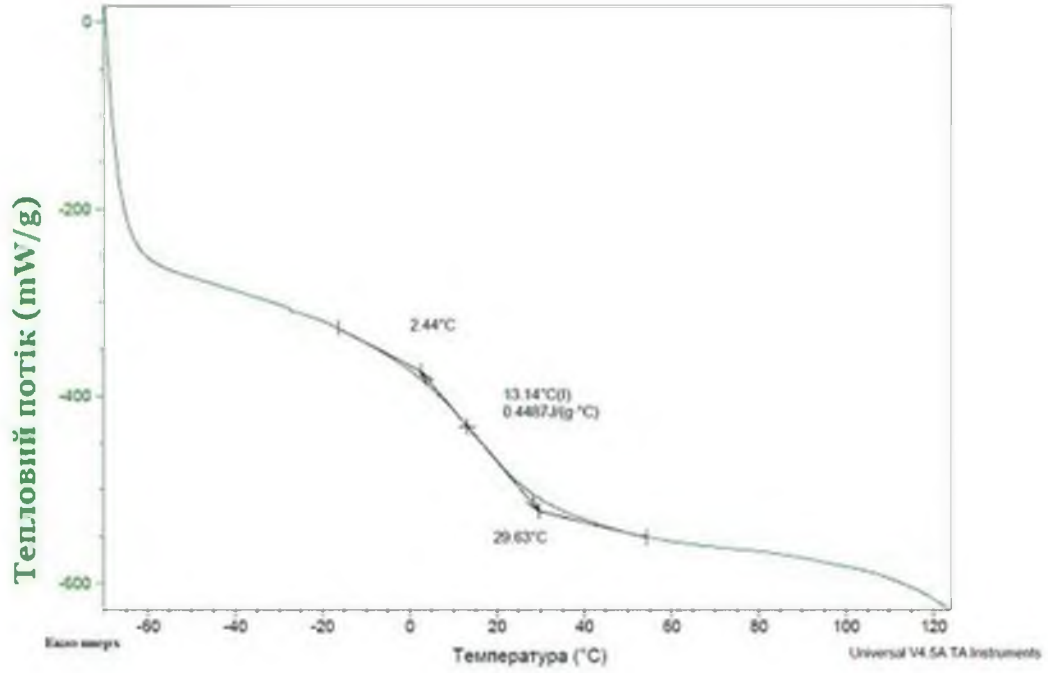


Рис.10. Криві диференціальної скануючої калориметрії зразку DER-2ЦГ

ДОДАТОК В

Графіки залежності протонної провідності синтезованих олігоетерів

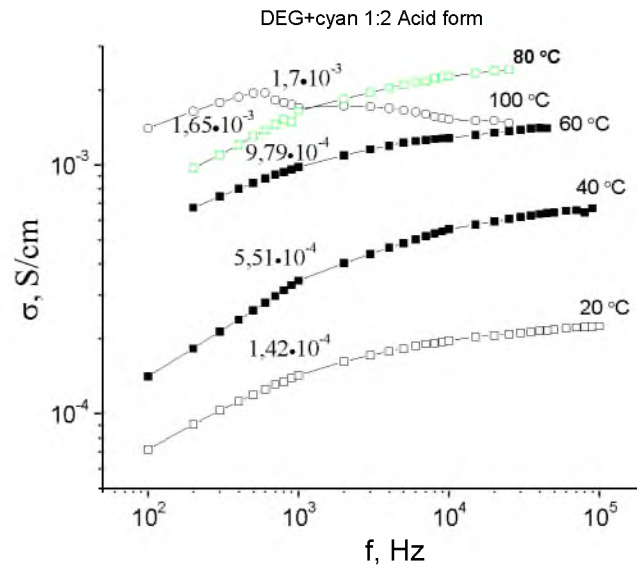


Рис. 11. Графік залежності протонної провідності аліфатичного олігоетеру на основі циангуанідину (сольова форма) (DEG-2ЦГ-2HCl) від частоти за різних температур

