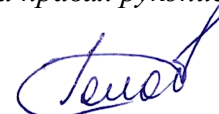


**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»**

На правах рукописи



Головачева Анна Андреевна

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

Специальность 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Казарина Ольга Викторовна

Нижегород – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Общая характеристика работы.....	4
1. Литературный обзор	10
1.1. Классификация ионных полимеров.....	10
1.1.1. Классификация полимеризованных ионных жидкостей по архитектуре макромолекулы	14
1.2. Синтез ионных полимеров.....	16
1.2.1. Общие подходы синтеза	16
1.2.2. One-step синтез: Радикальная гомополимеризация	17
1.2.3. Одностадийный (one-step) синтез: Радикальная сополимеризация.....	21
1.2.4. One-step синтез: Реакция кватернизации	24
1.2.5. One-step синтез: Реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу.....	26
1.2.6. Post-синтез пористых ионных полимеров на основе ионных жидкостей	30
1.3. Потенциальное применение пористых ионных полимеров	32
1.3.1. Улавливание CO ₂	32
1.3.2. Ионные полимеры как катализаторы конверсии CO ₂	35
1.4. Выводы по главе	38
2. Экспериментальная часть	41
2.1. Исходные вещества	41
2.2. Методы исследования	41
2.3. Синтез мономеров и полимеров	44
2.3.1. Синтез мономеров	44
2.4. Синтез ионных сшитых полимеров – СП.....	51
2.4.1. Варьирование параметров для синтеза сополимеров ИМ-ДВБ.....	52
2.4.2. Ряд ионных сшитых полимеров (СП)	53
2.5. Синтез ионных гиперсшитых полимеров – ГСП	58
2.5.1. Подбор параметров синтеза ионных гиперсшитых полимеров	58
2.5.2. Сшивка по реакции ароматического замещения (Фриделя-Крафтса)	60
2.5.3. Получение ГСП.....	62
2.6. Расчеты параметров каталитических реакций	69
3. Обсуждение результатов.....	71
3.1. Синтез и характеристика ионных мономеров	71

3.1.1. Обоснование выбора ионных мономеров	71
3.1.2. Характеризация ионных мономеров	73
3.1.3. Термические свойства ионных мономеров	78
3.2. Синтез и характеризация ионных сшитых полимеров (СП)	80
3.2.1. Синтез СП. Влияние условий полимеризации на морфологию СП	80
3.2.2. Синтез СП и подтверждение структуры	86
3.2.3. Структурные характеристики.....	87
3.2.4. Термические свойства СП	91
3.3. Синтез и характеризация ионных гиперсшитых полимеров (ГСП).....	94
3.3.1. Подбор параметров синтеза ГСП.....	95
3.3.2. Синтез ГСП и подтверждение структуры.....	101
3.3.3. Структурные характеристики.....	102
3.3.4. Термические свойства ГСП	107
3.4. Адсорбция CO ₂ ионными полимерами.....	109
3.5. Сравнительное исследование каталитической активности мономеров и полимеров в конверсии CO ₂ в циклические карбонаты.....	113
3.5.1. Каталитическая активность ионных мономеров	113
3.5.2. Каталитическая активность СП.....	122
3.5.3. Каталитическая активность ГСП	131
3.5.4. Сравнение каталитических свойств СП и ГСП	134
Заключение	141
Список сокращений и условных обозначений	143
Список литературы.....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ А	163
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	175
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	182

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-винилимидазола.
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. Характеризация 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.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлено влияние параметров синтеза и способа формирования полимерной матрицы на надмолекулярную организацию, удельную поверхность, пористую структуру и доступность ионных центров. Показано, что адсорбционные и каталитические свойства ионных полимеров определяются совокупным влиянием химической природы ионных центров и структурных характеристик полимерной матрицы. Установлены различия в характере адсорбции CO₂ для СП и ГСП, связанные со степенью развитости микропористой структуры и доступностью активных центров. Установлена взаимосвязь между плотностью ионных центров, параметрами пористой структуры и эффективностью их использования в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам. Показан нелинейный характер зависимости «концентрация активных центров – эффективность», обусловленный ограничениями массопереноса и структурной организацией материала. Полученные материалы могут быть использованы в качестве сорбентов и гетерогенных катализаторов для процессов улавливания и химической конверсии CO₂.

Методология и методы исследования. В работе использованы следующие методы исследования: ЯМР-спектроскопия (на ядрах ¹H, ¹³C), ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ с ДТА-детектором, элементный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, газовая хроматография, просвечивающая электронная микроскопия, определение адсорбционных свойств полимеров в испытаниях сорбции CO₂, каталитические испытания в конверсии CO₂ и эпоксидов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Получение и полная характеристика ионных мономеров на основе 1-винилимидазолия с функциональными группами различной природы, на основе которых синтезированы два класса ионных сополимеров различной морфологии – ионные шитые полимеры (СП) и ионные гипершитые полимеры (ГСП), отличающиеся соотношением плотности ионных центров и величиной площади поверхности.

2. Влияние параметров синтеза и способа формирования полимерной матрицы на надмолекулярную организацию ионных полимеров, параметры их пористой структуры и доступность ионных активных центров.

3. Взаимосвязь химической природы функциональных заместителей и противоионов с каталитическими характеристиками ионных мономеров и полимеров в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпихлоргидрину.

4. Связь между морфологией поверхности (плотностью ионных центров, удельной поверхностью, объёмом пор и распределением пор по размерам) и природой активных центров определяет каталитическую активность полимеров в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам.

5. Возможность целенаправленного управления адсорбционными и каталитическими свойствами ионных полимеров путем варьирования их химического состава и морфологии поверхности.

Личный вклад автора. Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории инженерной химии НИИ Химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». 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.

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). Результаты согласуются между собой и с литературными данными.

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, а также Труды Кольского научного центра РАН. *Серия: Технические науки* (K4 белый список), индексируемый в РИНЦ.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из списка условных обозначений и сокращений, введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста и включает в себя 65 рисунков, 18 таблиц и приложений А, Б, В. Список литературы включает 227 наименований.

Благодарности. Автор выражает благодарность соавторам публикаций за помощь в получении научных результатов. 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).

1. Литературный обзор

1.1. Классификация ионных полимеров

В химии полимеров в последние годы всё больше внимания уделяется материалам, содержащим ионные группы, поскольку именно они во многом определяют их физико-химические свойства – сорбционную способность, каталитическую активность и ионную проводимость. К таким материалам относятся полиэлектролиты, иономеры и полимеризованные ионные жидкости (ПИЖ). Несмотря на общую природу, связанную с наличием заряженных ионных центров, эти системы существенно различаются по способу формирования заряда, его распределению в полимерной матрице и особенностям морфологии. Поэтому для корректного рассмотрения ПИЖ и обоснования их положения в системе ионных полимеров необходимо сопоставить их с полиэлектролитами и иономерами, выделив как общие черты, так и принципиальные различия.

Наибольшее развитие в последние годы получили полимеризованные ионные жидкости (ПИЖ), представляющие собой полимерные аналоги ионных жидкостей, в которых ионные группы являются структурной частью основной цепи или боковых фрагментов. В российской химической классификации полимерных материалов ПИЖ корректно отнести к классу ионных полимеров, то есть полимеров, содержащих ковалентно встроенные ионные группы. По своим свойствам ПИЖ занимают промежуточное положение между полиэлектролитами и иономерами: с полиэлектролитами их объединяет высокая плотность фиксированных зарядов и характерная ион-дипольная и электростатическая природа взаимодействий, тогда как с иономерами сближает сам факт ковалентного закрепления ионных групп в структуре полимера, однако морфология этих двух классов существенно различается.

ПИЖ заняли особое место среди современных ионных материалов благодаря сочетанию уникальных свойств ионных жидкостей и полимерных материалов. Индивидуальные особенности ионных жидкостей заключаются в высокой полярности, термической и химической устойчивости, выраженной способности к растворению, а также широким возможностям регулирования кислотно-основных и координационных характеристик. В то время, как преимущества полимерных материалов заключаются в механической прочности, стабильности формы, возможности многократной регенерации и удобство обращения в реакторных системах. Введение ионных центров в состав полимерной цепи позволяет одновременно сохранять характерные для ионных жидкостей свойства и нивелировать их ключевые недостатки — высокую вязкость, склонность к

вымыванию из реакционных сред и сложности, связанные с фазовым разделением после завершения процесса.

В классических иономерах ионные группы составляют лишь 10–15% мономерных звеньев, которые склонны группироваться в отдельных зонах, что приводит к характерной иономерной сегрегации и термопластичному поведению. Концентрация ионных центров в ПИЖ варьируется в зависимости от типа полимеризации: ~100% при гомополимеризации ионного мономера и менее, при сополимеризации ионного и нейтрально заряженного мономеров. Это препятствует формированию отдельных группировок: заряд распределён равномерно вдоль цепи или внутри сетки, и морфология ПИЖ не соответствует иономерной кластеризации. При этом ПИЖ принципиально отличаются от классических полиэлектролитов: их заряды не возникают в результате кислотно-основной диссоциации, а заранее «встроены» в мономер и сохраняются независимо от pH среды. Такое происхождение заряда позволяет классифицировать ПИЖ как недиссоциирующие полиэлектролиты (non-dissociating polyelectrolytes) или как ионные полимеры с экстремально высокой степенью ионизации.

Основные общие и отличительные черты ПИЖ, полиэлектролитов и иономеров приведены в табл. 1, что позволяет корректно позиционировать ПИЖ в системе химической классификации ионных полимеров.

Табл. 1. Сравнение полиэлектролитов, иономеров и ПИЖ

Критерий	Полиэлектролиты	Иономеры	ПИЖ
Структура	линейные/ разветвленные с диссоциирующими группами	сополимеры: ≤15% ионных звеньев + неионная матрица	ковалентно связанные мономерные ионных жидкостей или их сополимеры
Источник заряда	кислотно-основная диссоциация	ковалентно встроенные ионные группы	
Тип ионных групп	$-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{NR}_3^+$ (после диссоциации)	карбоксилаты, сульфонаты и др.	катионы: четвертичные соли аммония. Анионы: галогены, BF_4^- , PF_6^- и др.
Степень ионизации	зависит от pH; 10–100 %	Низкая (1–15 %)	зависит от наличия сополимеров
Зависимость свойств от pH	сильная	слабая	отсутствует
Ионная сегрегация	иногда (в растворах)	выраженная, характерная особенность	отсутствует, ионные группы распределены равномерно
Ионная проводимость	средняя-высокая; зависит от степени диссоциации	обычно низкая- средняя	высокая благодаря подвижным анионам/катионам

Кроме того, полимеризованные ионные жидкости обладают широким разнообразием структур и потенциалом для проявления специфических функций, таких как транспорт целевых ионов, полярная среда и механическая прочность, что соответствует их полимерной структуре. Благодаря сочетанию свойств ионных жидкостей (высокая полярность, химическая устойчивость, способность к активации CO₂) и преимуществ полимерных материалов (механическая прочность, возможность регенерации и лёгкое обращение в реакторных системах), ПИЖ заняли особое место среди современных ионных материалов.

Основная классификация ПИЖ основана на типе иона, ковалентно связанного с полимерной цепью [2]. Ионные сополимеры можно классифицировать по расположению ионного фрагмента: в основной полимерной цепи или в боковой части (рис. 1, I.a-б). Также, ПИЖ могут иметь как положительно (рис. 1, II.a), так и отрицательно заряженные (рис. 1, II.б) свободные ионы, в то время, как цвиттерионные ПИЖ (рис. 1, II.в) не имеют свободных ионов, но содержат формальные заряды обоих типов в разных частях составного повторяющегося звена.

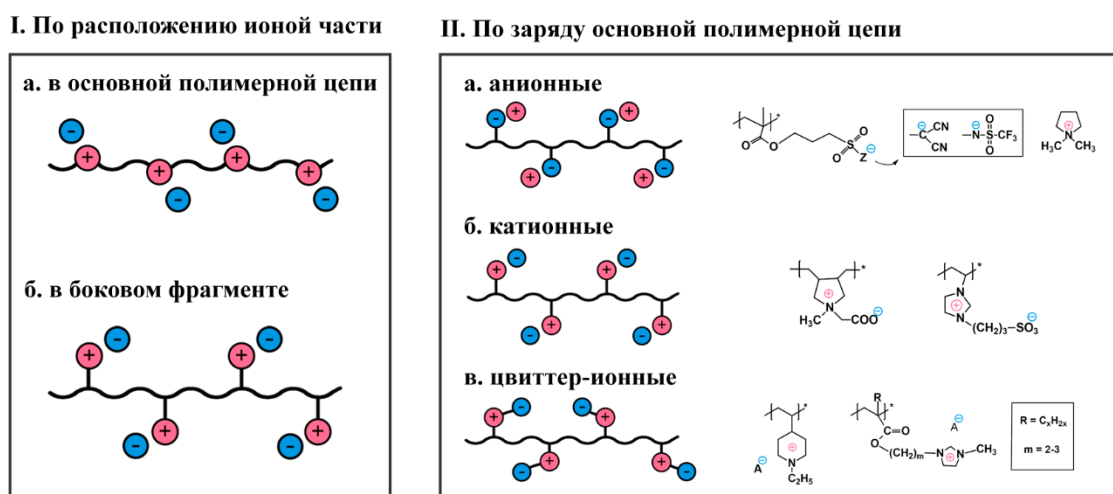
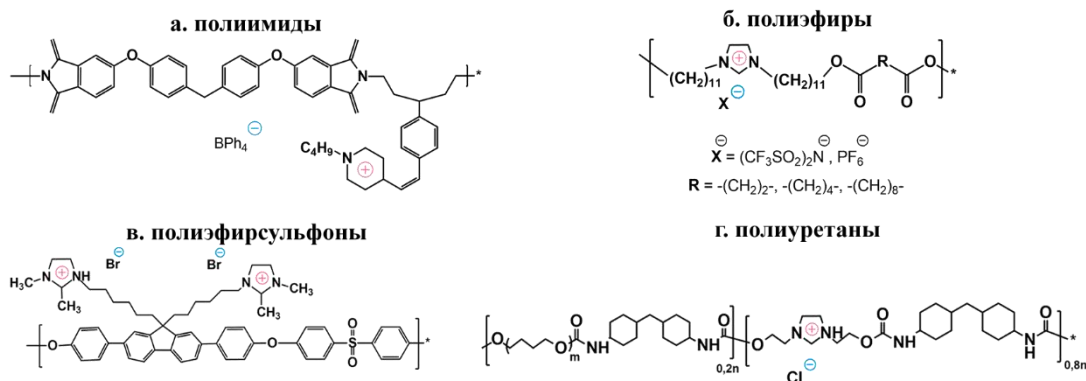


Рис. 1. Классификация ПИЖ: I. по расположению ионной части, II. по заряду основной цепи

По типу основной цепи ПИЖ можно разделить на поликонденсационные и полимеризационные соединения. Представители поликонденсационных ПИЖ являются гетероцепными полимерами, содержащие в своей структуре фрагменты ИЖ: полиимиды (рис. 2, I.a) [3], полиэфиры (рис. 2, I.б) [4], полиэфирсульфоны (рис. 2, I.в) [5], полиуретаны (рис. 2, I.в) [6] и др. [7–12]. Полимеризационные ПИЖ получают путем полимеризации различных ионных мономеров: виниловых (рис. 2, II.a) [13,14], акриловые (рис. 2, II.б) [15], метакриловые (рис. 2, II.в) [16]. Также, гетероцепные ПИЖ получают путем метатезисной полимеризации, например, на основе полидиаллилдиметиламмония (рис. 2, II.г) [17].

I. Поликонденсационные ПИЖ



II. Полимеризационные ПИЖ

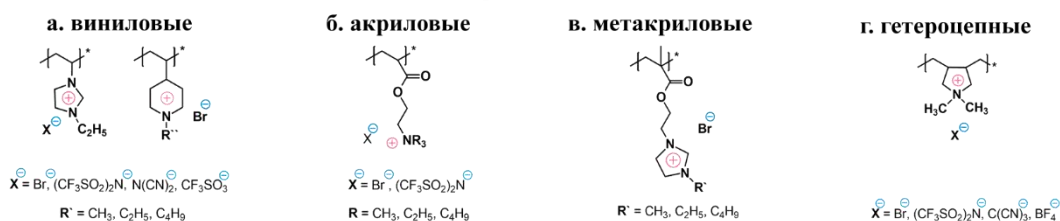


Рис. 2. Примеры полимеризационных и поликонденсационных ПИЖ

Кроме того, полимерная матрица предоставляет дополнительные средства молекулярного дизайна: посредством выбора мономера, степени сшивки, архитектуры сети и природы контр-иона можно целенаправленно регулировать плотность и доступность активных центров, пористость, гидрофильность и диффузионные характеристики материала. Такое сочетание параметров делает ПИЖ особенно привлекательными для задач сорбции и каталитической конверсии CO_2 , где необходимы одновременно высокая аффинность к субстрату, устойчивость к агрессивным средам, а также возможность многократного использования без потери активности. В результате ПИЖ представляют собой класс материалов, который объединяет в себе функциональность ионных жидкостей и эксплуатационную надёжность полимеров, формируя основу для создания новых высокоэффективных сорбентов, каталитических систем и мембранных материалов для процессов улавливания и преобразования углекислого газа.

