

На правах рукописи



Головачева Анна Андреевна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ВИНИЛИМИДАЗОЛИЯ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент,
Казарина Ольга Викторовна

Официальные оппоненты: **Ширшин Константин Викторович,**
доктор химических наук, доцент,
ООО «Акролаб технолоджи»,
заместитель генерального директора по научным
исследованиям и разработкам;

Файзулина Зульфия Зуфаровна,
кандидат химических наук,
ПАО «Казаньоргсинтез»,
направление Пластики. Спецпластики, эксперт.

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Ордена
Трудового Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
(ИНХС РАН)

Защита диссертации состоится «7» октября 2026 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=182093&id_cat=141

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет, e-mail: upak@kstu.ru.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан « ____ » июля 2026 года

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.х.н.

Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Актуальной задачей современной полимерной химии и материаловедения является разработка функциональных материалов, сочетающих несколько целевых свойств в рамках одной структурной системы. Особый интерес представляют полимерные материалы, совмещающие сорбционные и каталитические функции, поскольку они позволяют объединить процессы улавливания, концентрирования и химической трансформации веществ в рамках единой технологической платформы.

Одним из перспективных подходов к созданию таких материалов является использование ионных соединений – ионных жидкостей, органических ионных мономеров и полимеров на их основе. Благодаря сочетанию органической и ионной природы эти системы обладают широкими возможностями для направленного регулирования физико-химических свойств. Изменение природы катиона, аниона и функциональных заместителей позволяет управлять полярностью, гидрофильностью, кислотно-основными характеристиками, а также сорбционными и каталитическими свойствами материалов. Особое место среди ионных соединений занимают ионные жидкости, проявляющие высокую каталитическую активность и способные эффективно взаимодействовать с различными субстратами. Благодаря наличию собственных каталитически активных ионных фрагментов они позволяют осуществлять ряд процессов без применения металлосодержащих катализаторов. Однако их практическое применение в гетерогенных процессах ограничено высокой вязкостью, трудностями выделения продуктов реакции и регенерации катализатора. В связи с этим активно развивается подход, основанный на переносе структурных элементов ионных жидкостей в полимерную матрицу с получением ионных полимеров, сочетающих химическую функциональность ионных систем с технологическими преимуществами твёрдых материалов.

Ионные полимеры характеризуются высокой концентрацией активных центров и рассматриваются как перспективные сорбенты и гетерогенные катализаторы. Вместе с тем для многих представителей данного класса характерны низкие значения удельной поверхности и ограниченная доступность ионных центров, что может снижать эффективность процессов сорбции и каталитических превращений. Одним из подходов к регулированию функциональных свойств ионных полимеров является направленное формирование морфологии поверхности материала. Изменение способа формирования полимерной матрицы позволяет варьировать удельную поверхность, содержание ионных центров и условия массопереноса, что оказывает существенное влияние на эффективность взаимодействия материала с реагентами. Однако увеличение содержания ионного компонента часто сопровождается уменьшением

удельной поверхности, тогда как формирование материалов с высокой удельной поверхностью может приводить к уменьшению концентрации активных центров.

Наиболее ярко данная проблема проявляется при разработке материалов для процессов улавливания и каталитической конверсии диоксида углерода, где эффективность определяется как природой и доступностью активных центров, так и морфологией поверхности полимера. В связи с этим установление взаимосвязи между химическим составом, морфологией поверхности и функциональными свойствами ионных полимеров является актуальной научной задачей, имеющей значение для создания эффективных материалов для сорбции и каталитической переработки CO_2 . Такие процессы рассматриваются как перспективный подход к химической утилизации и рациональному использованию диоксида углерода.

Степень разработанности темы исследования. Развитие исследований ионных жидкостей и органических ионных мономеров привело к созданию функциональных ионных полимеров, сочетающих химическую природу ионных центров с механической устойчивостью полимерной матрицы. Благодаря возможности регулирования структуры катиона, аниона и функциональных заместителей такие материалы рассматриваются как перспективные сорбенты и гетерогенные катализаторы.

Первые ионные полимеры, применённые в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам, продемонстрировали высокую каталитическую активность, однако характеризовались низкими значениями удельной поверхности и ограниченной доступностью активных центров. В дальнейшем для повышения эффективности массопереноса и увеличения площади контакта с реагентами были предложены различные подходы к формированию морфологии поверхности ионных полимеров. В частности, применение реакции Фриделя–Крафтса позволило получать высокопористые материалы с высокой удельной поверхностью.

Интеграция ионных фрагментов в такие полимерные матрицы позволила создать ионные материалы, сочетающие высокую концентрацию функциональных групп и большую удельную поверхность. Однако несмотря на значительный прогресс в области синтеза ионных полимеров, в литературе отмечается противоречие между необходимостью увеличения содержания ионных центров и сохранением высоких значений удельной поверхности. В результате остаётся открытым вопрос о совместном влиянии химической природы ионных центров и морфологии поверхности на адсорбционные и каталитические свойства ионных полимеров.

Кроме того, недостаточно изучено влияние функциональных заместителей и противоионов на эффективность взаимодействия ионных полимеров с CO_2 , а также на каталитическую активность в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам. В

литературе практически отсутствуют систематические сравнительные исследования ионных полимеров с различной морфологией поверхности, полученных на основе единого ряда функционализированных мономеров.

Таким образом, актуальной остаётся задача установления взаимосвязи между химической природой ионных центров, морфологией поверхности и функциональными свойствами ионных полимеров, что и определило цель настоящего исследования.

Целью диссертационного исследования: синтез ионных полимеров на основе 1-винилимидазолия – ионных сшитых полимеров (СП) и ионных гиперсшитых полимеров (ГСП) – и выявление взаимосвязей между их химическим составом, морфологией поверхности, адсорбционными, а также каталитическими свойствами в реакциях с участием диоксида углерода.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Синтез и характеристика ионных мономеров, содержащих различные функциональные заместители и противоионы, с использованием 1-винилимидазолия.
2. Использование синтезированных ионных мономеров для получения ионных сшитых полимеров (СП) и ионных гиперсшитых полимеров (ГСП). Изучение влияния параметров синтеза на морфологию поверхности полимеров и содержание ионных активных центров. Характеристика полученных полимеров.
3. Оценка адсорбционной ёмкости полученных ионных полимеров по отношению к диоксиду углерода и каталитических свойств в реакции циклоприсоединения диоксида углерода к оксидам олефинов.
4. Установление взаимосвязи между химической природой ионных центров, морфологией поверхности полимеров и их каталитической активностью в реакциях циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам.

Научная новизна:

1. Получены и систематически охарактеризованы ионные мономеры на основе 1-винилимидазолия с различными функциональными заместителями и противоионами, на основе которых синтезированы ионные полимеры – ионные сшитые полимеры и ионные гиперсшитые полимеры.
2. Показано, каким образом способ и условия синтеза полимеров влияют на морфологию их поверхности: удельную площадь поверхности, объём пор и их распределение по размерам.
3. Установлено, что закономерности влияния функциональных заместителей и противоионов на каталитическую активность ионных мономеров в реакциях циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам сохраняются для соответствующих полимерных систем.