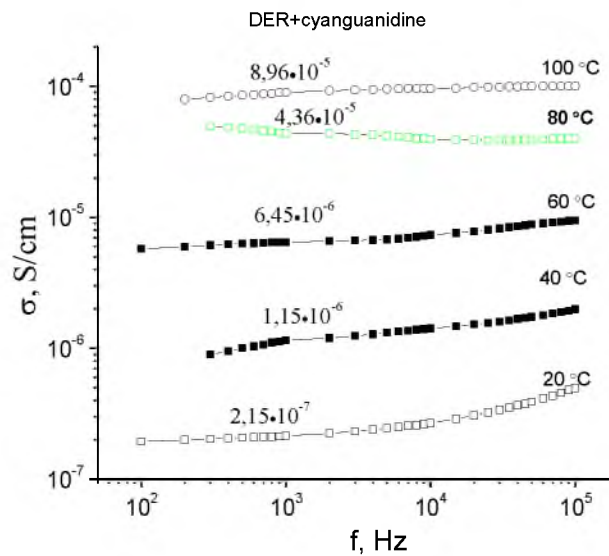


Рис. 12. Графік залежності протонної провідності ароматичного олігоетеру на основі циангуанідину (DER-2ЦГ) від частоти за різних температур

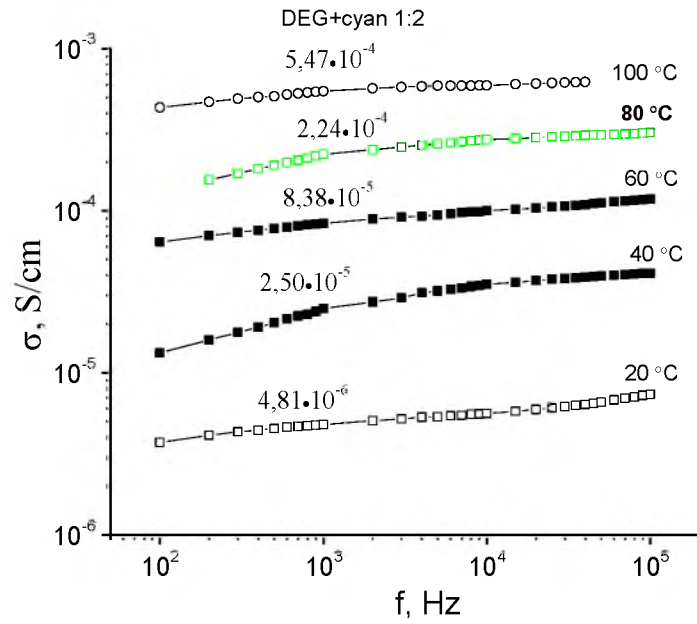


Рис. 13. Графік залежності протонної провідності аліфатичного олігоетеру на основі ціангуанідину (DEG-2ЦГ) від частоти за різних температур

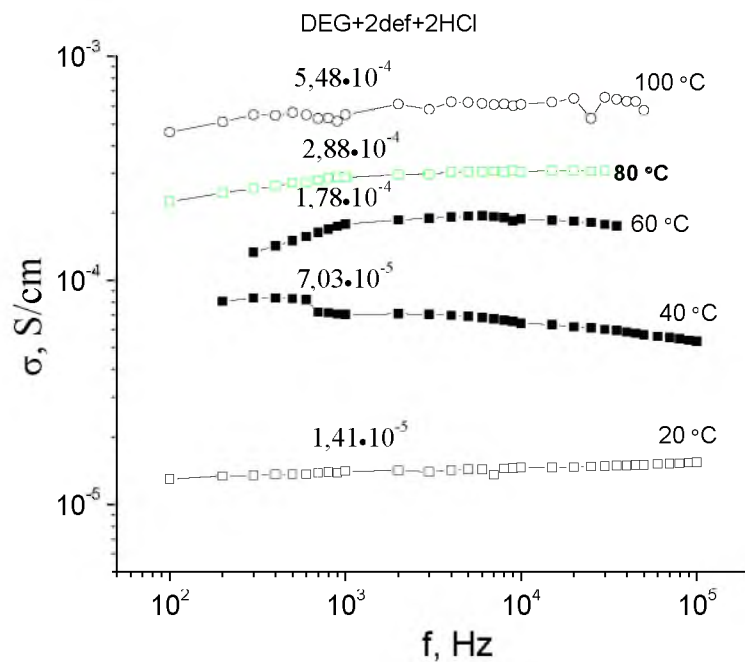


Рис. 14. Графік залежності протонної провідності аліфатичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину (сольова форма) (DEG-2ДФГ-2HCl) від частоти за різних температур