В данной работе объектами исследования были выбраны полимеризационные ПИЖ, поскольку именно этот класс материалов позволяет наиболее точно контролировать молекулярную архитектуру ионного полимера за счёт направленного выбора мономеров, сомономеров и степени сшивки. Полимеризационные ПИЖ синтезируются путём радикальной гомо- или сополимеризации винильных и стирольных мономеров ионных жидкостей, что обеспечивает возможность варьирования плотности ионных центров, их пространственного распределения, пористости и морфологии без изменения химической природы ионного фрагмента. Такая конструктивная независимость ионной группы от

каркаса полимера делает полимеризационные ПИЖ удобной платформой для целенаправленного молекулярного дизайна сорбентов и катализаторов.

1.1.1. Классификация полимеризованных ионных жидкостей по архитектуре макромолекулы

Современные исследования показывают, что структура ПИЖ определяется не только природой ионного центра, но и архитектурой макромолекулы — линейной, сетчатой или сополимерной. Такая классификация выступает ключевым инструментом для прогнозирования свойств материала, включая ионную проводимость, сорбционную ёмкость и каталитическую активность (рис. 3). ПИЖ, полученные путем полимеризации винил-содержащих функциональных групп представляют собой соединения, содержащие ковалентно встроенные ионные фрагменты в основной цепи и боковых группах, формируемые либо прямой полимеризацией мономеров ионных жидкостей (МИЖ), либо постмодификацией полимерного каркаса.

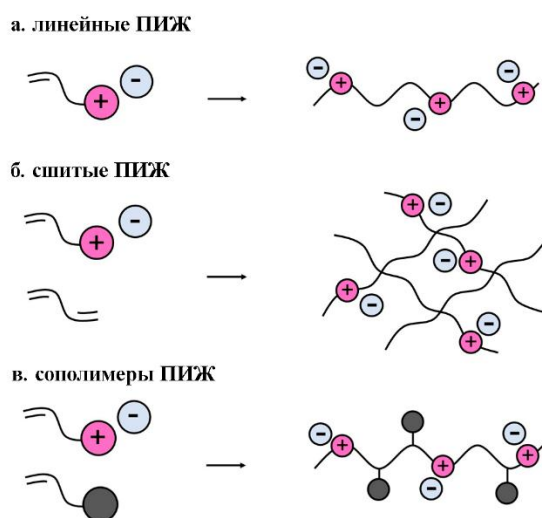


Рис. 3. Классификация ПИЖ по архитектуре макромолекулы

Линейные ПИЖ, получаемые радикальной гомополимеризацией винильных или аллилпроизводных ионных жидкостей, характеризуются однородным распределением функциональных и высокой плотностью зарядов [18,19]. Благодаря этому они демонстрируют значительную ионную подвижность и химическую устойчивость, что делает их привлекательными для мембранных и сорбционных применений. Недостатками данного типа полимера является малая пористость и недостаточная развитость поверхности ($<50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), что уменьшает доступность функциональных ионных фрагментов.

Сшитые ПИЖ формируются при введении в систему сшивающих агентов – соединений, в структуре которых 2 и более функциональных полимеризующихся групп, например, таких как дивинилбензол (ДВБ), этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), триметилпропантриакрилат (ТМПТА) и др. Сополимеризация МИЖ с жесткими линкерами позволяет создать трехмерные каркасы с фиксированной пространственной конфигурацией и регулируемой пористостью, как показано в исследованиях [14,20,21]. Эти материалы отличаются повышенной термической стабильностью и меньшей растворимостью, сохраняя при этом электрическую полярность, присущую ионным системам. Удельная поверхность таких систем может достигать $100\text{--}600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ в зависимости от соотношения основного компонента к сшивающему агенту и условий синтеза. Степень сшивки является определяющим фактором жесткости полимерного каркаса, его стабильности, а также доступности ионных фрагментов.

Сополимеры ПИЖ, включающие нейтральные и ионные звенья, позволяют тонко регулировать гидрофильность, механические свойства и плотность зарядов. Варьирование доли ионных мономеров даёт возможность балансировать жёсткость цепи, степень набухания и доступность активных центров, что делает такие материалы наиболее гибкой платформой для целевого дизайна катализаторов и сорбентов [12]. В качестве сомономеров могут быть выбраны ДВБ, ВБХ, акрилаты, стирольные мономеры и др.

Несмотря на широкое разнообразие архитектур ПИЖ, большинство из них характеризуются ограниченной пористостью и относительно низкой доступностью ионных центров, что является существенным ограничением при создании высокоэффективных функциональных материалов. Развитие трёхмерных сетчатых структур частично решает эту проблему, однако степень пористости таких систем всё ещё определяется балансом между жесткостью каркаса и содержанием ионных фрагментов. В ответ на эти ограничения был разработан подход к формированию высокопористых ионных материалов на основе гиперсшивки ароматических структур, что позволило значительно увеличить удельную поверхность при сохранении ионной функциональности. На этой основе сформировался новый подкласс ионных полимеров – ИССП, особенности которых рассматриваются в следующих разделах. ИССП характеризуются более развитой поверхностью и обилием микропор. Сравнение некоторых характеристик ПИЖ и ИССП приведены в табл. 2.

Таким образом, ПИЖ и ИССП образуют два взаимодополняющих класса ионных полимеров: первые обеспечивают высокую плотность ионных фрагментов и структурную вариативность, тогда как вторые создают развитую микропористость и повышают доступность каталитических центров. Структурное разнообразие, наблюдаемое в этих системах, напрямую определяется выбранной синтетической стратегией – от радикальной

полимеризации МИЖ до гиперсшивания полимерной сети и постмодификации. Далее рассмотрены основные подходы к их получению и влияющие на свойства факторы.

Табл. 2. Сравнение характеристик ПИЖ и ИССП

Свойство	ПИЖ	ИССП
Удельная площадь поверхности	Низкая/умеренная (обычно $<100-200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)	Высокая (300–1100 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)
Плотность ионных центров	Высокая	Умеренная, зависит от типа и концентрации сополимеров
Доступность активных центров	Ограничена диффузией	Высокая из-за обилия микро-, мезопор и открытых каналов
Ограничения	Низкая пористость	Слабая
Ионная сегрегация	Иногда (в растворах)	Многоступенчатый синтез
Применение	Мембраны, материалы с высокой ионной плотностью	Адсорбция CO_2 , гетерогенный катализ, циклоприсоединение эпоксидов

1.2. Синтез ионных полимеров

1.2.1. Общие подходы синтеза

В настоящее время существуют два основных подхода к синтезу ПИЖ: (1) прямая полимеризация мономеров ионных жидкостей и (2) химическая модификация полимерной структуры. Каждый из этих подходов имеет свои преимущества и ограничения с точки зрения молекулярного дизайна конечного продукта (рис. 4). При этом структурные параметры получаемых ПИЖ напрямую зависят от выбранного метода синтеза. Особое внимание уделяется синтезу ПИЖ имидазолиевого типа, так как они демонстрируют наиболее перспективные свойства и активно изучаются в настоящее время.

Одностадийный синтез пористых ПИЖ относится к прямой интеграции ионных компонентов в полимерную основу с использованием полимеризуемых ИЖ (или образования ионных компонентов *in situ*) путем гомополимеризации или сополимеризации со сшивающими агентами (СА или линкеры) [22]. Одним из существенных преимуществ одностадийного синтеза является возможность получения однородной дисперсии ионных групп. Одностадийный синтез открывает возможность регулировки содержания ионных компонентов, функциональных групп и пористости посредством модификации мономеров ИЖ и параметров синтеза. К ключевым параметрам относятся: композиционный состав мономерной матрицы, тип используемых линкеров, тип растворителя, катализатор, механизм полимеризации, а также время и температура полимеризации [23,24].



Рис. 4. ПИЖ: синтез и применение

Свободнорадикальная полимеризация является одним из наиболее широко применяемых способов получения полимеров и обычно инициируется радикалами в результате разложения инициаторов (например, азоизобутиронитрила). Большое семейство пористых ПИЖ было синтезировано непосредственно из ИЖ, содержащих одну или более винильных групп. Получение пористых ПИЖ радикальной полимеризацией можно разделить на гомополимеризацию и сополимеризацию с линкером [25,26].

1.2.2. One-step синтез: Радикальная гомополимеризация

Синтез пористых ПИЖ методом свободнорадикальной гомополимеризации позволяет формировать соединения с высокой плотность ионных фрагментов, однако требует использования мономеров ИЖ, содержащих две и более полимеризуемых групп, преимущественно винильной природы (рис. 5) [27]. Однако при использовании мономеров с гибкими алифатическими фрагментами приводит к повышенной склонности системы к преждевременному гелеобразованию. в процессе радикальной полимеризации легко образовывался гель. Для формирования стабильной пористой структуры предпочтение отдается мономерам с высокой конформационной жесткостью – прежде всего ароматическим винильным мономерам. Дополнительно для регулирования порообразования используются специализированные подходы, такие как мягкотемплатные и твердотемплатные методы, а также ионотермический синтез, позволяющие контролировать фазовое расслоение и образование микропор [28,29].

Выбор мономеров является ключевым фактором, определяющим архитектуру и пористость ПИЖ, получаемых методом радикальной гомополимеризации. Наиболее распространёнными мономерами служат винилимидазолиевые соли, содержащие одну или несколько полимеризуемых винильных групп. Такие мономеры обеспечивают высокую

плотность ионных центров и позволяют формировать жёсткий каркас благодаря малой подвижности имидазольевого кольца. Увеличение числа винильных фрагментов (две и более) значительно повышает степень сшивки и способствует образованию развитой пористой структуры, тогда как мономеры, содержащие лишь одну полимеризуемую группу, обычно приводят к образованию непористых или низкопористых полимеров [30].

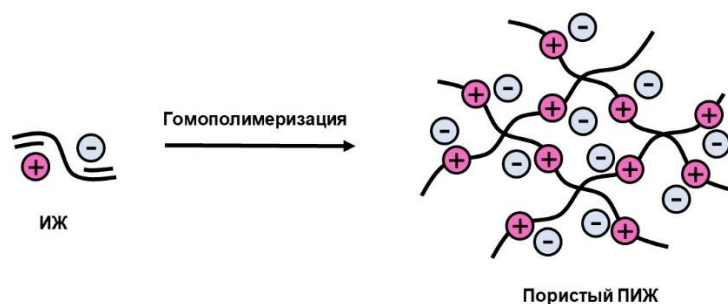


Рис. 5. Схематичная модель синтеза ПИЖ путем свободнорадикальной полимеризации

Помимо имидазольевых солей, важным классом мономеров являются бис-винилированные и полиядерные имидазольевые соединения, в которых два или более имидазольевых кольца соединены короткими σ -связями. Жёсткая конформация таких молекул и высокая функциональность создают благоприятные условия для формирования трёхмерной сетки при радикальной полимеризации, что было продемонстрировано в работах Wang и соавт. [31], где использование бисвинилимидазольевых солей привело к образованию мезо- и макропористых ПИЖ с удельной поверхностью до $260 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Разнообразие используемых мономеров также включает акрилатные, стирольные и аллильные производные ионных жидкостей (рис. 6), однако именно винилизированные имидазолы и их аналоги оказались наиболее эффективными для получения пористых ПИЖ благодаря сочетанию высокой жесткости структурного фрагмента, предсказуемой реакционной способности и возможности формирования многоточечной сшивки.

Первый гомополимеризованный пористый ПИЖ был представлен еще в 2005 году, когда Shen и его коллеги сообщили о синтезе ПИЖ на основе аммония, обладающих низкой площадью поверхности ($20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) [18]. Тесты на адсорбционную способность полученных ПИЖ по CO_2 показали более высокие значения поглощения, чем у других неионных пористых материалов, а также исходных мономеров. В 2013 году Dyson и его коллеги сообщили о первом применении ПИЖ, полученных в результате гомополимеризации функциональных имидазольевых солей стирола, в синтезе циклических карбонатов путем циклоприсоединения CO_2 с эпоксидом [19]. Позже, в 2016 году, были синтезированы различные функциональные ИЖ на основе имидазола с полимеризующейся стирольной группой и различными электронодонорными или акцепторными группами, которые были

использованы для получения функциональных ПИЖ [34]. Функциональные группы сильно влияли на активность в циклоприсоединении CO₂ с оксидом стирола (SO), среди которых наилучшие результаты показала аммонийная функциональная группа, показывающая выход 95 % при температуре 130 °С и давлении CO₂ 3 МПа.

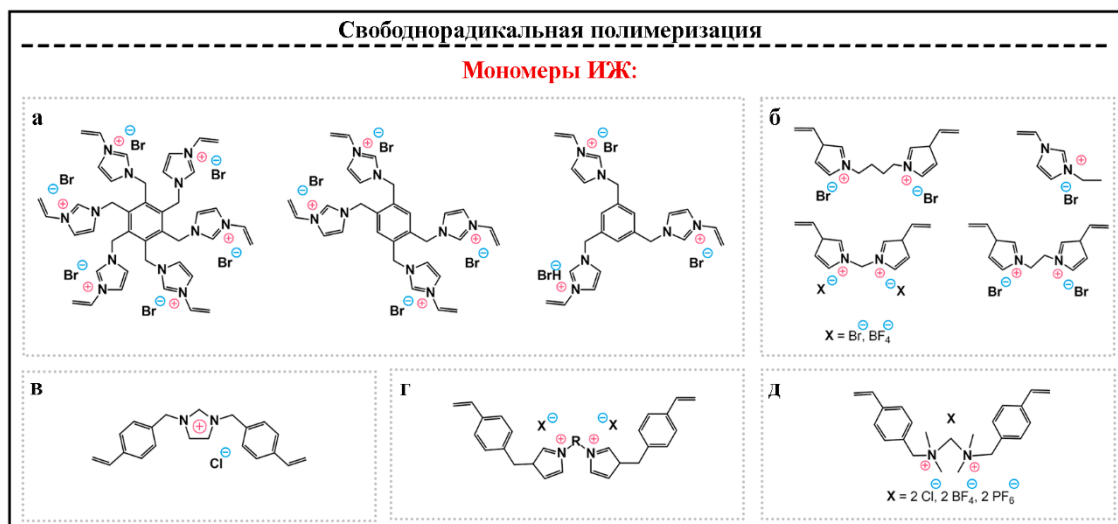


Рис. 6. Мономеры - строительные блоки для синтеза пористых ПИЖ путем свободнорадикальной гомополимеризации: а) [30], б) [31], в) [19], г) [32], д) [33]

Исходя из того, что большая площадь поверхности благоприятна для гетерогенного каталитического процесса благодаря улучшенному массообмену, многие исследования были направлены на разработку специальных стратегий для увеличения пористости ПИЖ. В целом, применение темплатных методов, а также мономеров с высокой конформационной жёсткостью и несколькими полимеризуемыми группами способствует формированию более развитой пористой структуры. В 2015 году Wang и его коллеги разработали метод «мягкой матрицы» для гомополимеризации ИЖ с целью получения мезопористых ПИЖ. Метод позволил увеличить площадь поверхности до $143 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а также и общий объем пор до $0,94 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ [35]. Это первый пример мезопористых полимеров, полученных на основе «мягкой матрицы», с более высокой пористостью, чем у полимеров, полученных другими способами.

В 2015 году Wang и его коллеги синтезировали серию мезо/макро-пористых пленок с большой площадью поверхности до $260 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, которые продемонстрировали высокую активность в циклоприсоединении CO₂ с различными эпоксидами [36]. Основой для получения таких пленок послужили специально разработанные мономеры - соли бисвинилимидазолия, отличающиеся высокой конформационной жесткостью вследствие соединения двух имидазолиевых колец через один атом углерода. Наличие двух полимеризуемых винильных группы позволяет формировать полимерный каркас с высокой степенью сшивки, который после удаления растворителя приобретает значительную

пористость. Ключевую роль в формировании морфологии сыграл ионотермический метод синтеза. Регулировка состава растворителя – ионной жидкости, не содержащей винильных групп – исследователи получили возможность управлять морфологией и пористостью образцов. Небольшое количество воды значительно увеличивало удельную поверхность, поскольку способствовало взаимодействию между полимеризуемым мономером и ионным растворителем; при этом катионы имидазолия и агрегаты алкильных цепей ионной жидкости создавали участки различной полярности, которые инициировали формирование пористой структуры. Напротив, использование более гибких мономеров или мономеров, содержащих только одну винильную группу, приводило к получению материалов с существенно меньшей площадью поверхности или практически непористой структурой. Это подчёркивает критическую роль жёсткого дикатионного мономера в обеспечении высокой пористости получаемых ПИЖ.

В 2017 году Li и его коллеги [33] разработали подход к получению мезопористых ПИЖ, основанный на использовании сверхкритической сушки CO₂. Сверхкритическая жидкая фаза имеет почти нулевое поверхностное натяжение, что позволяет сохранить морфологию сформированных пор после удаления растворителя. Полученные пленки губчатой морфологии характеризовались площадью поверхности до 211 м² · г⁻¹ и рассматривались как перспективные кандидаты для улавливания и конверсии CO₂. Полимеры, содержащие анионами галогенов, эффективно катализировали циклоприсоединение эпоксида с атмосферным CO₂ при относительно низкой температуре (90–100 °С) в условиях, не содержащих растворителей, металлов и добавок.