4. Установлена взаимосвязь между удельной поверхностью, объёмом и распределением пор ионных полимеров, и их каталитической активностью и продемонстрирован подход к получению ионных полимеров с высокой удельной поверхностью и высоким содержанием ионных центров.

Практическая значимость работы. Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке материалов на основе ионных полимеров для процессов улавливания и каталитической конверсии диоксида углерода. Установленные закономерности влияния химической природы ионных центров и морфологии поверхности полимеров на адсорбционные и каталитические свойства позволяют целенаправленно конструировать адсорбенты и гетерогенные катализаторы с заданными характеристиками для получения циклических карбонатов из диоксида углерода и эпоксидов.

Методология и методы исследования. В работе использованы следующие методы исследования: ЯМР-спектроскопия (на ядрах ^1H , ^{13}C), ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ с ДТА-детектором, элементный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, газовая хроматография, просвечивающая электронная микроскопия, определение адсорбционных свойств полимеров в испытаниях сорбции CO_2 , каталитические испытания в конверсии CO_2 и эпоксидов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез и физико-химическая характеристика ионных мономеров на основе 1-винилимидазолия с функциональными заместителями различной природы и различными противоионами, а также полученных на их основе двух классов ионных полимеров – ионных сшитых и ионных гиперсшитых полимеров, различающихся содержанием ионных центров и величиной площади поверхности.

2. Закономерности влияния параметров синтеза и способа формирования полимерной матрицы на морфологию поверхности пористых ионных полимеров, определяющую удельную площадь поверхности, объём и распределение пор по размерам, а также доступность ионных активных центров для молекул CO_2 .

3. Закономерности влияния химической природы ионных центров, определяемой функциональными заместителями и противоионами, на каталитические свойства ионных мономеров в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпихлоргидрину.

4. Взаимосвязь между морфологией поверхности ионных полимеров, содержанием ионных центров и их каталитической активностью в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам.

Личный вклад автора. Диссертантом синтезированы все ионные мономеры и высокомолекулярные соединения; изучен их состав методом ИК-спектроскопии и элементного анализа; для полимерных аналогов изучена структура поверхности

методом низкотемпературной адсорбции азота, разработана методика определения и определены количественные характеристики функционализации и сополимеризации, определены физико-механические свойства полимеров; проведены исследования сорбции и катализа CO₂, проведен анализ и интерпретация полученных результатов и подготовлены материалы для публикации. Работа отвечает п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» Паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории инженерной химии НИИ Химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-79-10144) и Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-547 от 24 апреля 2024 г).

Степень достоверности полученных результатов. Состав синтезированных соединений был подтвержден современными физико-химическими методами (ЯМР- и ИК-спектроскопией, элементным анализом). Свойства синтезированных соединений и материалов на их основе были изучены с помощью комплекса современных инструментальных методов (низкотемпературная адсорбция азота, ПЭМ, ИК-спектроскопия, ТГА-ДТА).

Апробация работы. Результаты исследования были представлены на ряде международных, всероссийских и региональных конференций, в их число входят:

Международная молодежная Научная конференция «Современные тенденции Развития функциональных Материалов» (Сочи, 2022), XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2023), VII Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Суздаль, 2023), Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2023), Международная молодежная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, 2023), V Международная научная конференция «Наука будущего» и VIII Всероссийского молодежного научного форума «Наука будущего – наука молодых» (Орел, 2024), Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024» (Москва, 2024), XX Международная научно-практическая конференция Новые полимерные композиционные материалы «Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 2024), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Сириус, 2024),

Всероссийская конференция «Полимеры и композиты на их основе. Прикладные и экологические решения» (Казань, 2025), XXI Международная научно-практическая конференция Новые полимерные композиционные материалы «Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 2025).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах: *Industrial & Engineering Chemistry Research* (K1 белый список, Q1 IF 3,9), *Reactive and Functional Polymers* (K1 белый список, Q1 IF 5,43), *Arabian Journal for Science Engineering* (Q1 IF 2,9), входящих в международные реферативные базы данных Scopus и WoS; *Труды Кольского научного центра РАН*. Серия: Технические науки (K4 белый список), индексируемый в РИНЦ. Опубликовано 10 тезисов в сборниках всероссийских и международных конференций.

Структура диссертации. Диссертационная работа включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, список литературы и 3 приложения. Работа изложена на 162 стр. машинописного текста, включает 65 рисунков, 18 таблиц. Список литературы включает 227 наименований.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность соавторам публикаций за помощь в выполнении исследований и обсуждении полученных результатов. Автор признателен Андрею Владимировичу Воротынцеву за научное консультирование, участие в обсуждении результатов исследований и редактировании рукописей; Антону Николаевичу Петухову – за методическую помощь и участие в валидации экспериментальных данных; Ольге Викторовне Казариной – за научное руководство, обсуждение результатов, редактирование рукописей, организацию выполнения исследований и содействие в привлечении финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-547 от 24 апреля 2024 г.) и Российского научного фонда (проект №24-79-10144).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертационного исследования, изложена новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В *первой главе* представлен обзор литературы, посвящённый ионным соединениям и их полимерным аналогам, применяемым в процессах сорбции и каталитической конверсии CO₂. Рассмотрены полимеризованные ионные жидкости, сшитые ионные и неионные полимеры, а также методы их синтеза и структурные особенности. Проанализированы основные факторы, определяющие адсорбционные и

каталитические свойства материалов, включая природу ионных центров, морфологию поверхности и доступность активных участков.

Во второй главе описаны методы синтеза ионных мономеров на основе 1-винилимидазолия и получения полимеров на их основе – ионных сшитых полимеров (СП) и ионных гиперсшитых полимеров (ГСП), а также методы их физико-химической характеристики. Приведены методики исследования адсорбции CO_2 и каталитической активности в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам.

В третьей главе, состоящей из пяти частей, представлены результаты диссертационного исследования и их обсуждение:

1. Синтез и характеристика ионных мономеров

Раздел 3.1. посвящен синтезу ряда ионных мономеров (ИМ) на основе 1-винилимидазолия, содержащих функциональные группы различной природы (гидроксильные, аминные, карбоксильные, алкильные) и различные противоионы (Cl^- , Br^- , I^-), а также дикатионные структуры (рис. 1).

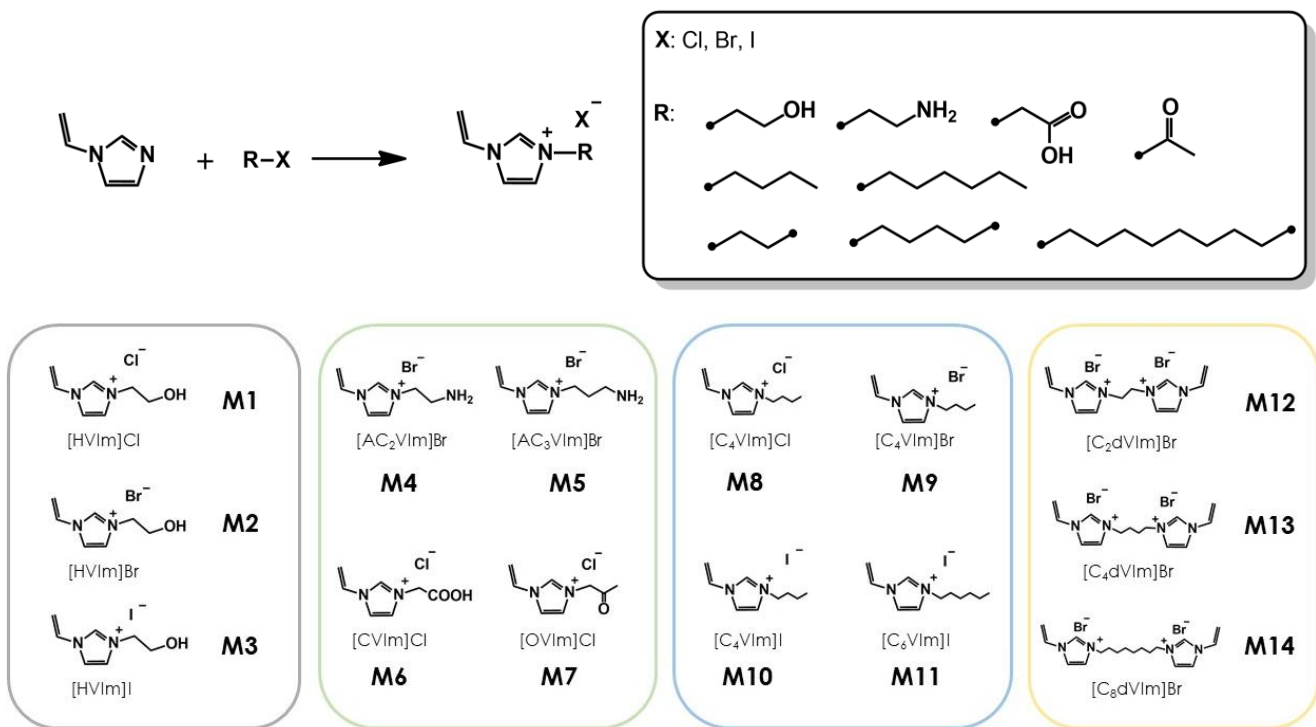


Рис. 1. Схема синтеза ионных мономеров и полученные соединения

Все синтезированные ИМ выделены в индивидуальном состоянии и полностью охарактеризованы методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и элементного анализа, что подтверждает их строение и состав. По данным ТГА термоокислительная деструкция всех полученных ИМ начинается при температурах выше $240\text{ }^\circ\text{C}$, что свидетельствует об их достаточной термической стабильности для проведения процессов полимеризации и последующих каталитических реакций.

На основе синтезированной серии ИМ получены соответствующие полимерные соединения. Структурное разнообразие исходных мономеров позволяет систематически оценить влияние природы катиона и типа функционального заместителя на адсорбционные и каталитические свойства полимеров.

2. Синтез и характеристика ионных сшитых полимеров (СП).

Раздел 3.2 посвящен синтезу ионных сшитых полимеров (СП) на основе полученных ионных мономеров и дивинилбензола (ДВБ) в качестве сшивающего агента. Общая схема синтеза СП приведена на рис. 2.

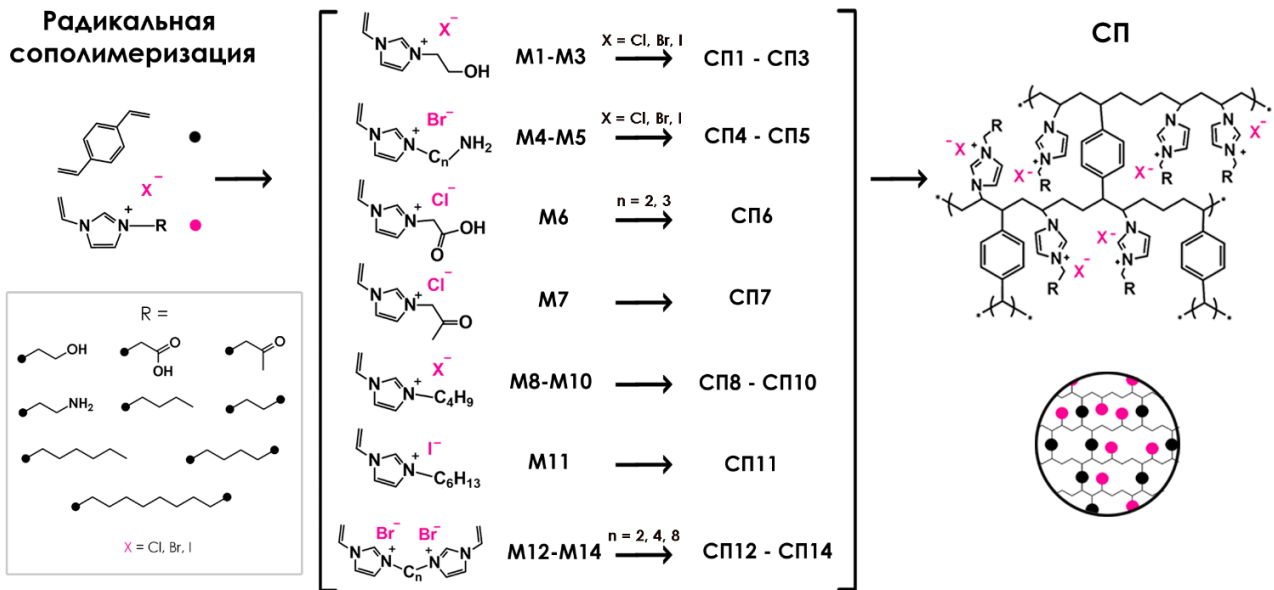


Рис. 2. Общая схема синтеза ионных сшитых полимеров (СП)

Как было отмечено во введении, получение полимерных материалов, сочетающих высокую концентрацию ионных центров (ИЦ) и развитую удельную поверхность, представляет собой нетривиальную задачу. Для синтеза полимеров, обеспечивающих баланс между умеренной величиной удельной поверхности и высоким содержанием ионного компонента, осуществлялся последовательный подбор параметров полимеризации, а именно: соотношения мономеров, концентрации инициатора и природы растворителя.

Установлено, что при изменении соотношения мономеров ИМ:ДВБ в диапазоне от 6:1 до 1:6 (мол.) реализуется переход от непористых гелеобразных материалов к полимерам с пористой поверхностью. Увеличение доли ДВБ приводит к росту значений удельной площади поверхности (до $476 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), однако сопровождается снижением содержания ИЦ ($<0,15 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, $<2 \text{ мол}\%$). Напротив, при высоком содержании ИМ (ИМ:ДВБ = 6:1) формируются практически непористые материалы (удельная поверхность $\sim 2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Оптимальным является соотношение

ИМ:ДВБ = 2:1, обеспечивающее баланс между умеренной площадью поверхности ($\sim 20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и высоким содержанием ИЦ ($\sim 3,3 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, $\sim 60 \text{ мол}\%$).