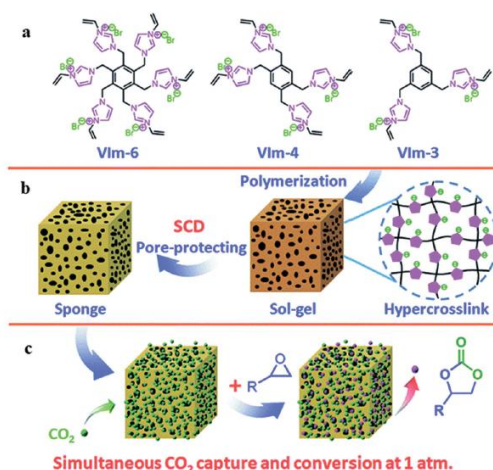


Рис. 7. (а) Мономеры ИЖ, обозначенных как Vim-*n* (*n* = 6, 4, 3, которые представляют количество замещенных 1-винил-1H-имидазолиевых групп), (б) сверхкритической сушки полимеров для получения губкообразных сверхсшитых ПИЖ, и (в) адсорбция CO₂ и циклоприсоединение эпоксидами к полученным ПИЖ в мягких условиях [37]

Тем же методом была синтезирована серия мезопористых плёнок на основе имидазолиевых мономеров, содержащих три, четыре или шесть винилимидазольных

фрагментов (рис. 7) [37]. Наиболее высокую активность проявил образец PVIm-6-SCD, полученный из шестифункционального мономера. Благодаря сочетанию значительной удельной поверхности и высокой плотности ионных центров он обеспечил выход до 98 % в реакции циклоприсоединения эпихлоргидрина (ЭХГ) при 0,1 МПа CO₂, 50 °С в течение 24 ч, при загрузке катализатора всего 0,5 мол.% и в условиях отсутствия растворителей и металлов.

1.2.3. Одностадийный (one-step) синтез: Радикальная сополимеризация

Радикальная сополимеризация мономеров ИЖ с органическими линкерами является одним из наиболее распространенных подходов к получению пористых полимеризованных ионных жидкостей. Популярность данного подхода обусловлена широким разнообразием мономеров ионных жидкостей, содержащих полимеризационную группу, в частности, винильную, что существенно упрощает процесс синтеза и обеспечивает высокую функциональность конечных материалов [38,39].

Типичные мономеры ИЖ и сшивающие агенты представлены на рис. 8.

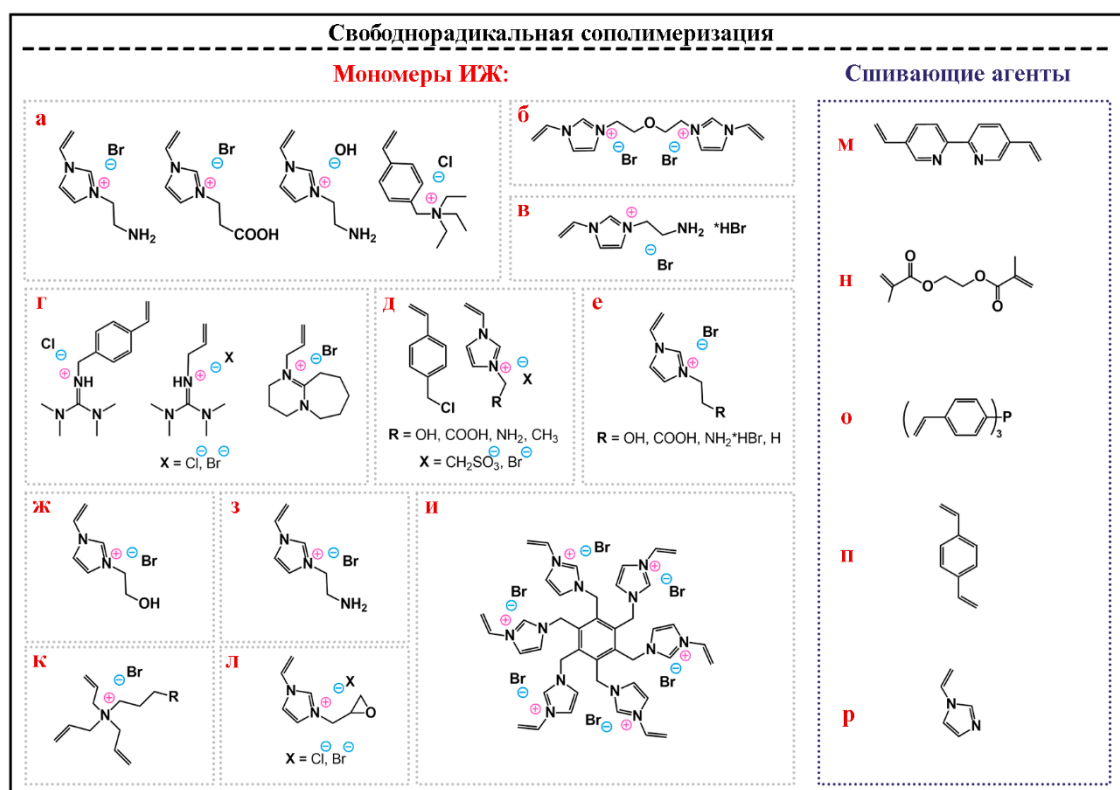


Рис. 8. Типичные строительные блоки для синтеза пористых полимеризованных ионных жидкостей путем свободнорадикальной сополимеризации: а) [21]; б) [40]; в) [41]; г) [38]; д) [24]; е) [42]; ж) [43]; з) [44]; и) [45]; к) [46]; л) [47]; м) [45]; н) [48]; о) [49]; п) [24,38,41,46]; р) [21,47,50]

Основным преимуществом метода сополимеризации является возможность формирования высокопористых структур с заранее заданными характеристиками. Это достигается благодаря эффективному взаимодействию между мономерами ионных

мономеров и линкеров в процессе радикального роста цепи. При этом винильные группы выступают в качестве ключевых компонентов, обеспечивающих формирование ковалентных связей и создание устойчивой полимерной матрицы с развитой пористой структурой. Таким образом, подбор линкера позволяет целенаправленно регулировать пористость, степень сшивки и морфологию конечного материала.

Морфологические характеристики пористых ПИЖ, а также тип и плотность ионных фрагментов, могут быть целенаправленно настроены путём варьирования природы мономеров и соотношения ионных жидкостей и сшивающих агентов в реакционной смеси [51]. Наиболее часто используемые ионные мономеры включают не содержащие металлов четвертичные аммониевые и фосфониевые соли, а также ИЖ на основе имидазола и т. д. [50,52]. Среди них пористые ПИЖ на основе имидазолиевых катионов демонстрируют повышенную реакционную способность, что связано с наличием кислотного С–Н-фрагмента во втором положении имидазолиевого кольца, проявляющего свойства кислоты Брэнстеда (рис. 9) [53,54].

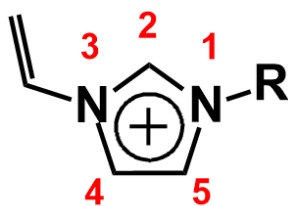


Рис. 9. Структура винил-содержащего катиона имидазолия

В ряде работ в полимерную матрицу дополнительно интегрируют электрофилы, способствующие активации эпоксидов в реакции конверсии CO_2 или кислотные центры Льюиса, например, такие как ионы цинка [55,56]. В качестве сшивающих агентов при свободнорадикальной сополимеризации ПИЖ наиболее широко применяются ДВБ [57,58], ЭГДМА [40] и ТМПТА [59]. Жесткие ароматические линкеры, такие как ДВБ, способствуют формированию развитой пористой структуры, тогда как линкеры с более гибкой способствуют тонкой модуляции различных других свойств, таких как состояние поверхности, распределение функциональных групп и смачиваемость.

Эффективным инструментом управления плотности ионных фрагментов и пористой структуры является подбор состава мономерной смеси и природы растворителя. Еще в 2012 году Leng и его коллеги сообщили о синтезе серии мезопористых ПИЖ с гетерополианионной связью, полученными в результате радикальной сополимеризации ДВБ и функционализированных ИЖ имидазолиевого типа с последующим ионообменным процессом [20,60]. Полученные ПИЖ характеризовались умеренной площадью поверхности – около $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Позднее, в 2014 году, Wang и его коллеги [61]

систематически исследовали влияние растворителя на порообразование ПИЖ, синтезированных посредством сополимеризации дивинилбензола и бромида 3-алкил-1-винилимидазолия с различной длиной алкильной цепи. Было показано, что подбор растворителя представляет собой простой и эффективный подход к управлению пористой структурой без использования шаблонов. Структурные характеристики, такие как площадь поверхности, объем и размер пор, а также химический состав полимерного каркаса, регулировались путем подбора растворителя, соотношения ионного мономера и ДВБ, а также концентрации инициатора азобисизобутиронитрила (ДАК). В результате была достигнута регулируемая пористость с высокой удельной поверхностью и значительным объемом пор, причем максимальное значение площади поверхности достигало $649 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

В 2021 году Wu и его коллеги [54] сообщили о синтезе ПИЖ путем одностадийной интеграции ИЖ на основе имидазолия и четвертичных аммониевых солей с кислотными/основными фрагментами ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$), активными катионами (имидазолий, четвертичный аммоний) и нуклеофильными противоионами (Br^- , Cl^- , OH^-) (рис. 10). Guan и соавт. сообщили о синтезе пористых ПИЖ, содержащих азид-анион, полученные методом сополимеризации с последующим ионообменом. Для формирования пористой структуры и одновременной интеграции различных функциональных фрагментов была реализована тройная сополимеризация ДВБ, ионной жидкости на основе винилимидазола и четвертичной аммониевой соли, синтезированной на основе 4-винилбензилхлорида и триэтилендиамина. Полученные ПИЖ с площадью поверхности до $60 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ использовались в качестве гетерогенных катализаторов реакции циклоприсоединения CO_2 , демонстрируя высокие выходы в относительно мягких условиях [41,57].

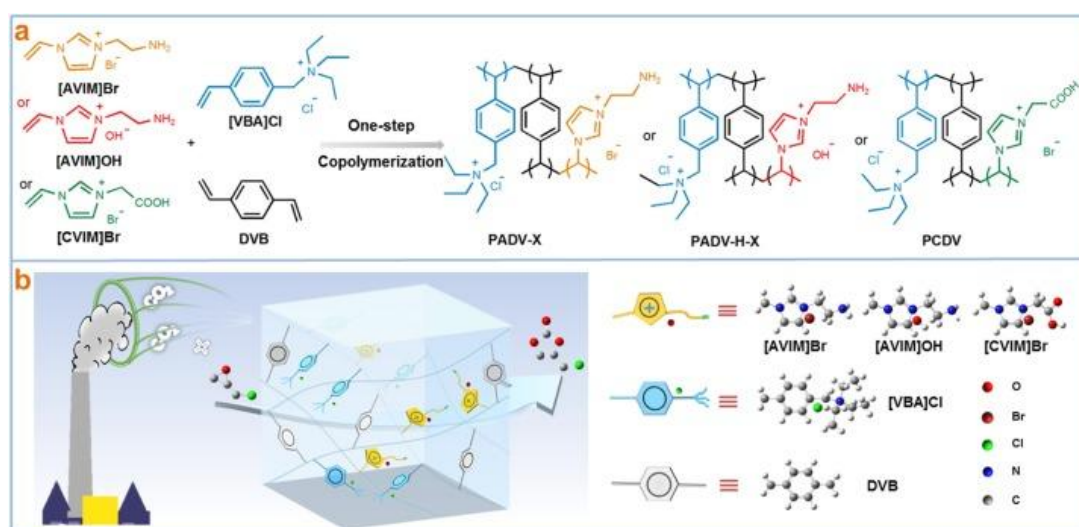


Рис. 10. Методы синтеза (а) и структура (б) многофункциональных поли(ионных жидкостей) (ПИЖ)

1.2.4. One-step синтез: Реакция кватернизации

В отличие от свободнорадикальной полимеризации, реакция кватернизации представляет собой подход, при котором процессы формирования полимерной цепи и генерации ионных центров протекают одновременно и не требуют введения дополнительных ионизирующих реагентов или постмодификационных стадий [62,63]. В результате ионные фрагменты формируются *in situ* и, как правило, локализуются в узловых точках между мономерными звеньями, преимущественно в форме пиридиниевых или имидазолиевых солей (рис. 11) [64,65].

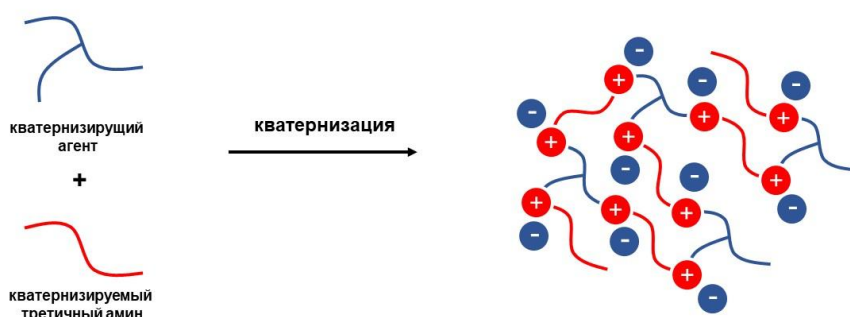


Рис. 11. Принципиальная схема синтеза пористых ПИЖ путем реакции кватернизации

Типичные строительные блоки, используемые в синтезе ПИЖ путем реакции кватернизации приведены на рис. 12.

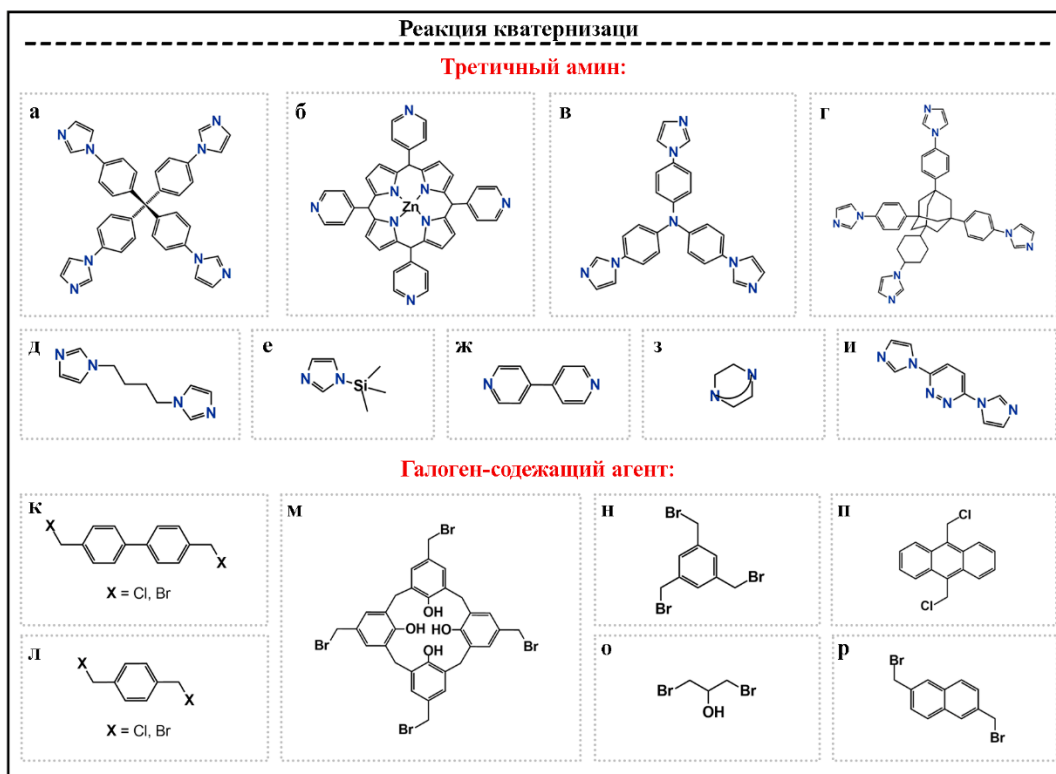


Рис. 12. Типичные строительные блоки для синтеза пористых ПИЖ путем реакции кватернизации: а) [66]; б) [63]; в) [64]; г) [67]; д) [65]; е, п) [68]; ж) [62]; з-и) [69]; к) [70–72]; л) [43,72]; м) [73]; н) [69,71]; о) [66]; р) [67]

В 2017 году Dyson и его коллеги представили серию полимеров, полученных конденсацией бис- или трис-алкилгалогенидных линкеров с триметилсилилимидазолом [68]. Путем подбора размера линкера производился контроль структурных характеристик конечного полимер, результате чего был получен полимер с максимальной площадью поверхности $91,56 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

В 2018 году научная группа Yu сообщили о получении ионного пористого органического каркаса с помощью реакции кватернизации 2,2'-бипиридила и хлорида цианура (рис. 13) [74]. Полученные полимеры характеризовались высокой ионной плотностью и содержанием азота около 20,3 мас%. Многочисленные ионные участки и разнообразие азотных компонентов в полученных полимерах способствуют их высокой каталитической активности в реакции циклоприсоединения CO_2 с пропиленоксидом. В 2019 году Gruttadauria и его коллеги сообщили о получении сшитых полиэдрических олигомерных силсесквиоксановых наногбридов (POSS) на основе имидазолия в результате реакции кватернизации между 1,4-бис(имидазол-1-ил)-бутаном и мономерами POSS [65]. Площадь поверхности полученных полимеров составила около $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Благодаря оптимальному соотношению органических и неорганических компонентов, полимеры обладали высокой эффективностью при каталитической переработке CO_2 с глицидолом ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении менее 4 МПа).