Содержание инициатора варьировали в диапазоне от 2 до 20 мас%. Показано, что низкое содержание инициатора приводит к формированию полимеров с низкой удельной поверхностью, тогда как ускоренное гелеобразование при его избытке способствует уплотнению полимерной структуры. Установлено, что концентрация инициатора 5 мас% обеспечивает формирование полимеров с высокой удельной поверхностью и доступными ИЦ.

При сополимеризации мономеров различной природы (ионных и неионных) природа растворителя определяет свойства получаемого полимера за счёт различий в растворимости компонентов и особенностей фазового разделения в ходе полимеризации. Показано, что использование смеси EtOH:H₂O (3:1, m/m) обеспечивает оптимальный баланс полярности реакционной среды, что способствует равномерному распределению ИМ и получению полимеров с высокой удельной поверхностью при высоком выходе.

Таким образом, в качестве оптимальных условий синтеза СП выбраны: 1) соотношение ИМ:ДВБ = 2:1 (мол.), 2) содержание инициатора 5 мас%; 3) смесь EtOH/H₂O = 3/1 (мас) в качестве реакционной среды.

В этих условиях были получены 14 ионных СП. Полимеры представляют собой сшитые поликатиониты с ИЦ, ковалентно встроенными в пространственно-сшитую полимерную сеть. Состав и строение полученных СП подтверждены методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Установлено, что СП характеризуются высоким содержанием ИЦ (до $\sim 3,9 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, до 63 мол%) при относительно низких значениях удельной поверхности, как правило, не превышающих $\sim 100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 1). Низкие значения удельной поверхности, вероятно, связаны с высокой плотностью ионных фрагментов и дополнительными межцепными взаимодействиями ионной природы.

Табл. 1. Удельная поверхность и содержание ионных центров для сшитых полимеров

СП	^a S _{ВЕТ} , м ² · г ⁻¹	^b ИЦ, ммоль · г ⁻¹	ИЦ, мол%	СП	^a S _{ВЕТ} , м ² · г ⁻¹	^b ИЦ, ммоль · г ⁻¹	ИЦ, мол%
pDHCl	19,2	3,96	63	pDC ₄ Cl	20,9	2,93	46
pDHBr	22,2	3,25	60	pDC ₄ Br	16,9	2,39	41
pDHI	17,3	2,93	63	pDC ₄ I	23,9	2,25	44
pDCCl	7,83	3,64	60	pDC ₆ I	65,6	1,85	36
pDOCl	27,7	3,61	60	pDC ₂ dVBr	100	3,93	50
pDAC ₂ Br	19,2	1,93	30	pDC ₄ dVBr	51,3	3,89	54
pDAC ₃ Br	16,5	2,17	36	pDC ₈ dVBr	69,8	3,61	58

^a Площадь поверхности по методу ВЕТ, ^b Количество ИЦ, рассчитанное из содержания N [мас%] ЭА

По данным ТГА термоокислительная деструкция всех полученных СП начинается при температурах выше 230 °С и протекает в несколько стадий, что связано с последовательным разрушением ионных фрагментов и полимерной сети. Полученные значения термической стабильности достаточны для их применения в процессах каталитической конверсии CO₂.

Установлено, что потеря массы на первой стадии термодеструкции (рис. 3) хорошо согласуется с расчётным содержанием функционализирующего агента (ФА), определённым по данным элементного анализа. ФА – органический заместитель, введённый на стадии кватернизации галогенпроизводным 1-винилимидазолия.

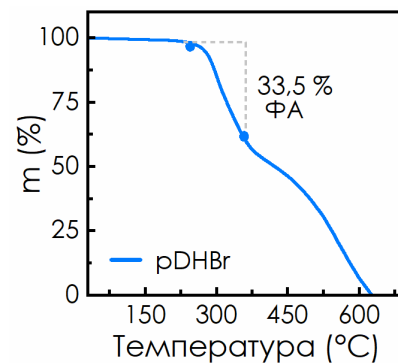


Рис. 3. ТГА для СП pDHC₄Br

Таким образом, установлено, что варьирование условий полимеризации позволяет изменять морфологию поверхности СП и регулировать концентрацию ионных центров в их составе. Несмотря на высокое содержание ионного компонента, полученные СП характеризуются относительно невысокими значениями удельной площади поверхности, что обусловило переход к синтезу ионных гиперсшитых полимеров, обеспечивающих более развитую поверхность при сохранении значительной концентрации ИЦ.

3. Синтез и характеристика ионных гиперсшитых полимеров (ГСП).

Раздел 3.3 посвящен синтезу ионных гиперсшитых полимеров (ГСП), получение которых направлено на увеличение удельной поверхности при сохранении высокого содержания ионных центров. ГСП получали на основе ИМ, дивинилбензола (ДВБ) и 4-винилбензилхлорида (ВБХ), выполняющих роль сшивающих мономеров (СМ). Синтез осуществляли посредством двухстадийного подхода, включающего формирование предварительно сшитой полимерной матрицы и её последующее гиперсшивание по реакции Фриделя-Крафтса. Общая схема синтеза ГСП приведена на рис. 4.

Показано, что ключевую роль в формировании высокопористой структуры ГСП играет стадия гиперсшивания по реакции Фриделя-Крафтса. Образование дополнительных метиленовых мостиков между ароматическими фрагментами обеспечивает формирование развитой пористой структуры и рост удельной поверхности полимеров.

Как отмечено для СП, достижение одновременно высокой удельной поверхности и значительной концентрации ИЦ является сложной задачей. Для

синтеза ГСП, характеризующихся более развитой поверхностью при сохранении достаточного содержания ионного компонента, осуществлялся последовательный подбор параметров синтеза предварительно сшитого предшественника, а именно: соотношения ионного мономера и сшивающих мономеров, концентрации инициатора и природы растворителя.

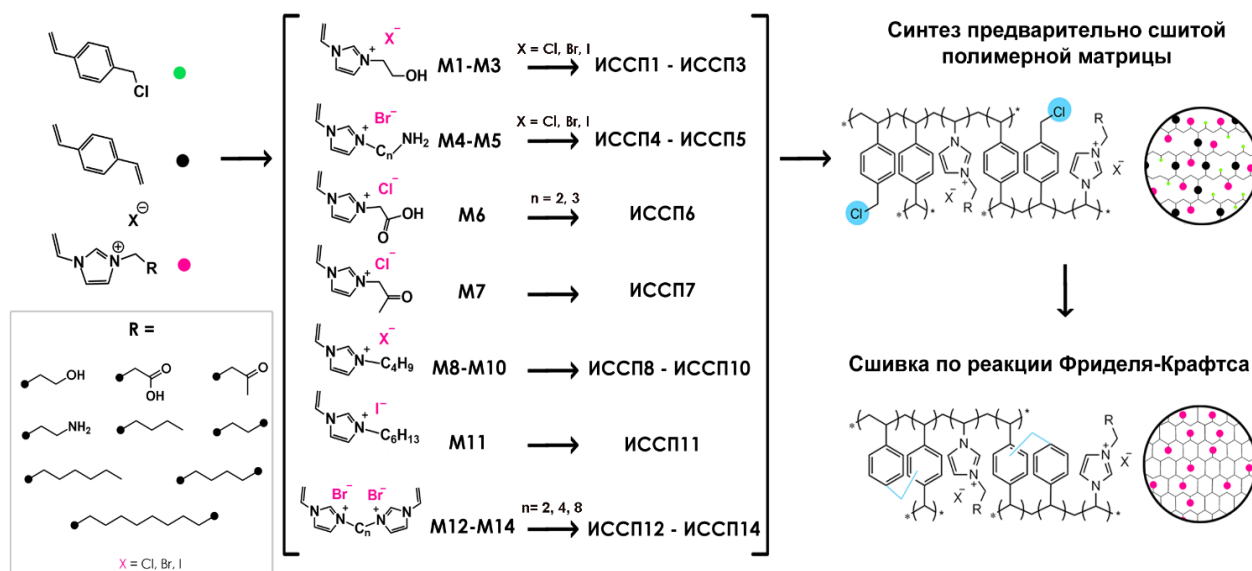


Рис. 4. Общая схема синтеза ионных гиперсшитых полимеров

Установлено, что соотношение ИМ и СМ (ДВБ и ВБХ) позволяет регулировать удельную поверхность и содержание ионных центров в ГСП. Соотношение ИМ:СМ варьировали в диапазоне 4,5–0,5 : 1–5 (мол.), состав СМ поддерживали постоянным (ВБХ:ДВБ = 2:1, мол.). Увеличение доли СМ способствует формированию полимеров с более развитой поверхностью, однако сопровождается снижением содержания ИЦ. Напротив, при высоком содержании ИМ наблюдается его неполное вовлечение в полимерную структуру и снижение выхода продукта (табл. 2). Оптимальным является состав ИМ:СМ = 2,5:3 (ИМ:ДВБ:ВБХ = 2,5:1:2), обеспечивающий сочетание развитой поверхности ($427 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ после гиперсшивания) и высокого содержания ИЦ (~40 мол%).

Содержание инициатора варьировали в диапазоне от 2 до 15 мас%. Показано, что как недостаток, так и избыток инициатора приводят к снижению удельной поверхности получаемых ГСП. Оптимальной является концентрация инициатора 5 мас%, обеспечивающая формирование полимеров с развитой поверхностью и высоким содержанием ИЦ.

Показано, что природа растворителя определяет выход продукта, содержание ИЦ и удельную поверхность получаемых предшественников ГСП. Оптимальной является смесь $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O} = 3/1$ (мас.), обеспечивающая высокое содержание ИЦ

(3,07 ммоль · г⁻¹, ~50 мол%), высокий выход продукта (75 %) и высокую площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}} = 48 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

Табл. 2. Характеристики ГСП при различном соотношении ионных и сшивающих мономеров

Соотношение ИМ:СМ (моль)		Выход, %	^б ИЦ, ммоль · г ⁻¹	^б ИЦ, мол%	^в $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² · г ⁻¹	
ИМ	^а СМ				до доп. сшивания	после доп. сшивания
4,5	1	3,8	–	–	–	–
3,5	2	35,9	2,8	49	9,1	47,5
2,5	3	47,7	2,4	40	20	427
1,5	4	71,6	1,9	29	10	247
0,5	5	80,7	2,0	32	7,9	379

^а СМ = ДВБ + ВБХ в соотношении ДВБ : ВБХ 2:1 (мол.).

^б Содержание ИЦ рассчитано по данным элементного анализа.

^в Площадь поверхности по методу ВЕТ.

Таким образом, в качестве оптимальных условий синтеза ГСП выбраны: 1) соотношение мономеров ИМ:ДВБ:ВБХ = 2,5:1:2 (мол.); 2) содержание инициатора 5 мас%; 3) смесь EtOH/H₂O = 3/1 (мас.) в качестве реакционной среды.

В этих условиях были получены 14 ионных ГСП. Полученные материалы представляют собой гиперсшитые полимерные сети с ковалентно закреплёнными ионными центрами и развитой системой пор. Состав и строение полученных ГСП подтверждены методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Установлено, что ГСП характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности (до ~1000 м² · г⁻¹) при пониженном, в сравнении с СП, содержании ИЦ 0,9–1,9 ммоль · г⁻¹ (13–35 мол%), достигающем ~3,1 ммоль · г⁻¹ (~38 мол%) для дикатионных систем (табл. 3). Высокие значения удельной площади поверхности достигаются благодаря стадии дополнительного сшивания полимерной сети по реакции Фриделя–Крафтса.

Табл. 3. Удельная поверхность и содержание ионных центров для ГСП

ГСП	^а $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² · г ⁻¹	^б ИЦ, ммоль · г ⁻¹	ИЦ, мол%	ГСП	^а $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² · г ⁻¹	^б ИЦ, ммоль · г ⁻¹	ИЦ, мол%
pDVHCl	86,1	1,93	27	pDVC ₄ Cl	744	1,38	19
pDVHBr	123	1,43	21	pDVC ₄ Br	1090	1,29	19
pDVHI	85,4	1,95	35	pDVC ₄ I	1072	1,15	18
pDVCCl	343	1,61	23	pDVC ₆ I	377	0,857	13
pDVOCl	464	1,52	22	pDVC ₂ dVBr	338	3,38	38
pDVAC ₂ Br	99,2	1,62	25	pDC ₄ dVBr	436	3,23	38
pDVAC ₃ Br	258	1,52	23	pDVC ₈ dVBr	271	2,95	37

^а Площадь поверхности по методу ВЕТ

^б Количество ИЦ, рассчитанное из содержания N [мас%] ЭА

По данным ТГА термоокислительная деструкция всех полученных ГСП начинается при температурах выше 230 °С и протекает в несколько стадий, связанных с последовательным разрушением ионных фрагментов и гиперсшитой полимерной

сети. Более плавный характер деструкции по сравнению со СП свидетельствует о повышенной устойчивости гиперсшитого полимерного каркаса. Полученные значения термической стабильности достаточны для их применения в процессах каталитической конверсии CO_2 .

Установлено, что ГСП характеризуются более высокими значениями удельной площади поверхности (до $\sim 1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) по сравнению с СП, при несколько меньшей концентрации ионных центров (до $3,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, до 40 мол%). Данные низкотемпературной адсорбции азота свидетельствуют о формировании преимущественно микропористых систем с развитой поверхностью.