В 2020 году несколько групп сообщили о синтезе пористых ПИЖ путем реакции кватернизации. Dai и его коллеги представили ПИЖ (IMIN-Br-OH) на основе мультимидазолиевого строительного блока – тетракис[4-(1-имидазолил)фенил]метаном, а также 1,3-дибром-2-пропанола [75]. Устройство полимерного каркаса IMIN-Br-OH заключается в интеграции ионных центров непосредственно в полимерную основу, в то время как гидроксильные группы имеют определенное пространственное расположение вблизи анионов Br^- . IMIN-Br-OH проявлял высокую активность (86–99 %) в реакции циклоприсоединения CO_2 при атмосферном давлении и низких температурах $40\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом площадь поверхности не превышала поверхности $26 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Научная группа под руководством Yuan разработали пористые ПИЖ на основе 1-бромметил-4-гидроксиликакс[4]арена и три(4-имидазолилфенил)амин, характеризующиеся площадью поверхности $46 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [64]. Синергическое взаимодействие OH-групп, участвующих в качестве доноров водородных связей (HBD) и Br^- , являющихся нуклеофильными агентами, способствовало активности полученных полимеров в реакции конверсии CO_2 при атмосферном давлении. ПИЖ IP-1 и IP-2, представленные Han и его коллегами, были получены в результате прямой реакции 1,3,5-трис(бромметил)бензола с 1,4-диазабицикло[2.2.2]октаном и 3,6-ди(1H-имидазол-1-ил)пиридазином [10],

соответственно. IP1 и IP2 имели площадь поверхности 56,8 и 89,7 м² · г⁻¹ соответственно и IP2 показал более высокую активность в конверсии CO₂ при температуре 100 °С и давлении менее 0,1 МПа.

1.2.5. One-step синтез: Реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу

Алкилирование Фриделя–Крафтса представляет собой реакцию электрофильного замещения между ароматическими кольцами и алкилирующими агентами, такими как галогенированные углеводороды, алкены, спирты, простые эфиры и т. д. В результате алкилирующей полимеризации по методу Фриделя-Крафтса было получено большое количество сверхсшитых полимеров (ССП, НСР – hyper-crosslinked polymers), обладающих высокой площадью поверхности, большим объемом пор и узкими дисперсными микропорами, обладающих достоинствами базовых структурных единиц [76,77]. Типичные строительные блоки для синтеза полимеризованных ионных жидкостей с помощью реакции алкилирования Фриделя-Крафтса представлены на рис. 13.

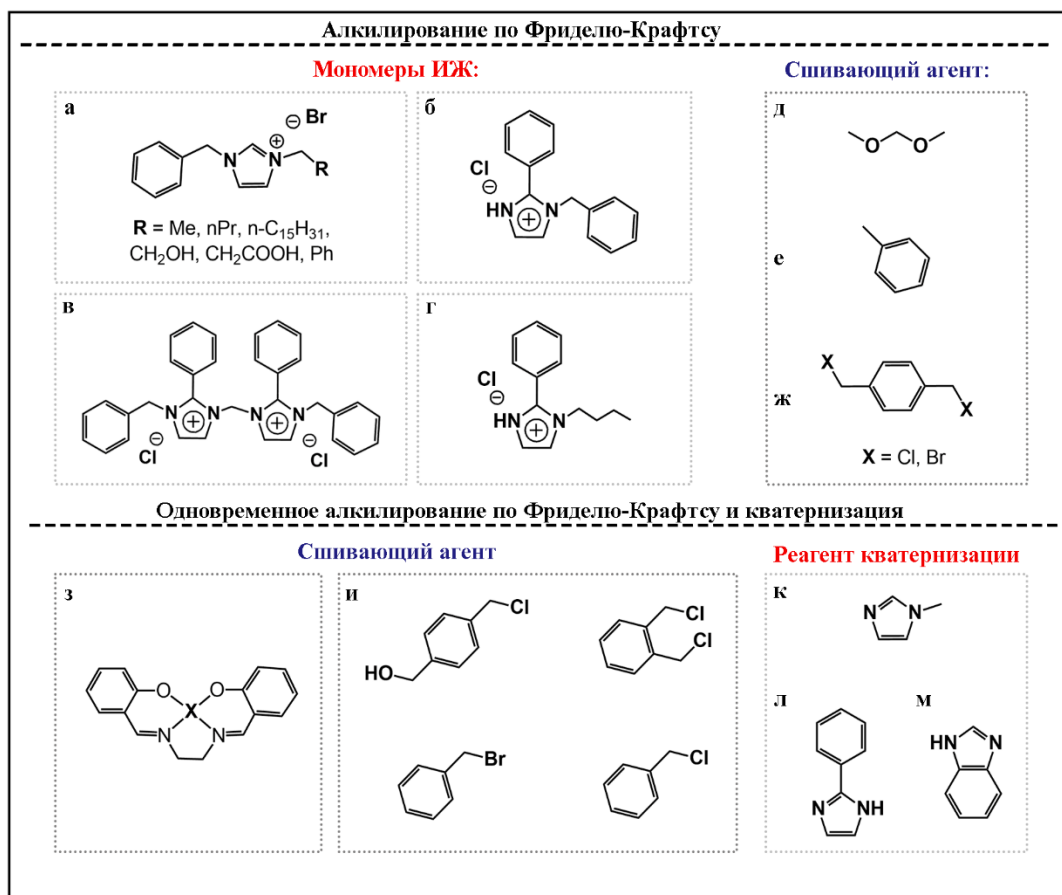


Рис. 13. Типичные строительные блоки для синтеза пористых ионных жидкостей с помощью реакции алкилирования Фриделя-Крафтса: а) [78]; б-г) [79]; д) [79,80]; е-ж) [79]; з, к) [81]; и, к) [82]; л) [83]

В контексте ионных материалов микропористые ПИЖ могут быть получены двумя способами: (1) путем реакции алкилирования Фриделя–Крафтса с применением ионных мономеров, содержащих ароматические кольца, и галогенированных сшивающих агентов (рис. 14); (2) путем генерации ионных фрагментов *in situ* в процессе сверхсшивания, когда реакционные условия оптимальны для протекания реакции кватернизации. Высокая площадь поверхности и развитая микропористая структура ИССП обеспечивает эффективную адсорбцию CO₂, что способствует как селективному улавливанию углекислого газа из низко-концентрированных газовых смесей, так и повышению активности в реакциях циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам. Тем не менее, синтез ионных ССП методом алкилирования по Фриделю–Крафтсу осложняется выраженной электроноакцепторной природой катионных ионных мономеров, что снижает их реакционную способность в стадии электрофильного замещения и затрудняет формирование гиперсшитых структур [1].

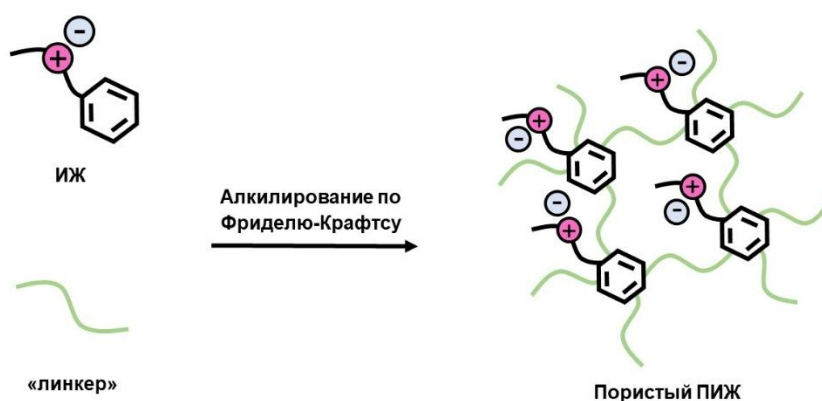


Рис. 14. Принципиальная схема синтеза пористых ПИЖ путем реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу

В 2015 году Zhang и соавт. сообщили о синтезе пористых сверхсшитых ПИЖ (POM-IM), полученных в результате реакции Фриделя-Крафтса бензилгалогенидов с N-метилимидазолом [84]. Сверхсшитая полимерная матрица формировалась в процессе гомополимеризации бензилгалогенидов, тогда как остаточные бензильные фрагменты вступали в реакцию кватернизации с N-метилимидазолом, обеспечивая генерацию ионных центров. Полученные материалы характеризовались содержанием имидазолиевых групп 0,6–1,0 ммоль · г⁻¹ и удельной поверхностью до 1089 м² · г⁻¹. Типичный образец POM1-IM, синтезированный из α'-дихлор-п-ксилола, имел высокую площадь поверхности, равную 926 м² · г⁻¹, и микропористую поверхность, равную 373 м² · г⁻¹. Катализатор демонстрировал выход циклических карбонатов выше 90 % при давлении CO₂ 1 МПа и температуре 120 °С в присутствии этанола.

В 2017 году Wang и его коллеги [85] разработали серию пористых сверхсшитых ПИЖ на основе 2-фенилимидазолина и сшивающего агента α,α' -X-p-ксилола (X = Cl⁻ или Br⁻) (DCX или DCB) (рис. 15). Алкилирование по методу Фриделя–Крафтса и кватернизация были задействованы в процессе полимеризации для образования сверхсшитой матрицы и генерации ионных участков, соответственно. Полученные полимеры обладали большой площадью поверхности (534–1114 м² · г⁻¹) и регулируемым содержанием ионных центров. Лучший образец HIP-Br-2 демонстрировал высокую сорбционную способность по CO₂ и обеспечивал выход карбоната стирола около 99 % при значении TON = 495 в мягких условиях (1 МПа, 20 °С) в отсутствие каких-либо растворителей, сокатализаторов или других добавок. Высокая активность полимера была связана с синергетическим эффектом микропористой структуры и ионных фрагментов, сформированных *in situ*, а также с локальным обогащением CO₂ вблизи активных центров.

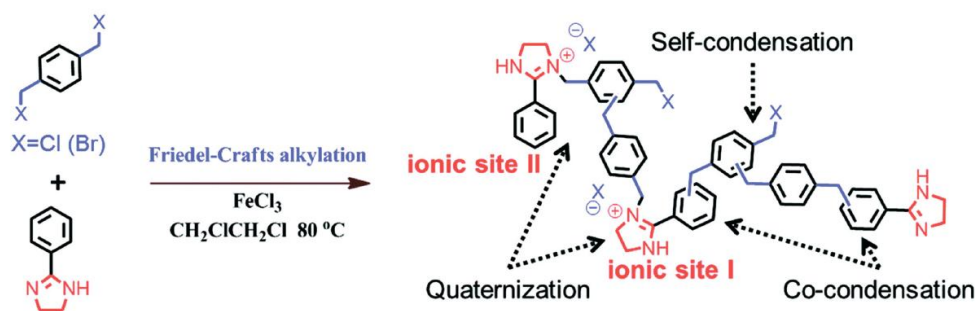


Рис. 15. Синтез ССП на основе 2-фенилимидазолина в одnoreакторном режиме, включающем одновременную кватернизацию и алкилирование по Фриделю-Крафтсу между 2-фенилимидазолином и бензилгалогенидом

Полимеризация по методу Фриделя–Крафтса с использованием электроноакцепторных катионных соединений, таких как катионы N-гетероцикла, затруднена из-за участия стадии электрофильной атаки, препятствующей образованию сверхсшитых пористых слоев с высокой плотностью ионно-активных центров. В 2020 году Wang и его коллеги специально для этой цели разработали серию функциональных солей бензилимидазола для синтеза сверхсшитых пористых ПИЖ с помощью реакции Фриделя–Крафтса с DCX (рис. 16) [86]. Мономеры ИЖ содержали катионное имидазолиевое кольцо и бензольную группу, которые, соответственно, обеспечивали активные ионные центры для циклоприсоединения CO₂ и реакционноспособные центры для гиперсшивания. В частности, имидазолиевое кольцо и бензольная группа были разделены метиленовым мостиком. Такая стратегия пространственного разделения может в значительной степени ослабить сильную электроноакцепторную способность имидазолиевого катиона, способствуя эффективности гиперсшивания по методу Фриделя–Крафтса. Были достигнуты

высокая плотность ионных участков, большая площадь поверхности и богатая микро- и мезопористость. Типичный образец I_{c2}HCP-5b, обладал высокой площадью поверхности (1017 м² · г⁻¹), а плотность ионных центров составляла 0,80 ммоль · г⁻¹, что наделило полимер высокой адсорбционной способностью по СО₂ – 3,05 ммоль · г⁻¹. Сочетание микропористой структуры и высокой плотности ионных фрагментов/функциональных групп способствовало повышению концентрации СО₂ и, таким образом, стимулировало реакцию циклоприсоединения.

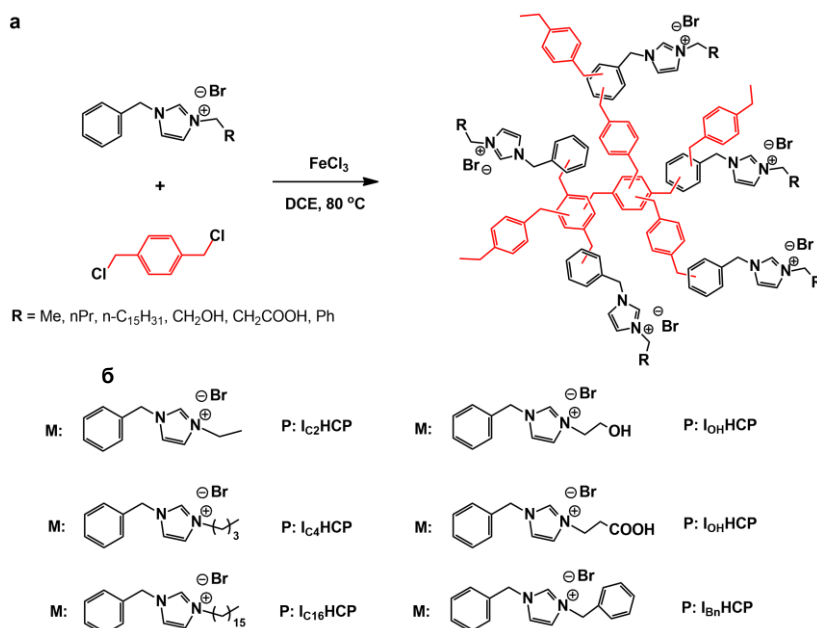


Рис. 16. (а) Прямой синтез имидазолиевых функционализированных ССП; (б) мономеры и соответствующие ионные ССП [86]

Как обсуждалось ранее, большое количество микропор способствует обогащению молекул СО₂, что повышает эффективность фиксации СО₂ посредством реакции циклоприсоединения [85,87,88]. В 2020 году Wang и соавт. предложили двухстадийную стратегию синтеза многофункциональных ионных ССП с различными функциональными группами в составе: сульфоновыми, гидроксильными, амино-, карбоксильными и алкильными [24]. Первым этапом служила свободнорадикальная сополимеризация ДВБ, ВБХ и финилфункционального имидазолийбромид (в качестве ИЖ), а на втором этапе фокус, направленный на формирование микропор, был обеспечен реакцией алкилирования по методу Фриделя-Крафтса (рис. 17). Варьирование состава геля и условий синтеза позволяло точно регулировать микропористость и содержание функциональных групп. Полученные материалы демонстрировали выходы циклических карбонатов выше 90 %, а максимальные значения TON и TOF достигали 22 500 и 7800 соответственно, что относится к числу наивысших показателей для систем, не содержащих металлы.