Показано, что использование стадии дополнительного сшивания позволяет существенно увеличить площадь поверхности полимеров при сохранении умеренного содержания ионных центров. Таким образом, получены два класса ионных полимеров: СП, характеризующиеся высоким содержанием ИЦ (~ 60 мол%) и умеренными значениями площади поверхности (до $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), и ГСП, обладающих умеренным содержанием ИЦ (до $3,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, до 40 мол%) и высокими значениями удельной поверхности (до $1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

4. Адсорбция CO_2 ионными полимерами.

Раздел 3.4 посвящен исследованию адсорбции CO_2 синтезированными ионными полимерами. Сорбционная способность ионных полимеров определяется морфологией поверхности, химической природой ионных центров и их количественным содержанием. Для всех полученных ионных СП и ГСП получены значения сорбционной ёмкости CO_2 , данные представлены в табл. 4.

Табл. 4. Сорбционная ёмкость Q_{CO_2} для СП и ГСП

СП	$Q_{\text{CO}_2},$ $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	СП	$Q_{\text{CO}_2},$ $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	ГСП	$Q_{\text{CO}_2},$ $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	ГСП	$Q_{\text{CO}_2},$ $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$
pDHCl	1,12	pDC ₄ Cl	0,544	pDVHCl	2,12	pDVC ₄ Cl	1,36
pDHBr	0,997	pDC ₄ Br	0,117	pDVHBr	1,73	pDVC ₄ Br	2,63
pDHI	2,00	pDC ₄ I	0,962	pDVHI	1,81	pDVC ₄ I	3,15
pDCCl	1,11	pDC ₆ I	3,13	pDVCCl	2,58	pDVC ₆ I	3,79
pDOCl	2,53	pDC ₂ dVBr	1,96	pDVOCl	1,45	pDVC ₂ dVBr	0,921
pDAC ₂ Br	2,38	pDC ₄ dVBr	0,623	pDVAC ₂ Br	0,998	pDVC ₄ dVBr	1,18
pDAC ₃ Br	3,96	pDC ₈ dVBr	0,716	pDVAC ₃ Br	0,930	pDVC ₈ dVBr	1,10

Оценка влияния функционального заместителя в ИЦ была рассмотрена для ионных СП, обладающих близкими значениями удельной поверхности. Установлено, что наличие полярных функциональных групп (например, $-\text{OH}$ в pDHCl/Br/I) способствует увеличению сорбционной ёмкости по сравнению с неполярными алкильными заместителями ($-\text{C}_4\text{H}_9$ в pDC₄Cl/Br/I), что связано с дополнительным взаимодействием молекул CO_2 с функциональными группами полимера.

Сравнение значений сорбционной ёмкости CO_2 для СП и ГСП позволило оценить вклад удельной поверхности и химической природы ИЦ в процесс адсорбции. Для систем с гидроксильными группами увеличение удельной поверхности при переходе от СП к ГСП не сопровождается существенным ростом сорбционной ёмкости CO_2 , что указывает на значительный вклад специфических взаимодействий CO_2 с гидроксильными группами (рис. 5а). Напротив, для полимеров с алкильными заместителями (рис. 5б) переход к ГСП приводит к заметному увеличению сорбционной ёмкости, что указывает на определяющее значение удельной поверхности и объёма пор в процессах адсорбции CO_2 .

Таким образом, наряду с типом и содержанием ИЦ в полимерах, существенный вклад в их сорбционные свойства вносят удельная поверхность и объём пор, способствующие более эффективному транспорту молекул CO_2 в поровом пространстве.

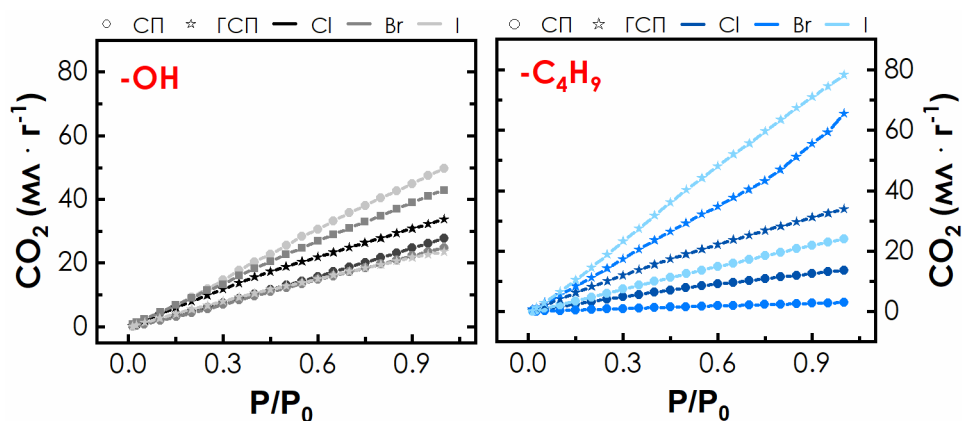


Рис. 5. Изотермы адсорбции CO_2 при 30 °С для СП и ГСП

5. Сравнительное исследование каталитической активности мономеров и полимеров в конверсии CO_2 в циклические карбонаты.

Раздел 3.5 посвящён сравнительному исследованию каталитической активности ионных мономеров и полимеров в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам с образованием циклических карбонатов. Катализаторы оценивались по параметрам: конверсия исходного реагента, селективность получения целевого продукта и эффективности катализатора, количественно отражённой TOF (turn-over number).

Расчёт TOF производили по формуле:

$$TOF = \frac{\text{моль (продукта)}}{\text{моль (ИЦ)} \cdot \text{время реакции}}$$

Сначала в качестве катализаторов были протестированы ионные мономеры (2 мол% ИМ, 90 °С, $p(\text{CO}_2)$ 1 МПа, 2 ч), что позволило установить базовые закономерности влияния природы ИЦ на выход и селективность циклических

карбонатов. Наиболее высокие значения конверсии и TOF (23–29 ч⁻¹) достигаются для мономеров, содержащих функциональные группы, способные к донорно-акцепторным взаимодействиям (–ОН, –NH₂), что указывает на реализацию кооперативного механизма активации эпоксида. Установлено, что эффективность катализаторов с одноимённым катионом возрастает с повышением нуклеофильности аниона в ряду Cl⁻ < Br⁻ < I⁻.

Далее в качестве катализаторов были протестированы ионные полимеры. При этом предполагалось, что каталитическая активность полимеров определяется ионными фрагментами, ковалентно закреплёнными в полимерной структуре, а основные закономерности, установленные для ИМ, будут сохраняться и для соответствующих полимерных материалов. Предварительно был произведен подбор условий каталитической реакции: содержание катализатора (СП и ГСП), температура, давление CO₂ и время реакции. Установлено, что использование 3 мас.% катализатора, 110 °С, *p*(CO₂) 1 МПа и времени реакции 3 ч обеспечивает достижение высоких значений конверсии и селективности при сохранении приемлемой продолжительности процесса. Результаты каталитических реакций для СП и ГСП в табл. 5.

Показано, что каталитические свойства полимеров определяются как природой ионного центра, так и классом полимера. Для большинства исследованных соединений переход от СП к ГСП сопровождается увеличением TOF, что свидетельствует о влиянии морфологии поверхности на эффективность каталитического процесса.

Табл. 5. Данные каталитических реакций конверсии CO₂ для СП и ГСП

№	Конв., %	TOF, ч ⁻¹	№	Конв., %	TOF, ч ⁻¹	№	Конв., %	TOF, ч ⁻¹
СП								
pDHCl	67,5	20	pDC ₄ Cl	88,5	35	pDAC ₂ Br	85,2	51
pDHBr	79,9	29	pDC ₄ Br	90,8	46	pDAC ₃ Br	95,0	53
pDHI	81,6	32	pDC ₄ I	91,3	49	pDC ₂ dVBr	80,2	25
pDCCl	50,5	20	pDC ₆ I	90,3	78	pDC ₄ dVBr	88,8	27
pDOCl	73,6	23				pDC ₈ dVBr	90,6	31
ГСП								
pDVHCl	51,3	37	pDVC ₄ Cl	88,7	75	pDVAC ₂ Br	94,9	61
pDVHBr	66,1	55	pDVC ₄ Br	95,2	84	pDVAC ₃ Br	59,9	53
pDVHI	92,1	60	pDVC ₄ I	93,2	97	pDVC ₂ dVBr	71,0	21
pDVCCl	29,0	25	pDVC ₆ I	101	90,3	pDVC ₄ dVBr	74,5	28
pDVOCl	35,5	27				pDVC ₈ dVBr	85,8	34

Показано, что с увеличением содержания ИЦ удельная каталитическая активность (TOF), рассчитанная на один ионный центр, снижается. Более высокие значения TOF для ГСП по сравнению со СП обусловлены как меньшей

концентрацией ИЦ в расчёте на единицу массы полимера, так и, вероятно, влиянием удельной поверхности и объёма пор на эффективность каталитического процесса.

Во всех сериях ГСП демонстрируют более высокие значения TOF по сравнению с СП – различие составляет 20–40 % (рис. 6). При этом для обоих классов полимеров сохраняется единый характер влияния противоиона на каталитическую активность ($Cl < Br < I$), что свидетельствует о сохранении определяющей роли ИЦ в каталитическом процессе. Более высокие значения TOF для ГСП связаны с меньшим содержанием ИЦ в расчёте на единицу массы полимера, а также с влиянием характеристик поверхности – площади и характера пор – на эффективность каталитического процесса.

Показано, что зависимость каталитической активности от концентрации ИЦ носит нелинейный характер: увеличение содержания ИЦ не приводит к пропорциональному росту активности, что согласуется с результатами адсорбционных исследований. Это свидетельствует о том, что эффективность каталитического процесса определяется не только количеством ИЦ, но и особенностями их пространственного распределения в полимере, зависящими от удельной площади поверхности и характера пор.

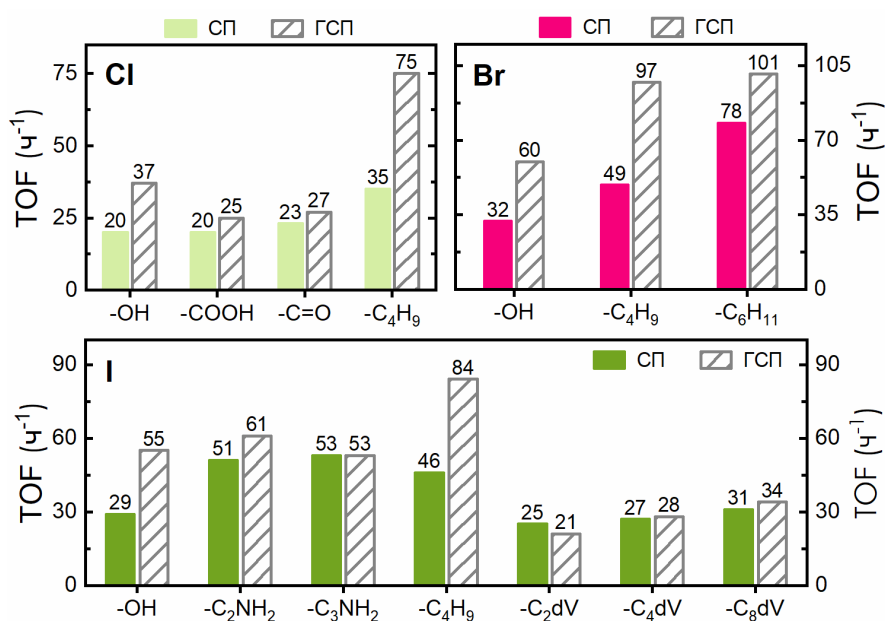


Рис. 6. Удельная каталитическая активность (TOF) для шитых полимеров (СП) и гипершитых полимеров (ГСП)

Дополнительно была оценена практическая применимость разработанных катализаторов. Показано, что полученные полимерные материалы сохраняют высокую активность при многократном использовании и демонстрируют эффективность в реакции с различными эпоксидами.

Таким образом, показано, что эффективность каталитического процесса определяется не столько содержанием ИЦ, но и особенностями их распределения в

полимере. Установлено, что СП, обладая высоким содержанием ИЦ, демонстрируют более низкие значения TOF, тогда как для ГСП характерна более высокая каталитическая активность при меньшем содержании ИЦ. Наблюдаемые закономерности могут быть связаны с влиянием удельной поверхности и объёма пор на эффективность взаимодействия реагентов с ионными центрами. Это подтверждает возможность целенаправленного регулирования каталитических свойств путем изменения концентрации ИЦ и параметров пористой поверхности полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены ионные мономеры на основе 1-винилимидазолия с функциональными заместителями различной природы и различными противоионами, а также два класса ионных полимеров на их основе с различной архитектурой полимерного каркаса – ионные сшитые полимеры (СП) и ионные гиперсшитые полимеры (ГСП), отличающиеся содержанием ионных центров и величиной площади поверхности.

2. Установлено, что параметры синтеза (соотношение мономеров, природа и состав растворителя, концентрация инициатора), а также способ формирования полимерной матрицы (одностадийная радикальная сополимеризация или двухстадийный синтез с дополнительным сшиванием по реакции Фриделя–Крафтса) определяют морфологию поверхности пористых ионных полимеров. Показано, что изменение условий синтеза позволяет регулировать удельную площадь поверхности, объём и распределение пор по размерам, что определяет доступность ионных активных центров для молекул CO₂.

3. Показано, что СП характеризуются высоким содержанием ионных центров при ограниченной площади поверхности (до 100 м² · г⁻¹), тогда как ГСП обладают значительно более развитой системой микропор и большой площадью поверхности (100–1000 м² · г⁻¹) при меньшем содержании ионных центров. Различия в морфологии поверхности полимеров определяют доступность ионных центров и особенности взаимодействия полимеров с углекислым газом.