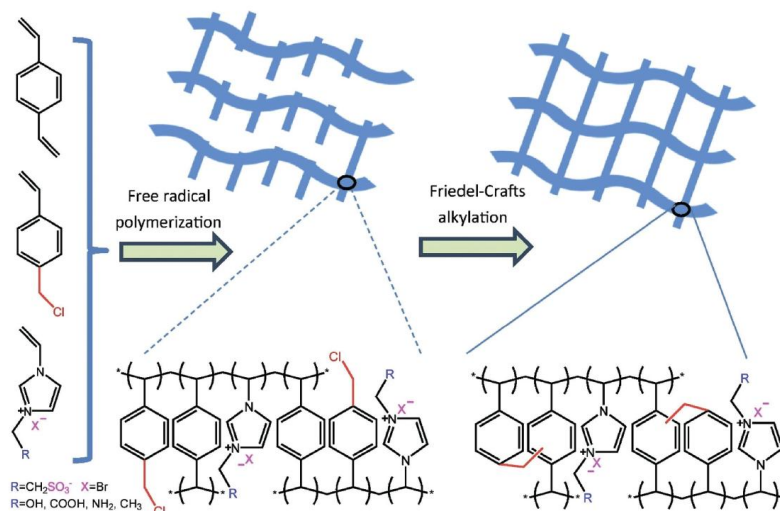


Рис. 17. Процедура синтеза ионных гиперсшитых микропористых полимеров с универсальными функциональными группами [24]

1.2.6. Post-синтез пористых ионных полимеров на основе ионных жидкостей

Иммобилизация ионных жидкостей на пористых подложках представляет собой широко изученный подход к получению функциональных ионных материалов. В качестве носителей используются микро- и мезопористый диоксид кремния [89,90], оксид графена, а также различные полимерные матрицы [91,92] и т. д. В результате пост-синтетической модификации пористых полимерных каркасов был получен широкий спектр пористых ПИЖ, которые нашли применение в реакциях циклоприсоединения CO_2 . В зависимости от природы взаимодействия между ионными центрами и полимерной матрицей различают ковалентную [92,93] и нековалентную (ван-дер-ваальсовы взаимодействия, π -стэкинг, водородные связи или кулоновские взаимодействия) [94,95] иммобилизацию. Однако такие системы характеризуются повышенным риском вымывания ионных фрагментов с поверхности носителя в ходе каталитического процесса, что приводит к снижению стабильности и каталитической активности при повторном использовании [93,96]. В связи с этим наибольшее внимание уделяется методам постсинтеза, основанным на формировании прочных ковалентных связей между ИЖ и полимерным каркасом.

Существует две основные ковалентные стратегии пост-модификации пористых полимеров. Первая заключается в ковалентном присоединении молекул ИЖ к предварительно синтезированному полимерному носителю, такому как полистирол [97] и полиэтиленгликоль [94,95]. Вторая стратегия основана на генерации ионных фрагментов *in situ* на поверхности полимера посредством реакции кватернизации между галогенсодержащими функциональными группами каркаса и азотсодержащими

нуклеофильными центрами, способными образовывать четвертичные соли (например, имидазолиевые или пиридиновые катионы) (рис. 18) [98].

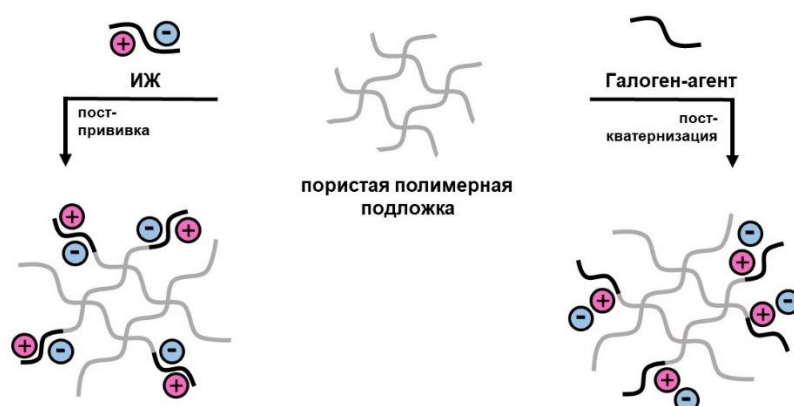


Рис. 18. Принципиальная схема пост-синтеза пористых ПИЖ методами пост-прививки и пост-кватернизации

Примеры нековалентной иммобилизации были продемонстрированы Einloft и соавт. В 2014 году они сообщили о синтезе ПИЖ на основе уретановых полимеров путем ионного обмена ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида с иономерным полиуретаном, содержащим нуклеофильные карбоксилатные группы (COO^-) [99]. В дальнейшем эта же группа синтезировала серию ПИЖ на основе целлюлозы путем постмодификации целлюлозы лимонной кислотой с последующим ионным обменом с различными ИЖ [96]. Полученные полимеры характеризовались низкой удельной площадью поверхности (менее $1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и ограниченной стабильностью при повторном использовании, что подтверждает недостатки нековалентной фиксации ионных центров.

Однако эти нековалентно связанные ПИЖ имели малую площадь поверхности, а ионные центры, взаимодействующие с полимерной подложкой посредством кулоновских взаимодействий, были не такими стабильными, как центры с ковалентными взаимодействиями, что приводило к очевидной дезактивации во время испытания на повторное использование. Поэтому больше внимания уделялось синтезу пористых ПИЖ путем постмодификации пористых полимеров с помощью ковалентных взаимодействий, как описано далее.

Ковалентная иммобилизация ИЖ активно реализовывалась с использованием промышленных полимеров, включая полистирол [100–102], полиэтиленгликоль [97,103] и полиэтилен [104]. В 2012 году Bhanage и соавт. разработали диолфункционализированный полистирол, модифицированный имидазолиевой ИЖ – 1-(2,3-дигидроксипропил)имидазолия бромидом (PS-DHPIMBr), который

продемонстрировал каталитическую активность в реакции циклоприсоединения CO_2 при 2 МПа и 130 °С [91]. В 2020 году Duguet и его коллеги сообщили о реакции кватернизации 1-метилимидазола с йодистым полиэтиленом (PE-I) для получения PI на носителе [104], которая катализировала взаимодействие CO_2 с различными эпоксидами под давлением 1 МПа при 100 °С. Однако полученные полимеры не обладали развитой пористостью.

Особый интерес представляют системы на основе сверхсшитых полимерных носителей. Полимеризация дивинилбензола позволяет получать пДВБ с регулируемой пористостью и высокой удельной поверхностью, что делает его удобной платформой для постмодификации ИЖ. Люо и его коллеги сообщили о серии функциональных ионными жидкостями пДВБ для циклоприсоединения CO_2 . Например, в 2010 году они сообщили серии пДВБ, функционализированных различными ИЖ, включая гидроксилсодержащие и дикатионные имидазольные и фосфониевые системы, которые демонстрировали каталитическую активность в реакциях циклоприсоединения CO_2 при повышенных температурах и давлениях [105].

Дополнительные возможности предоставляет использование упорядоченных мезопористых полимерных носителей, обеспечивающих эффект пространственного ограничения. Так, He и соавт. синтезировали ряд мезопористых полимеров на основе FDU-15 с последующей функционализацией имидазолом и кватернизацией различными алкилгалогенидами [106]. Полученные ПИЖ характеризовались удельной поверхностью до $218 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и ионной плотностью порядка $0,92 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. В дальнейшем ими была реализована стратегия фенолформальдегидной конденсации с использованием имидазолсодержащих мономеров и темплата F127, что позволило получить упорядоченные пористые ПИЖ с регулируемой структурой [107].

Наконец, в ряде работ были предложены альтернативные подходы к получению пористых ПИЖ. Например, научная группа под руководством Seo разработали ПИЖ на основе смолы Мкррифилда путем кватернизации N-метилимидазола [108–111], а Ji и соавт. разработали пористые ПИЖ на основе металлопорфиринов с использованием реакции Дебуса-Радзишевского, следуя принципам клик-химии [110]. Эти материалы демонстрировали иерархическую пористую структуру и высокую каталитическую активность в реакциях циклоприсоединения CO_2 при сравнительно мягких условиях.

1.3. Потенциальное применение пористых ионных полимеров

1.3.1. Улавливание CO_2

Изменение климата из-за увеличения концентрации углекислого газа (CO_2) и возобновляемые источники энергии действительно являются вопросами первостепенной важности [112]. С экологической точки зрения жизненно важно снизить антропогенные выбросы CO_2 , возникающие в результате сжигания ископаемого топлива, которое в настоящее время является основным источником энергии в мире [113]. Учитывая роль CO_2 в возникновении выбросов парниковых газов и как основного загрязняющего вещества, содержащегося в природном газе, технологии улавливания углерода из источников энергии и удаления CO_2 из природного газа требуют особого внимания. Улавливание и хранение углерода в настоящее время является императивным подходом, привлекающим внимание экологов.

Пористые ионные полимеры рассматриваются как перспективный класс твёрдых сорбентов для селективного улавливания диоксида углерода из газовых смесей [114]. Актуальность данного направления обусловлена необходимостью снижения выбросов CO_2 в энергетике и химической промышленности, прежде всего при очистке дымовых газов (смеси CO_2/N_2) [115] и подготовке природного газа (CO_2/CH_4) [116]. В отличие от традиционных абсорбционных технологий на основе растворов аминов, адсорбция на твёрдых сорбентах характеризуется более низкими энергозатратами на регенерацию, отсутствием коррозионных проблем и возможностью реализации циклических процессов PSA (Pressure Swing Adsorption — короткоцикловая безнагревная адсорбция) и TSA (Temperature Swing Adsorption — адсорбция с изменением температуры). Эффективность адсорбента определяется величиной сорбционной ёмкости, селективностью по отношению к CO_2 , скоростью установления равновесия и стабильностью при многократных циклах.

Ионные полимеры обладают рядом преимуществ по сравнению с классическими пористыми материалами (активированные угли, цеолиты): (1) высокая концентрация полярных ионных центров, усиливающих специфическое взаимодействие с молекулой CO_2 (квадруполь–ион, ион–дипольные взаимодействия); (2) возможность варьирования природы катиона и аниона; (3) контролируемая степень сшивки и пористости; (4) химическая и термическая устойчивость. Показано, что сорбционная способность таких материалов определяется сочетанием текстурных характеристик ($S_{\text{ВЕТ}}$, объём и распределение пор) и химической природы ионных центров. При низких парциальных давлениях CO_2 существенную роль играет энергия взаимодействия с функциональными группами, тогда как при повышенных давлениях вклад полимерной структуры возрастает. Таким образом, оптимизация структуры ионного полимерного каркаса позволяет целенаправленно регулировать вклад физсорбции и специфической (условно «хемосорбционной») составляющей.

Неоднократно сообщалось о высокой адсорбционной способности и селективности ИЖ к CO_2 , а также о проявлении сильного сродства к CO_2 , что обусловлено различными свойствами ионов вследствие комбинации катионов, анионов и функциональных групп [117,118]. Кроме того, ИЖ с аминными фрагментами, предназначенные для конкретных задач, были специально разработаны для улучшения улавливания CO_2 . ПИЖ и ИССП представляют собой разновидность полиэлектролитов, содержащих в структуре ИЖ в виде катионов или анионов, присоединенных к полимерной цепи, образуя гигантскую молекулярную структуру. ПИЖ/ИССП являются макромолекулами с сильными межмолекулярными взаимодействиями между цепочками и, следовательно, твердыми веществами, демонстрирующими значительно более высокую сорбцию CO_2 , чем соответствующие ИЖ. Исследовательская область невероятно продвинулась вперед, продемонстрировав множество синтетических подходов ИЖ, используемых для получения таких полимеров, опираясь на взаимосвязь между структурой и свойствами и актуальность в качестве новых перспективных решений в области электрохимии, аналитической химии, биологических наук, катализа, сенсоров, магнетизма, энергетики, окружающей среды и т. д. [37,119]. Использование пористых полимерных сорбентов позволяет получить оптимальные преимущества благодаря их высокой площади поверхности и хорошо развитой пористости во многих областях применения. Различные функциональные группы, встроенные в полимерные каркасы, придают пористым полимерам уникальные свойства, в том числе избирательность реакции и обратимость. Ключевыми параметрами для идеального поглощения CO_2 являются высокая растворимость CO_2 , низкие энергозатраты на регенерацию, низкая стоимость, возможность длительного повторного использования и экологичность.

Эффективность улавливания CO_2 ионными полимерами в значительной степени определяется их структурными характеристиками, прежде всего удельной площадью поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) и суммарным объёмом пор. В работе [120] провели анализ экспериментальных данных, которые свидетельствует о наличии общей тенденции увеличения сорбционной ёмкости CO_2 с ростом $S_{\text{ВЕТ}}$ и общего объёма пор. При этом строгая линейная корреляция между указанными параметрами не наблюдается, что указывает на дополнительное влияние химической природы ионных центров и особенностей архитектуры пор. Тем не менее, в рамках рассматриваемой выборки полимеры с более высокой удельной поверхностью и развитой пористостью демонстрируют, как правило, более высокую адсорбционную способность по CO_2 . Сравнение влияния различных методов синтеза полимеров на структурные характеристики показывает, что предварительный синтез мономеров с последующей полимеризацией, а также методы

прямого синтеза *in situ* обеспечивают получение полимеров с более высокими значениями $S_{\text{ВЕТ}}$ и объёма пор по сравнению с методами постмодификации. Вероятно, это связано с большей структурной однородностью формируемого каркаса, лучшей управляемостью степенью сшивки и возможностью целенаправленной настройки пористой архитектуры на стадии формирования полимерной сетки.

Содержание ионных фрагментов в полимерной оказывает неоднозначное влияние на сорбционные характеристики. С одной стороны, увеличение доли ИМ в исходном молярном составе может приводить к снижению удельной площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) и суммарного объёма пор, что, в свою очередь, сопровождается уменьшением сорбционной ёмкости по CO_2 . Данный эффект связывают с тем, что при высокой концентрации функционального мономера степень сшивки полимерного каркаса может снижаться, формируется менее жёсткая пространственная структура, частично склонная к коллапсу при последующей обработке и активации [121,122]. С другой стороны, увеличение концентрации ИМ-фрагментов, особенно содержащих функциональные ионные участки, может способствовать росту адсорбционной способности за счёт усиления специфических взаимодействий с молекулой CO_2 . Положительно заряженные центры и сопутствующие анионы способны участвовать в электростатических и ион-дипольных взаимодействиях с квадрупольной молекулой CO_2 , что повышает энергию её удержания в порах полимера. Так, по данным Sun и его коллег [123], ИССП № 17 (1,07 ммоль · г⁻¹ ИМ; 2,49 ммоль · г⁻¹ CO_2) и № 18 (0,76 ммоль · г⁻¹ ИМ; 1,72 ммоль · г⁻¹ CO_2) демонстрировали более высокую сорбционную способность по сравнению с соответствующими неионными сетчатыми полимерами, несмотря на более высокие значения $S_{\text{ВЕТ}}$ и объёма пор у последних.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что влияние содержания ИМ-фрагментов на сорбционную способность по CO_2 носит комплексный характер и определяется балансом между структурными параметрами и плотностью ионных центров. В большинстве случаев повышение концентрации ИМ сопровождается снижением $S_{\text{ВЕТ}}$ и объёма пор и, соответственно, уменьшением сорбционной ёмкости, однако при оптимальной архитектуре каркаса возможно одновременное достижение высокой пористости и значительной плотности функциональных центров.

1.3.2. Ионные полимеры как катализаторы конверсии CO_2

Важным направлением развития технологий улавливания углекислого газа является его последующая химическая трансформация. В этой связи особый интерес представляют материалы, способные совмещать функции адсорбента и катализатора, обеспечивая локальное концентрирование CO_2 вблизи активных центров и его дальнейшую конверсию.

CO₂ является одним из основных парниковых газов [124], вызывающих серьезные экологические проблемы, но, с другой стороны, это нетоксичный, возобновляемый, легкодоступный и дешевый источник углерода C1 [43]. Химическая фиксация CO₂ в продуктах с добавленной стоимостью имеет ограничения из-за кинетической инерции и термодинамической стабильности молекулы [125]. Обычно для активации молекулы CO₂ требуются жесткие условия – реакция должна проходить при высоких давлениях и температурах, а также с использованием катализаторов. В контексте направления утилизации углекислого газа [126] значительное внимание было уделено реакции циклоприсоединения CO₂ с эпоксидами с образованием циклических карбонатов (Рис. 19). Этот процесс является атом-экономичным [127], экологически чистым [128] и термодинамически выгодным, поскольку высокая свободная энергия эпоксидов уравнивает высокую термодинамическую стабильность молекул CO₂ [1,129]. В то же время циклические карбонаты нашли применение в широком спектре областей: электролиты в литий-ионных аккумуляторах [130], полярные апротонные растворители [131], исходные компоненты в реакциях полимеризации [132], промежуточные продукты в органическом синтезе и т. д. [43]. Создание селективных и эффективных катализаторов является ключевой областью исследования превращения CO₂ в циклические карбонаты.

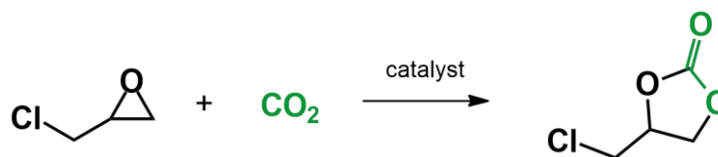


Рис. 19. Способ получения хлорпропиленкарбоната (PC-Cl) путем взаимодействия эпихлоргидрина (ЭХГ) с диоксидом углерода (CO₂)

Для этого процесса были разработаны многочисленные гомогенные и гетерогенные катализаторы: металлоорганические каркасы [133], ковалентные органические каркасы [134], комплексы металлов [135], ИЖ [136], пористые органические полимеры [137] и т. д. Гомогенные катализаторы характеризуются большей каталитической активностью, но в то же время существует проблема отделения гомогенных катализаторов от реакционной смеси [138]. Преимуществами гетерогенных катализаторов являются простота отделения от продукта и возможность повторного использования, но они по-прежнему обладают низкой каталитической активностью. В этом контексте ПИЖ сочетают в себе уникальные свойства ИМ и полимеров: благодаря пористой структуре полимеров ускоряется межфазный перенос массы и энергии, а сродство ионной части фрагментов ИМ усиливает адсорбцию CO₂ и его дальнейшую конверсию [139]. Также нерастворимая пористая полимерная структура решает проблему разделения и повторного использования катализатора.

Селективность и выход целевого продукта определяются, главным образом, химической природой и концентрацией ионных фрагментов, а также пористостью полимерной матрицы, которая определяет доступность этих ионных участков и способствует локальному обогащению CO_2 вокруг них. Кроме того, условия реакции вместе с присущими эпоксидному субстрату свойствами существенно влияют на общую каталитическую эффективность. Наиболее эффективные каталитические системы для циклического присоединения CO_2 к эпоксидам содержат кислотно-основные центры Льюиса [14]. В ионных полимерах участки Льюиса с кислотным характером могут быть организованы за счет доноров водородной связи (например, ИМ с группами $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$). Более того, кислотные центры Льюиса или доноры водородной связи приводят к поляризации связи $\text{C}-\text{O}$, тем самым облегчая открытие стадии эпоксидного кольца и значительно ускоряет реакцию катализа [140]. Роль основания Льюиса обычно играют галогенид-ионы (Cl , Br , I) в составе ИМ. Для наилучшей каталитической эффективности ионных полимеров необходимо, чтобы оба кислотно-щелочных участка Льюиса были расположены близко друг к другу внутри полимерной структуры, не ограничивая диффузию реагентов и продуктов, проходящих через пористую структуру [141,142]. Поэтому важно контролировать не только плотность ионных фрагментов внутри полимерного катализатора, но и удельную площадь поверхности и пористость.

Эффективность ионных катализаторов зависит от структуры и природы катиона и аниона, а также от наличия функциональных групп, которые взаимодействуют с эпоксидами и молекулами CO_2 . Считается, что при использовании ионных соединений в качестве катализатора превращение происходит в пять стадий: (1) активация эпоксидного кольца, (2) нуклеофильная атака анионом с последующим раскрытием эпоксидного кольца и образованием алкоксида (3), (4) введение молекулы CO_2 с образованием карбонатный промежуточный продукт и (5) внутримолекулярная реакция SN_2 с высвобождением аниона [72] (рис. 20). Первоначальная активация эпоксидного кольца включает поляризацию его связи $\text{C}-\text{O}$, чему способствуют водородные связи между кислым водородом в положении C_2 имидазолиевого кольца и кислородом эпоксидной группы. Присутствие функциональных групп в ионных полимерах, таких как $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$ [54,144–147], повышает каталитическую активность за счет образования НВД-центров [129]. За раскрытием эпоксидного кольца следует образование алкоксидного промежуточного продукта, обеспечиваемого нуклеофильной атакой на атом углерода в менее пространственно затрудненном положении эпоксигруппы [148,149]. Здесь особенно важны адсорбция и активация CO_2 катализатором. Катион имидазола, а также протоны C_2 на имидазолиевом кольце могут способствовать взаимодействию с молекулами CO_2 посредством

электростатического притяжения и водородных связей [150]. Аналогично, активация молекулы CO_2 происходит в результате нуклеофильной атаки галогенид-иона на положительно заряженный атом углерода [151]. Затем активированный CO_2 вводится в алкоксидный промежуточный продукт с образованием другого переходного продукта, который в конечном итоге превращается в циклический карбонатный продукт. Далее, по мере образования продукта, катализатор регенерируется. Таким образом, бифункциональные соединения, содержащие нуклеофильный центр и кислотно-основные группы Льюиса, способны одновременно активировать как CO_2 , так и эпоксиды в ходе каталитического цикла.

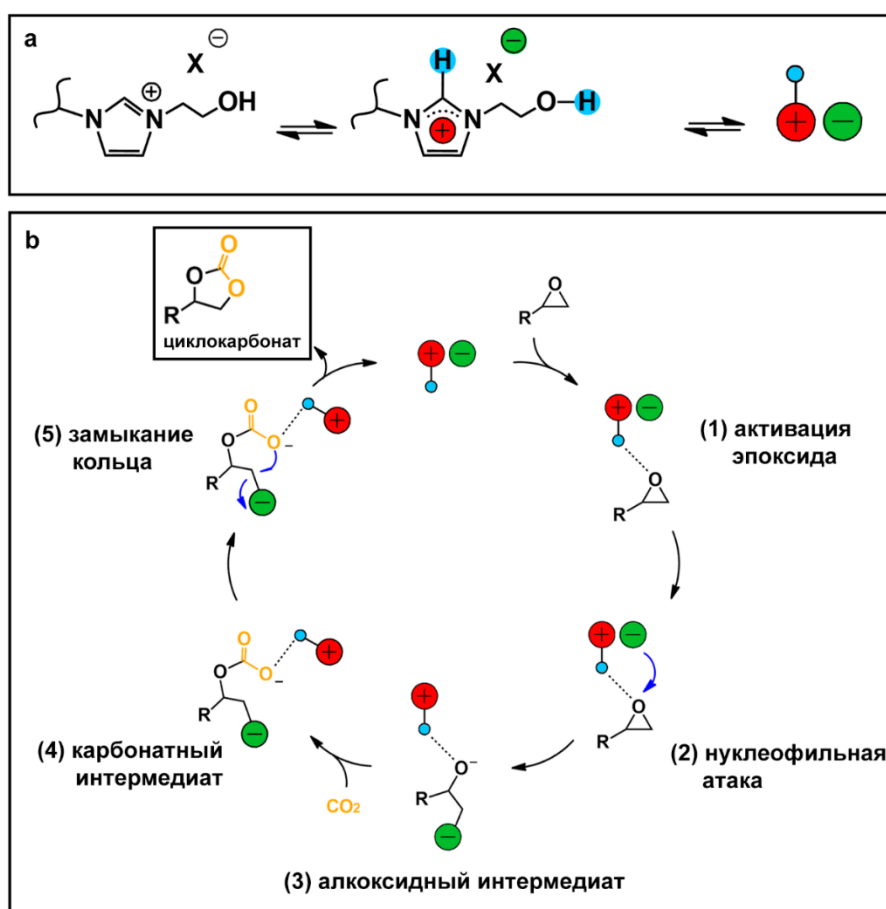


Рис. 20. Схематическое обозначение структуры $[\text{HVIm}]\text{X}$ (а) и предлагаемый путь реакции циклоприсоединения CO_2 , катализируемого $[\text{HVIm}]\text{X}$, с эпоксидом (б) [143]

1.4. Выводы по главе

Химическая фиксация CO_2 с получением соединений с высокой добавленной стоимостью привлекает значительный интерес как в научных исследованиях, так и в промышленности. Одним из ключевых факторов, определяющих эффективность процессов конверсии CO_2 , является разработка высокоактивных и устойчивых каталитических систем. В этом контексте показано, что пористые ПИЖ относятся к числу наиболее перспективных гетерогенных катализаторов для реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам. В

последние годы было синтезировано множество пористых ПИЖ как методом прямого (однореакторного) синтеза, так и путём пост-синтетической модификации полимерных матриц. Широкое разнообразие ионных мономеров и доступных полимеризационных подходов позволяет целенаправленно варьировать структуру и функциональность материалов посредством оптимального подбора мономерного состава и условий синтеза.

Циклоприсоединение CO_2 с эпоксидами в присутствии пористых ПИЖ, как правило, протекает по трехэтапному механизму, включающему этапы активации и раскрытия эпоксидного кольца, введения молекулы CO_2 и внутримолекулярной циклизации. Лимитирующей стадией процесса является активация эпоксида. Ионные фрагменты полимерного каркаса, содержащие нуклеофильные анионы, инициируют раскрытия эпоксидного кольца, тогда как встроенные функциональные группы с донорно-акцепторными свойствами или металлические центры способствуют его активации. Развитая пористая структура обеспечивает улучшенный массообмен и локальное обогащение CO_2 , что дополнительно повышает каталитическую активность полимерных систем. В результате многие пористые ПИЖ проявляют высокую активность даже при мягких условиях, вплоть до комнатной температуры и атмосферного давления.

В настоящее время выделяют две основные стратегии получения пористых ПИЖ: (1) прямой синтез путём полимеризации ионных мономеров и (2) постсинтетическое формирование ионных фрагментов на предварительно сформированном пористом полимерном носителе. По сравнению с методами постсинтеза, прямой синтез обеспечивает более равномерное распределение ионных центров в объёме материала, что имеет принципиальное значение для гетерогенного катализа и, как правило, приводит к более высокой активности. Прямой синтез может осуществляться либо за счёт полимеризации ионных мономеров, либо посредством генерации ионных фрагментов *in situ* в процессе формирования полимерной сетки.

Использование мономеров, содержащих только одну полимеризуемую группу, зачастую приводит к образованию непористых материалов или полимеров с низкой удельной поверхностью. Формирование сверхсшитого каркаса с развитой пористостью достигается при применении мономеров с двумя и более полимеризуемыми группами либо при сополимеризации ионных мономеров с сшивающими агентами. Гомополимеризация, как правило, обеспечивает высокую плотность ионных фрагментов, однако требует использования многократно функционализированных и структурно жёстких мономеров, тогда как применение гибких мономеров часто сопровождается снижением пористости. Сополимеризация с линкерами расширяет спектр применимых мономеров, но нередко приводит к уменьшению плотности ионных центров.

Таким образом, целенаправленный молекулярный дизайн ионных мономеров – в частности, разработка соединений с жёсткой молекулярной архитектурой и несколькими полимеризуемыми группами – является ключевым условием получения пористых ионных полимеров с высокой удельной поверхностью и плотностью ионных фрагментов, что особенно важно для эффективного циклоприсоединения CO_2 в мягких условиях. Дополнительное введение донорных протонных групп (HBD) или металлических центров позволяет существенно повысить активность за счёт ускорения стадии активации эпоксидного субстрата.

Свободнорадикальная полимеризация остаётся наиболее широко изученным методом синтеза пористых ПИЖ для процессов циклоприсоединения CO_2 . Наряду с ней применяются и другие подходы, включая реакции кватернизации, алкилирования по Фриделю–Крафтсу и различные типы конденсационной полимеризации. Несмотря на достигнутый прогресс, далеко не все возможные сочетания ионных мономеров, способов сшивки и полимеризационных стратегий были систематически исследованы. Современные результаты указывают на то, что высокая удельная поверхность, нуклеофильная активность анионов и наличие донорных протонных групп или металлических центров являются определяющими факторами, обеспечивающими высокую эффективность каталитической конверсии CO_2 , особенно в мягких условиях. Эти критерии должны учитываться при дальнейшем выборе мономеров и синтетических подходов, а также при разработке материалов, ориентированных на практическое применение, с использованием доступных и экономически целесообразных исходных соединений.

2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные вещества

2,2'-азобис(изобутиронитрил) (ДАК), ацетон (Экос-1, 99,5 %), ацетонитрил (Компонент-Реактив, 99 %), 3-бромпропиламин гидробромид (99 %, Aldrich), 2-бромэтанол (95 %, Aldrich), 2-бромэтиламин гидробромид (99 %, Aldrich), 4-винилбензил хлорид (ВБХ, 99 %, Aldrich), 1-винилимидазолий (99 %, Aldrich), гидроксид натрия (Компонент реактив), гидрохинон (Aldrich), дивинилбензол (80 %, Aldrich), диметилсульфоксид (ДМСО, Экос-1, 99,9 %), диэтиловый эфир (ООО «Кузбассоргхим», 99,8 %), 1,4-дибромбутан (98%, Macklin), 1,8-дибромоктан (98 %, Macklin), 1,2-дибромэтан (99 %, Macklin), 1,2-дихлорэтан (99 %), 1-йодобутан (99 %, Aldrich), 1-йодгексан (99 %, Aldrich), 1-хлорбутан (99,5 %, Aldrich), метанол (Вектон, HPLC-gradient grade, 99,9 %), н-бутил бромид (99 %, Macklin), оксид стирола (>98 %, Macklin), пропиленоксид (>99 %, TCI), тетрагидрофуран (ТГФ, Экос-1, 99 %), толуол (Экос-1, 99,5 %), хлорацетон (96 %, Aldrich), хлоруксусная кислота (99 %, Aldrich), хлорид железа (III) (FeCl₃, 99 %, Aldrich), 2-хлорэтанол (96 %, Aldrich), 1-хлор-2,3-эпоксибутан («RM Engineering» LLC), 1,2-эпоксибутан (Aldrich), 1,2-эпоксигексан (>96 %, TCI), 1,2-эпоксициклогексан (>98 %, TCI), этанол (EtOH, Merck, 98 %), этилацетат (ЭА, Экос-1, 99,5 %). Углекислый газ CO₂ (99,999 мас%) и азот (99,999 мас%) были предоставлены компанией Monitoring (Санкт-Петербург, Россия).

Используемые растворители и реагенты очищали и сушили по стандартным методикам, описанным в руководстве Armaego [152].

2.2. Методы исследования

Спектры ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**) регистрировали на спектрометре Agilent DD2 с частотой 400 МГц в растворах CDCl₃, ДМСО-d₆, D₂O при использовании сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей в качестве внутреннего эталона (¹H, ¹³C). Химические сдвиги (δ) указаны в миллионных долях (м. д.). Мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР обозначена: s – синглет; д – дублет; дд – дублет дублетов; т – триплет, кв – квартет, м – мультиплет.

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре Shimadzu IRTracer-100 (Киото, Япония), оснащенного аксессуаром ATR с кристаллом ZnSe (Pike MIRacle, Северная Каролина, США) или алмазом (Pike GladiATR, Северная Каролина, США). Измерения проводились в режиме пропускания при комнатной температуре, 40 сканирований с разрешением 2 см⁻¹ в диапазоне 4000–600 см⁻¹.

Центрифугирование растворов полимеров проводили на Т-2190 центрифуге (Centrikon) при 10 000 оборот/мин в течение 7 минут при 25 °С.

Масс-спектры **МАЛДИ** (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization) измеряли с помощью масс-спектрометра Bruker Microflex LT, работающего в линейном режиме, с использованием транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малононитрила (DCTB) в качестве матрицы на шлифованной стальной пластине-мишени.

Анализ элементного состава проводили на анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия) для определения соотношения H, C, N, S и O в органических материалах. Содержание ионного компонента в полимере рассчитывали по формуле (Ф.2.1)

Измерение **пористости** и удельной **площади поверхности** проводили методом измерения изотерм адсорбции-десорбции N₂ при 77 К на приборе Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, США). Образцы были предварительно дегазированы при температуре 363 К в течение 6 ч в высоком вакууме 10⁻⁴ торр. Площадь поверхности (S_{БЭТ}) рассчитывали при P/P₀ = 0,05–0,30 по уравнению Брунауэр-Эммет-Тейлер (БЭТ/ВЕТ). Распределение пор по размерам было рассчитано на основе экспериментальных изотерм с использованием метода Barrett-Joyner-Halenda (ВЖ) по изотермам адсорбции/десорбции в диапазоне относительных парциальных давлений (P/P₀) 0,95–0,98.

Термогравиметрический (**ТГА**) и дифференциальный термический (**ДТА**) анализы с использованием синхронного термического анализатора DTG-60H (Shimadzu, Япония) были использованы для определения наличия термических эффектов в тестируемых материалах. Испытание проводили в диапазоне температур от 25 °С до 700 °С со скоростью нагрева 10 °С · мин⁻¹.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Анализ проводили на приборе LIBRA 200 MC Schottky (Carl Zeiss AG, Оберкохен, Германия). Для подготовки образцов полимеры, диспергированные ультразвуком в сухом этиловом спирте, были нанесены на стандартные медные сетки для просвечивающего электронного микроскопа. Условия работы ПЭМ, включая высокое напряжение (автоэлектронная пушка, работающая при напряжении 200 кВ) и предельное разрешение 0,12 нм, позволили получить точную и детальную визуализацию полимеров, раскрывающую их морфологию и структуру.

Химическая адсорбция CO₂ полученными полимерами была определена при 30 °С в соответствии со стандартными методиками Quantachrome для пористых материалов в данных условиях. Изотермы адсорбции CO₂ были получены на приборе Autosorb IQ ("Quantachrome Instruments", США). Навеску полимера в виде порошка помещали в ячейку, представляющую собой стеклянную трубку с колбой. Перед началом химической адсорбции CO₂ образцы дегазировали вакуумным турбомолекулярным насосом в течение 4 ч, чтобы устранить воду и любые другие адсорбированные полимером газы.

Конверсию и селективность, включая возможные продукты реакции с CO_2 и ЭХГ, определяли с помощью системы GC-MS на Shimadzu GCMS-QP 2020, оснащенной колонкой Restec RTX-5MS (60 м · 0,32 мм). Внутренняя сторона колонки была покрыта неподвижной фазой, которая разделяла продукты катализа. Толщина слоя неподвижной жидкости составляла 0,1 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий при постоянной скорости потока 2 мл · мин⁻¹. Температурная программа начиналась с 50 °С в течение 10 минут, затем повышалась до 250 °С со скоростью 20 °С · мин⁻¹ и поддерживалась в течение 40 минут.