4. Установлено, что сорбционная ёмкость ионных полимеров определяется совокупным влиянием химической природы ионных центров и морфологией поверхности полимеров. Для количественной оценки эффективности функционирования активных центров предложен параметр $\theta = \frac{Q_{CO_2}}{C_{им}}$, позволяющий оценивать степень их участия в процессе адсорбции CO₂.

5. Установлено влияние химической природы функциональных заместителей и противоионов на каталитические свойства ионных мономеров в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпихлоргидрину с образованием

хлорпропиленкарбоната. Показано, что электронные и стерические характеристики заместителей, а также поляризуемость анионов определяют эффективность активации эпоксида и кинетические параметры процесса.

6. Показана взаимосвязь между морфологией поверхности ионных полимеров, содержанием ионных центров и их каталитической активностью в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам. Максимальная каталитическая активность ($\text{TOF} = 101$) достигается при оптимальном сочетании развитой микропористой поверхности ($380\text{--}1090 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и достаточным содержанием ионных центров

($0,86\text{--}1,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$), что связано с повышением доступности активных центров и снижением диффузионных ограничений в сверхсшитой полимерной матрице.

7. На основе полученных закономерностей продемонстрирована возможность конструирования ионных полимерных материалов с регулируемым соотношением «пористость – плотность активных центров», что позволяет управлять их адсорбционными и каталитическими свойствами и использовать их в процессах фиксации и каталитической конверсии CO_2 .

Полученные результаты подтверждают **перспективность** использования ионных гиперсшитых полимеров как multifunctional материалов для процессов сорбции и каталитической конверсии диоксида углерода.

Список опубликованных автором работ по теме диссертации

а) в рецензируемых изданиях:

1. Golovacheva A.A. Optimization of CO_2 Cycloaddition to Epoxides Using Vinylimidazole-Based Ionic Compounds: Influence of Reaction Parameters on Catalytic Performance / Golovacheva A.A., Golovkina A.I., Otvagina K.V., Markin Z.A., Smirnova D.N., Medov V.A., Atlaskin A.A., Petukhov A.N., Vorotyntsev A.V., Kazarina O.V. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2025. – Vol. 64. – № 24. – P. 11695–11707 (**Scopus, Web of Science**).

2. Golovacheva A.A. Multisite-Active Site Ionic Monomers for Catalytic CO_2 Conversion: Synthesis and Comprehensive Characterization of Basic Units for Further Rational Design of Functional Materials / Golovacheva A.A., Markin Z.A., Golovkina A.I., Markov A.N., Grishin I.V., Otvagina K.V., Zharkova A.A., Abufanar I.S.M., Vorobyov I.I., Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Kazarina O.V. // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2025. – С. 1–19 (**Scopus, Web of Science**).

3. Golovacheva A.A. Synthesis and Tunable Network Architecture of Poly(Ionic Liquid)s Enabling Enhanced CO₂ Uptake and Catalytic Conversion / Golovacheva A.A., Golovkina A.I., Zharkova A.A., Markin Z.A., Otvagina K.V., Markov A.N., Panchenkov V.A., Barysheva A.V., Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V., Kazarina O.V. // *Reactive and Functional Polymers*. – 2026. – С. 106773. (**Scopus, Web of Science**).

4. Головачева А.А. Ионные пористые полимеры на основе винилимидазола: синтез, характеристика и применение в конверсии CO₂ / Головачева А.А., Казарина О.В., Головкина А.И., Маркин З.А. // *Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки*. – 2025. – С. 29–32. (**РИНЦ**).

б) тезисы в сборниках всероссийских и международных конференций:

1. Головачева А.А. Каталитическое превращение диоксида углерода в циклические карбонаты в мягких условиях // *Современные тенденции развития функциональных материалов: материалы Международной молодежной научной конференции*. – Сочи, 2022. – С. 21.

2. Головачева А.А. Разработка высокопористых ионных полимеров для конверсии диоксида углерода в ценные органические продукты / Головачева А.А., Казарина О.В., Марков А.Н., Маркин З.А. // *Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов: материалы VII Всероссийской научной конференции*. – Суздаль, 2023. – С. 105–106.

3. Головачева А.А., Казарина О.В. Модификация полимерной структуры для повышения каталитической активности в реакциях конверсии CO₂ // *Современные проблемы науки о полимерах: материалы Всероссийской конференции с международным участием*. – Санкт-Петербург, 2023. – С. 92.

4. Головачева А.А., Казарина О.В. Разработка технологии каталитической конверсии диоксида углерода в ценные органические продукты // *Современные тенденции развития функциональных материалов: материалы Международной молодежной научной конференции*. – Сочи, 2023. – С. 23.

5. Головачева А.А. Разработка уникальных соединений для конверсии диоксида углерода в ценные органические соединения // *Наука будущего: материалы V Международной научной конференции и VIII Всероссийского молодежного научного форума*. – Орел, 2023 г. – С. 383.

6. Головачева А.А., Казарина О.В., Головкина А.И. Модифицированные солями имидазолия пористые сверхсшитые полимеры для улавливания и преобразования CO₂ // *Полимеры – 2024: материалы девятой всероссийской Каргинской конференции*. – Москва, 2024. – С. 313.

7. Головачева А.А. Разработка многофункциональных микропористых ионных полимеров для каталитической конверсии CO₂ в циклические карбонаты / Головачева

А.А., Казарина О.В., Марков А.Н., Головкина А.И., Маркин З.А. // Новые полимерные композиционные материалы «Микитаевские чтения»: материалы XX международной научно-практической конференции. – п. Эльбрус, 2024. – С. 93.

8. Головачева А.А. Разработка мультифункциональных микропористых ионных полимеров для адсорбции и каталитической конверсии CO₂ в циклические карбонаты / Головачева А.А., Казарина О.В., Марков А.Н., Маркин З.А. // Материалы XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Сириус, 2024. – Т. 1. – С. 368.

9. Головачева А.А., Казарина О.В., Головкина А.И., Маркин З.А. Многофункциональные микропористые ионные полимеры на основе 1-винилимидазола: синтез и применение // Полимеры и композиты на их основе. Прикладные и экологические решения: материалы Всероссийской конференции. – Казань, 2025. – С. 89.

10. Головачева А.А. Пористые ионные полимеры на основе винилимидазола: синтез и применение / Головачева А.А., Маркин З.А., Головкина А.И., Марков А.Н., Казарина О.В. // Новые полимерные композиционные материалы «Микитаевские чтения»: материалы XXI международной научно-практической конференции. – п. Эльбрус, 2025. – С. 93.

Список сокращений

- ВЕТ – метод Брунауэра, Эммета и Теллера для описания полимолекулярной адсорбции азота
- ТОФ – число молекул продукта, образовавшихся на одном активном центре за единицу времени
- ВБХ – винилбензилхлорид
- ГСП – гиперсшитый полимер
- ДВБ – дивинилбензол
- ДТА – дифференциальный термический анализ
- ИК – инфракрасная спектроскопия
- ИМ – ионный мономер
- ИЦ – ионный центр
- СМ – сшивающий мономер
- СП – сшитый полимер
- ТГА – термогравиметрический анализ