Восстановление и повторное использование катализатора. После завершения реакции катализатор отделялся центрифугированием, промывался этанолом и этилацетатом и сушился при пониженном давлении при температуре 80 °С в течение 24 ч, далее повторно использовался в последовательных реакциях.

Циклоприсоединение CO_2 к эпоксидам. Процесс получения циклических карбонатов (ЦК) проводили в реакторе объемом 25 мл из нержавеющей стали, оснащенный магнитной мешалкой. В реакционную камеру реактора помещали ЭХГ (20 ммоль) и ионный катализатор (ИК) в количестве 0,5–3 мол% относительно субстрата. После загрузки реакционной смеси реактор вакуумировали до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ мбар для удаления воздуха и растворенных газов. Затем в реактор подавали CO_2 до заданного давления (0,5–2,0 МПа), нагревали систему до требуемой температуры (50–110 °С) и проводили реакцию при постоянном перемешивании в течение 0,5–3 ч. По завершении реакции реактор охлаждали до комнатной температуры, после чего давление CO_2 медленно сбрасывали через выпускной клапан. Реакционную смесь извлекали из реактора, при необходимости отделяли продукты реакции от катализатора центрифугированием и анализировали методом газовой хроматографии для определения конверсии эпоксида и выхода циклического карбоната. Принципиальная схема экспериментальной установки показана на рис. 21.

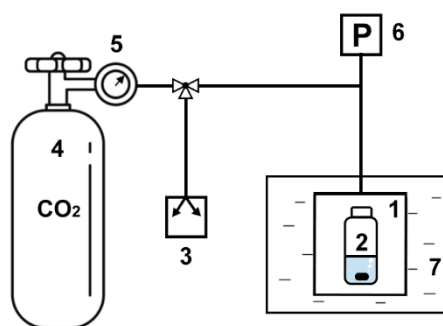
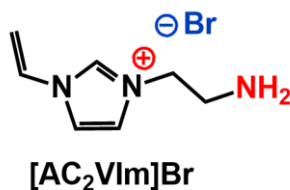


Рис. 21. Принципиальная схема устройства для проведения реакции циклоприсоединения CO_2 : 1 – реактор из нержавеющей стали, 2 – бюкс с мембраной и магнитной мешалкой, 3 – вакуумный насос, 4 – газовый баллон, 5 – манометр, 6 – электронный датчик давления, 7 – термостатируемая ванна

2.3. Синтез мономеров и полимеров

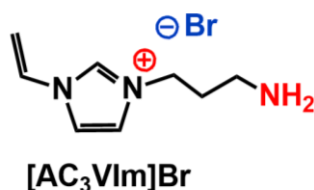
2.3.1. Синтез мономеров

3-(2-аминоэтил)-1-винилимидазол бромид ([AC₂VIm]Br)



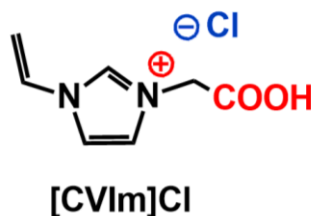
1-винилимидазол (68 ммоль) растворили в ацетонитриле (25 мл), поместили в трехгорлую колбу, оснащенную обратным холодильником, и перемешивали при 78 °С в атмосфере азота. Отдельно 2-бромэтиламин гидробромид (68 ммоль) растворяли в ацетонитриле (15 мл) в круглодонной колбе и перемешивали при 50 °С. Затем смесь 2-бромэтиламин гидробромида по каплям перелили в трехгорлую колбу и оставили перемешиваться на магнитной мешалке при температуре 78 °С на 24 ч. Полученный осадок [AVIm]Br·HBr отделяли от жидкой фазы и трижды промывали безводным этанолом (3 · 50 мл). Остатки растворителя удаляли под вакуумом при температуре 50 °С. На следующем этапе для удаления HBr, [AVIm] Br·HBr растворяли в воде и добавляли эквимолярное количество NaOH и перемешивали смесь при комнатной температуре в течение 12 ч. Избыток воды удаляли под вакуумом при температуре 50 °С, а полученный осадок растворяли в метаноле и оставляли перемешиваться в течение 6 ч при комнатной температуре. Затем раствор отфильтровывали от осадка и удаляли избыток метанола под вакуумом при температуре 50 °С. Продукт: светло-коричневый порошок. Выход: 64 %. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): δ 9,53 (д, 1H, ArH имид.), 8,23 (к, 1H, ArH имид.), 7,91 (т, 1H, ArH имид.), 7,34 (м, 1H, -CH=, винил), 5,98 (дд, 1H, -CH=CH₂ цис), 5,41 (дд, 1H, -CH=CH₂ транс), 4,22 (м, 2H, -CH₂-NH₂), 2,95 (м, 2H, N-CH₂-). ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d₆): δ 135,90 (C=N, имид. кольцо), 129,05 (=C-, винил), 123,88 (C=C, имид. кольцо), 119,00 (C=C, имид. кольцо), 108,77 (=CH₂, винил), 59,30 (-CH₂-), 52,28 (-CH₂-). FT-IR (см⁻¹): 3400-3200 (δ N-H, первичный амин), 3061 (=C-H, имид.), 2951 (C-H, метилен), 2860 (C-H, метилен), 1651 (C=C, винил), 1568 (C=N, имид.), 1548 (ν N-H, первичный амин), 1167 (C-N⁺, имид. катион), 956 (C-H, винил). МАЛДИ-ТОФ m/z: 138,2 ([AC₂VIm]⁺), 357,2 ([AC₂VIm]₂Br⁺). Элементный анализ: вычислено, %: С 38,6, Н 5,6, N 19,3, найдено, %: С 37,9, Н 5,6, N 12,7. M_r = 218,109 г · моль⁻¹.

3-(3-аминопропил)-1-винилимидазол бромид ([AC₃VIm]Br).



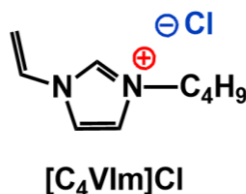
Синтез аналогичен синтезу [AC₂VIm]Br. Продукт: светло-коричневый порошок. Выход: 56 %. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): δ 9,62 (д, 1H, ArH имид.), 8,26 (т, 1H, ArH имид.), 7,98 (д, 1H, ArH имид.), 7,34 (дд, 1H, -CH=, винил), 6,00 (дд, 1H, -CH=CH₂ цис), 5,43 (дд, 1H, -CH=CH₂ транс), 4,35 (т, 2H, -CH₂-NH₂), 3,39 (с, 2H, -NH₂), 2,88 (м, 2H, -CH₂-), 2,50 (р, 1H, -CH₂-), 2,16 (р, 2H, -CH₂-). ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d₆): δ 135,66 (C=N, имид. кольцо), 128,92 (-C=, винил), 123,15 (C=C, имид. кольцо), 119,23 (C=C, имид. кольцо), 108,71 (=CH₂, винил), 46,35 (-CH₂-), 40,15 (-CH₂-), 39,1 (-CH₂-). FT-IR (см⁻¹): 3400-3200 (δ N-H, первичный амин), 3073 (=C-H, имид.), 2942 (C-H, метилен), 2866 (C-H, метилен), 1651 (C=C, винил), 1570 (C=N, имид.), 1551 (ν N-H, первичный амин), 1169 (C-N⁺, имид. катион), 956 (C-H, винил). МАЛДИ-ТОФ m/z: 152,0 ([AC₃VIm]⁺), 336,1 ([AC₃VIm][C₃H₅NH₂]Br⁺), 393,2 ([AC₃VIm]₂Br⁺). Элементный анализ: рассчитано С 41,4, Н 6,0, N 18,1, найдено С 29,6, Н 6,8, N 12,7. M_r = 232,109 г · моль⁻¹.

[CVIm]Cl (3-карбоксиметил-1-винилимидазол хлорид).



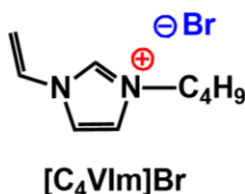
2-хлоруксусную кислоту растворяли в этилацетате (массовое соотношение 1:3) и перемешивали при 50 °С в течение 20 минут до полного растворения. К раствору этилацетата добавляли ингибитор полимеризации (гидрохинон) в количестве 1 мас% от 1-винилимидазола. 1-винилимидазол добавляли к раствору этилацетата (молярное соотношение 1-винилимидазола и 2-хлорохина составляло от 1:1 до 1:2,5) и перемешивали на магнитной мешалке при 50 °С в течение 48 ч. Полученный белый осадок промывали этилацетатом, фильтровали и сушили при пониженном давлении при температуре 50 °С до постоянной массы. Продукт: белый порошок. Выход: 25,2 %. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): δ 9,60 (д, 1H, имид. кольцо), 8,28 (д, 1H, имид. кольцо), 7,91 (д, 1H, имид. кольцо), 7,43 (дд, 1H, (-CH=) винил), 6,01 (дд, 1H, (=CH₂) винил), 5,45 (дд, 1H, (=CH₂) винил), 5,22 (с, 2H). ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d₆): δ 167,88 (-C(O)-OH), 136,64 (C=N, имид. кольцо), 128,87 (-C=, винил.), 124,72 (C=C, имид. кольцо), 118,54 (C=C, имид. кольцо), 109,09 (=CH₂, винил), 50,08 (-CH₂-). FT-IR (см⁻¹): 3089 (=C-H, имид.), 2951 (C-H, метилен), 2860 (C-H, метилен), 1717 (C=O, кислотная группа), 1655 (C=C, винил), 1572 (C=N, имид.), 1549 (C=C, имид.), 1408 (-CH₂-CO-1180 (C-N⁺, имид. катион), 957 (C-H, винил). МАЛДИ-ТОФ m/z: 153,2 ([CVIm]⁺), 305,4 ([CVIm]₂-H⁺). Элементный анализ: вычислено, %: С 44,6, Н 4,8, N 14,9; найдено, %: С 44,4, Н 5,1, N 14,8. M_r = 188,617 г · моль⁻¹.

3-бутил-1-винилимидазол хлорид ([C₄VIm]Cl).



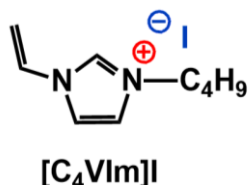
1-винилимидазол (27 ммоль), 1-хлорбутан (27 ммоль) и гидрохинон (1 мол% от 1-винилимидазола) поместили в круглодонную колбу перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и затем при температуре 60 °С в течение 12 ч в атмосфере азота. Образовавшийся продукт промывали от непрореагировавших компонентов этилацетатом (3 · 50 мл) и затем сушили под вакуумом в течение 24 ч при комнатной температуре до постоянства массы. Продукт: желтая вязкая жидкость. Выход: 98 %. **¹H ЯМР** (400 МГц, CDCl₃): δ 11,13 (т, 1H, Им), 7,99 (т, 1H, имид.), 7,63 (т, 1H, имид.), 7,49 (дд, 1H, винил (-CH=)), 6,00 (дд, 1H, винил (=CH₂)), 5,31 (дд, 1H, винил (=CH₂)), 4,35 (т, 2H, N-CH₂-), 1,93-1,84 (м, 1H, -CH₂-), 1,39-1,3 (м, 1H, -CH₂-), 0,91 (т, 3H, -CH₃). **¹³C ЯМР** (400 МГц, CDCl₃): δ 136,63 (C=N, имид.), 128,54 (-C=, винил), 122,73 (C=C, имид. кольцо), 119,41 (C=C, имид. кольцо), 109,43 (=CH₂, винил), 50,12 (-CH₂-), 32,10 (-CH₂-), 19,49 (-CH₂-), 13,47 (-CH₃). **FT-IR** (см⁻¹): 3092 (-CH₃), 3032 (=C-H, имид.), 2955 (ν C-H, метилен), 2872 (ν C-H, метилен), 1653 (C=C, винил), 1556 (C=N, имид.), 1539 (C=C, имид.), 1160 (C-N⁺, имид. катион), 984 (C-H, винил), 738 (C-H, имид.). **МАЛДИ-ТОФ** m/z: 151,1 ([C₄VIm]⁺), 337,1 ([C₄VIm]₂Cl⁺). **Элементный анализ**: вычислено, %: C 57,9, H 8,1, N 15,0; найдено, %: C 56,4, H 11,5, N 15,2. M_r = 186,687 г · моль⁻¹.

3-бутил-1-винилимидазол бромид ([C₄VIm]Br).



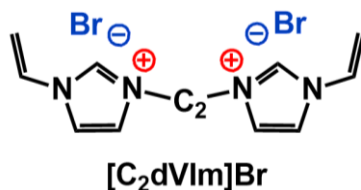
Синтез аналогичен синтезу [C₄VIm]Cl. Продукт: оранжевая вязкая жидкость. Выход: 95 %. **¹H ЯМР** (400 МГц, CDCl₃): δ 11,05 (т, 1H, имид.), 7,81 (т, 1H, имид.), 7,57-7,51 (м, 1H, имид.), 7,49 (дд, 1H, винил (-CH=)), 5,99 (дд, 1H, винил (=CH₂)), 5,39 (дд, 1H, винил (=CH₂)), 4,41 (т, 2H, N-CH₂-), 1,94 (м, 1H, -CH₂-), 1,45-1,35 (м, 1H, -CH₂-), 0,96 (т, 3H, -CH₃). **¹³C ЯМР** (400 МГц, CDCl₃): δ 136,37 (C=N, имид.), 128,27 (-C=C, винил), 122,47 (C=C, имид. кольцо), 119,01 (C=C, имид. кольцо), 109,82 (=CH₂, винил), 50,21 (-CH₂-), 32,04 (-CH₂-), 19,44 (-CH₂-), 13,41 (-CH₃). **FT-IR**: ν (см⁻¹): 3089 (-CH₃), 3032 (=C-H, имид.), 2955 (ν C-H, метилен), 2872 (ν C-H, метилен), 1653 (C=C, винил), 1556 (C=N, имид.), 1539 (C=C, имид.), 1159 (C-N⁺, имид. катион), 982 (C-H, винил), 739 (C-H, имид.). **МАЛДИ-ТОФ** m/z: 151.1 ([C₄VIm]⁺). **Элементный анализ**: вычислено, %: C 46,8, H 6,5, N 12,1; найдено, %: C 46,4, H 9,21, N 11,9. M_r = 231,137 г · моль⁻¹.

3-бутил-1-винилимидазол йодид ([C₄VIm]I).



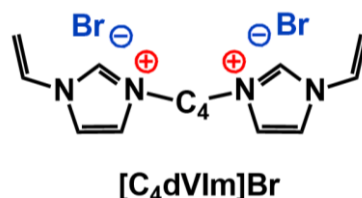
Синтез аналогичен синтезу [C₄VIm]Cl. Продукт: коричневая вязкая жидкость. Выход: 96 %. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ 10,75 (т, 1Н, имид.), 7,70 (т, 1Н, имид.), 7,49 (т, 1Н, имид.), 7,43 (дд, 1Н, винил (-CH=)), 5,97 (дд, 1Н, винил (=CH₂)), 5,44 (дд, 1Н, винил (=CH₂)), 4,43 (т, 2Н, N-CH₂-), 1,96 (м, 1Н, -CH₂-), 1,45-1,35 (м, 1Н, CH₂-), 0,98 (т, 3Н, -CH₃). ¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ 135,88 (C=N, имид.), 128,14 (-C=, винил), 122,59 (C=C, имид. кольцо), 119,05 (C=C, имид. кольцо), 110,35 (=CH₂, винил), 50,42 (-CH₂-), 32,01 (-CH₂-), 19,47 (-CH₂-), 13,45 (-CH₃). FT-IR (см⁻¹): 3089 (-CH₃), 3032 (=C-H, Им), 2958 (ν C-H, метилен), 2872 (ν C-H, метилен), 1655 (C=C, винил), 1554 (C=N, имид.), 1539 (C=C, имид.), 1159 (C-N⁺, имид. катион), 982 (C-H, винил), 739 (C-H, имид.). МАЛДИ-ТОФ m/z: 151,1 ([C₄VIm]⁺), 428,9 ([C₄VIm]₂I⁺). Элементный анализ: вычислено, %: С 38,9, Н 5,4, N 10,7; найдено, %: С 38,5, Н 7,3, N 9,9. M_r = 278,137 г · моль⁻¹.

1,3-бис(3-винилимидазолий)этан дибромид ([C₂dVIm]Br).



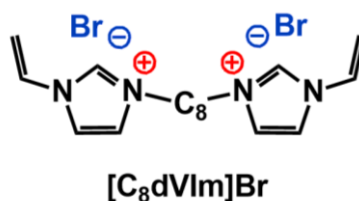
1-винилимидазол (33 ммоль), 1,2-дибромэтан (15,9 ммоль) и гидрохинон (1 мол% от 1-винилимидазола) растворили в 7 мл тетрагидрофурана и поместили в круглодонную колбу. Раствор перемешивали при 70 °С в течение 24 ч в атмосфере азота. Образовавшийся продукт промывали от непрореагировавших компонентов этилацетатом (3 x 50 мл) и затем сушили под вакуумом при комнатной температуре до постоянства массы. Продукт: белый порошок. Выход: 92%. ¹H ЯМР (400 МГц, D₂O): δ 7,81 (д, 1Н, имид.), 7,51 (д, 1Н, имид.), 7,08 (дд, 1Н, винил (-CH=)), 5,77 (дд, 1Н, винил (=CH₂)), 5,42 (дд, 1Н, винил (=CH₂)), 4,72 (с, 7Н, -CH₂-). ¹³C ЯМР (101 МГц, D₂O): δ 127,88 (-C=, винил), 122,68 (C=C, имид.), 120,43 (C=C, имид.), 110,39 (=CH₂, винил), 48,80 (-CH₂-, метилен). FT-IR (см⁻¹): 3100-2800 (ν C-H, метилен), 3051 (=C-H, имид.), 1653 (C=C, винил), 1568 (C=N, имид.), 1549 (C=C, имид.), 1177 (C-N⁺, имид. катион), 951 (C-H, винил), 737 (C-H, имид.), 592 (C-Br). МАЛДИ-ТОФ m/z: 201,0 ([C₂dVIm]Br⁺), 672,8 ([C₂dVIm]₂Br₃⁺). Элементный анализ: вычислено, %: С 38,3, Н 4,3, N 14,9; найдено, %: С 36,5, Н 6,0, N 13,9. M_r = 376,094 г · моль⁻¹.

1,3-бис(3-винилимидазолий)бутан дибромид ([C₄dVIm]Br).



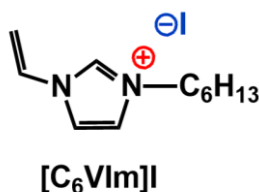
Синтез аналогичен синтезу [C₂dVIm]Br. Продукт: белый порошок. Выход: 94 %. ¹H ЯМР (400 МГц, D₂O): δ 7,80 (д, 1H, имид.), 7,60 (с, 1H, имид.), 7,15 (дд, 1H, (-CH=) винил), 5,81 (дд, 1H, винил (=CH₂)), 5,44 (дд, 1H, винил (=CH₂)), 4,31 (к, 2H, -N-CH₂-), 1,97 (м, 2H, -CH₂-). ¹³C ЯМР (101 МГц, D₂O): δ 128,06 (-C=, винил), 122,58 (C=C, имид.), 119,59 (C=C, имид.), 109,44 (=CH₂, винил), 48,95 (-CH₂-, метилен), 25,95 (-CH₂-, метилен). **FT-IR** (см⁻¹): 3100-2800 (ν C-H, метилен), 3034 (=C-H, имид.), 1651 (C=C, винил), 1562 (C=N, имид.), 1551 (C=C, имид.), 1163 (C-N⁺, имид. катион), 972 (C-H, винил), 737 (C-H, имид.), 592 (C-Br). **МАЛДИ-ТОФ** m/z: 325,0 ([C₄dVIm]Br⁺), 726,7 ([C₄dVIm]₂Br₃⁺). **Элементный анализ**: вычислено, %: C 41,6, H 4,9, N 13,9; найдено, %: C 40,3, H 6,31, N 13,3. M_r = 404,144 г · моль⁻¹.

1,3-бис(3-винилимидазолий)октан дибромид ([C₈dVIm]Br).



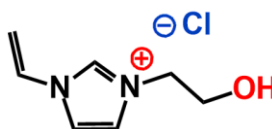
Синтез аналогичен синтезу [C₂dVIm]Br. Продукт: белый порошок. Выход: 95 %. ¹H ЯМР (400 МГц, D₂O): δ 7,78 (д, 1H, имид.), 7,58 (д, 1H, имид.), 7,21-7,08 (м, 1H, (-CH=) винил), 5,81 (дд, 1H, винил (=CH₂)), 5,44 (дд, 1H, винил (=CH₂)), 4,24 (т, 2H, -N-CH₂-), 1,90 (р, 3H, -CH₂-), 1,33 (д, 5H, -CH₂-). ¹³C ЯМР (101 МГц, D₂O): δ 128,13 (-C=, винил), 122,71 (C=C, имид.), 119,34 (C=C, имид.), 109,19 (=CH₂, винил), 49,81 (-CH₂-, метилен), 28,90 (-CH₂-, метилен), 27,74 (-CH₂-, метилен), 25,12 (-CH₂-, метилен). **FT-IR** (см⁻¹): 3100-2800 (ν C-H, метилен), 3052 (=C-H, имид.), 1649 (C=C, винил), 1570 (C=N, имид.), 1551 (C=C, имид.), 1169 (C-N⁺, имид. катион), 957 (C-H, винил), 737 (C-H, имид.), 594 (C-Br). **МАЛДИ-ТОФ** m/z: 381,0 ([C₈dVIm]₂Br₁⁺). **Элементный анализ**: вычислено, %: C 46,9, H 6,1, N 12,2; найдено, %: C 47,1, H 7,55, N 11,9. M_r = 260,257 г · моль⁻¹.

3-гексил-1-винилимидазол йодид ([C₆VIm]I).



1-винилимидазол (3,5 г, 37 ммоль) и 1-йодгексан (8,3 г, 37 ммоль) перемешивали при 60 °С в течение 24 ч. Полученную оранжевую вязкую жидкость промыли этилацетатом (3 x 50 мл), затем высушили под вакуумом при температуре 50 °С до постоянства массы. Продукт: коричневая вязкая жидкость. Выход: 98%. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): δ 9,47 (д, 1H, имид. кольцо), 8,21 (т, 1H, имид. кольцо), 7,95 (т, 1H, имид. кольцо), 7,29 (дд, 1H, (-CH=) винил), 5,96 (дд, 1H, (=CH₂) винил), 5,42 (дд, 1H, (=CH₂) винил), 4,20 (т, 2H, -CH₂-), 2,50 (р, 1H, -CH₂-), 1,83 (м, 2H, -CH₂-), 1,33-1,22 (к, 6H, -CH₂-), 0,89 – 0,82 (м, 2H, -CH₃). ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d₆): δ 135,28 (C=N, имид. кольцо), 128,89 (-C=, винил), 123,24 (C=C, имид. кольцо), 119,12 (C=C, имид. кольцо), 108,62 (=CH₂, винил), 49,21 (-CH₂-, метилен), 30,53 (-CH₂-, метилен), 29,00 (-CH₂-, метилен), 25,13 (-CH₂-, метилен), 21,83 (-CH₂-, метилен), 13,82 (-CH₃). FT-IR (см⁻¹): 3100-2800 (ν C-H. метилен), 3120 (-CH₃), 3061 (=C-H, имид.), 1651 (C=C, винил), 1568 (C=N, имид.), 1547 (C=C, имид.), 1162 (C-N⁺, имид. катион), 955 (C-H, винил), 758 (C-H, имид.). МАЛДИ-ТОФ m/z: 179,2 ([C₆VIm]⁺), 485,1 ([C₆VIm]₂I⁺). Элементный анализ: вычислено, %: C 43,2, H 6,3, N 9,2; найдено, %: C 42,4, H 6,1, N 8,8. M_r = 306,017 г · моль⁻¹.

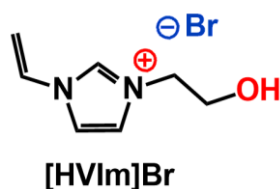
3-гидроксиэтил-1-винилимидазол хлорид ([HVIm]Cl).



[HVIm]Cl

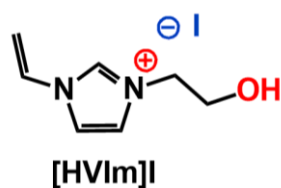
2-хлорэтанол (3 г, 37 ммоль), 1-винилимидазол (3,5 г, 37 ммоль) и гидрохинон (1 мол% от 1-винилимидазола) поместили в круглодонную колбу объемом 100 мл и перемешивали при 75 °С в течение 48 ч в атмосфере азота. Образовавшийся продукт промывали от непрореагировавших компонентов этилацетатом (3 · 50 мл) и затем сушили под вакуумом в течение 24 ч при комнатной температуре. Продукт: коричневая вязкая жидкость. Выход: 92 %. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): δ 9,58 (д, 1H, имид.), 8,26 (т, 1H, имид.), 7,93 (т, 1H, имид.), 7,37 (дд, 1H, (-CH=) винил), 6,01 (дд, 1H, винил (=CH₂)), 5,41 (дд, 1H, винил (=CH₂)), 4,27 (т, 2H, метилен), 3,75 (т, 2H, метилен). ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d₆): δ 135,96 (C=N, имид.), 129,08 (-C=C, винил), 123,88 (C=C, имид.), 118,99 (C=C, винил), 108,72 (=CH₂, винил), 59,27 (-CH₂-, метилен), 52,25 (-CH₂-, метилен). FT-IR (см⁻¹): 3500-3200 (ν O-H), 3078 (=C-H, имид.), 2951 (ν C-H, метилен), 2860 (ν C-H, метилен), 1653 (C=C, винил), 1570 (C=N, имид.), 1548 (C=C, имид.), 1170 (C-N⁺, имид. катион), 1071 (C-O), 960 (C-H, винил), 748 (C-H, имид.). МАЛДИ-ТОФ m/z: 139,1 ([HVIm]⁺), 313,2 ([HVIm]₂Cl⁺). Элементный анализ: вычислено, %: C 48,2, H 6,4, N 16,0; найдено, %: C 47,3, H 6,9, N 16,0. M_r = 174,637 г · моль⁻¹.

3-гидроксиэтил-1-винилимидазол бромид ([HVIm]Br).



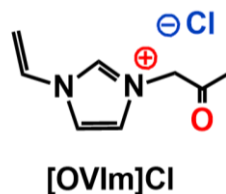
Синтез аналогичен синтезу [HVIm]Cl без использования растворителя при 70 °С в течение 24 ч. Продукт: желтая вязкая жидкость. Выход: 94 %. **¹H ЯМР** (400 МГц, ДМСО-d₆): δ 9,53 (t, 1H, имид.), 8,24 (t, 1H, имид.), 7,91 (t, 1H, имид.), 7,35 (dd, 1H, (–CH=) винил), 5,99 (dd, 1H, (=CH₂) винил), 5,42 (dd, 1H, (=CH₂) винил), 5,19 (dd, 1H, гидроксил), 4,38–4,12 (m, 2H, метилен), 3,75 (t, 2H, метилен). **¹³C ЯМР** (101 МГц, ДМСО-d₆): δ 136,11 (C=N, имид.), 129,26 (–C=, винил), 124,10 (C=C, имид.), 119,24 (C=C, имид.), 109,00 (=CH₂, винил), 59,51 (–CH₂–, метилен), 52,49 (–CH₂–, метилен). **ФТ-ИР** (см^{–1}): 3500–3200 (ν O–H), 3076 (=C–H, имид.), 2954 (C–H, метилен), 2875 (C–H, метилен), 1653 (C=C, винил), 1570 (C=N, имид.), 1168 (C–N⁺, имид. катион), 1068 (C–O), 958 (C–H, винил). **МАЛДИ-ТОФ** m/z: 139,2 ([HVIm]⁺), 357,2 ([HVIm]₂Br⁺). **Элементный анализ:** вычислено, %: С 38,4, Н 5,1, N 12,8; найдено, %: С 38,4, Н 5,5, N 12,4. M_r = 219,077 г · моль^{–1}.

3-гидроксиэтил-1-винилимидазол йодид ([HVIm]I).



Синтез аналогичен синтезу [HVIm]Cl без использования растворителя при 60 °С в течение 24 ч. Продукт: вязкая жидкость светло-жёлтого цвета. Выход: 98 %. **¹H ЯМР** (400 МГц, ДМСО-d₆): δ 9,47 (t, 1H, имид.), 8,22 (t, 1H, имид.), 7,90 (t, 1H, имид.), 7,34 (dd, 1H, (–CH=) винил), 5,98 (dd, 1H, (=CH₂) винил), 5,43 (dd, 1H, (=CH₂) винил), 5,16 (d, 1H, гидроксил), 4,26 (dd, 2H, метилен), 3,75 (q, 2H, метилен). **¹³C ЯМР** (101 МГц, ДМСО-d₆): δ 136,08 (C=N, имид.), 129,24 (–C=, винил), 124,09 (C=C, имид.), 119,26 (C=C, имид.), 109,07 (=CH₂, винил), 59,52 (–CH₂–, метилен), 52,54 (–CH₂–, метилен). **ФТ-ИР** (см^{–1}): 3500–3200 (O–H), 3076 (=C–H, имид.), 2951 (C–H, метилен), 2860 (C–H, метилен), 1649 (C=C, винил), 1568 (C=N, имид.), 1167 (C–N⁺, имид. катион), 1065 (C–O), 953 (C–H, винил). **МАЛДИ-ТОФ** m/z: 139,1([HVIm]⁺), 405,3([HVIm]₂I⁺). **Элементный анализ:** вычислено, %: С 31,6, Н 4,2, N 10,5, найдено, %: С 31,4, Н 4,8, N 10,6. M_r = 266,017 г · моль^{–1}.

3-(2-оксопропил)-1-винилимидазол хлорид ([OVIm]Cl).



1-винилимидазол (2,5 г, 26,6 ммоль), хлорацетон (2,4 г, 26,6 ммоль) и толуол (30 мл) поместили в круглодонную колбу, оснащенную магнитной мешалкой. Смесь перемешивали с обратным холодильником в течение 8 ч при 60 °С в атмосфере азота. Полученный коричневый твердый продукт промывали этилацетатом (3 · 50 мл) и сушили в вакууме при температуре 50 °С до постоянной массы. Продукт: светло-коричневый порошок. Выход: 88 %. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): δ 9,47 (t, 1H, имид.), 8,28 (t, 1H, имид.), 7,78 (t, 1H,), 7,44 (dd, 1H, (–CH=) винил), 6,02 (dd, 1H, (=CH₂) винил), 5,45 (dd, 1H, (=CH₂) винил), 5,42 (s, 2H, (–CH₂–CO–) ацетил), 2,27 (s, 3H, (–CO–CH₃) ацетил). ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d₆): δ 200,25 (C=O), 136,88 (C=N, имид.), 129,28 (–C=, винил), 125,02 (C=C, имид.), 118,87 (C=C, имид.), 109,37 (=CH₂, винил), 58,18 (–CH₂–), ацетил), 27,43 (–CH₃). FT-IR (см⁻¹): 3500-3300 (обертон νCO), 3096 (=C–H, имид.), 1651 (C=C, винил), 1571 (C=N, имид.), 1545 (C=C, имид.), 1429 (δ CH₂, –CH₂–CO–), 1358 (δ CH₃, CH₃–CO–), 1186 (C–N⁺, имид. катион), 979 (C–H, винил), 763 (C–H, имид.). МАЛДИ-ТОФ m/z: 151,2 ([OVIm]⁺), 337,2 ([OVIm]₂Cl⁺). Элементный анализ: вычислено, %: С 51,5, Н 5,6, N 15,0; найдено, %: С 50,0, Н 6,5, N 14,6. M_r = 186,617 г · моль⁻¹.

2.4. Синтез ионных сшитых полимеров – СП

Ионные сшитые полимеры (СП) были получены методом свободнорадикальной сополимеризации синтезированных ранее ионных мономеров (ИМ) на основе 1-винилимидазолия с дивинилбензолом (ДВБ), выполняющим роль сшивающего агента. Использование ДВБ позволяет формировать сетчатую полимерную структуру и регулировать содержание ионных фрагментов в полимерной матрице. Общая схема синтеза СП представлена на рис. 22.



Рис. 22. Общая схема синтеза ионных сшиты полимеров (СП).

2.4.1. Варьирование параметров для синтеза сополимеров ИМ-ДВБ

Как упоминалось выше, для получения эффективных гетерогенных катализаторов принципиальное значение имеют такие характеристики полимерных материалов, как плотность ионных фрагментов, их доступность на поверхности, а также удельная площадь поверхности и пористость. Указанные параметры в значительной степени определяются условиями полимеризации и могут быть целенаправленно оптимизированы путём изменения состава реакционной смеси и параметров синтеза. В частности, оптимизация процесса была направлена на формирование сетчатой полимерной структуры с максимальным содержанием ионного компонента.

В рамках данной работы было проведено систематическое исследование влияния основных параметров синтеза на конечные параметры полимера с использованием ионного мономера $[HVIm]Br$. Основное внимание уделялось влиянию соотношения ионного мономера и сшивающего агента, концентрации инициатора и природы растворителя. В качестве базовых условий использовалась смесь этанола и воды в массовом соотношении $EtOH:H_2O = 2:1$, массовое соотношение мономерной смеси к растворителю составляло 1:6. Полимеризацию инициировали азобисизобутиронитрилом (ДАК) в количестве 5 мас% относительно суммарной массы мономеров и проводили при 70 °С в течение 24 ч. Критериями оценки конечных свойств полученных полимеров стали содержание ионного компонента и количественные параметры, характеризующие поверхность полимеров: удельная площадь, объем и диаметр пор.

Соотношение мономеров.

Влияние состава исходной мономерной смеси на структурные характеристики СП и степень включения ионного компонента в полимерный каркас изучали на серии сополимеров с различным молярным соотношением $[HVIm]Br$ к ДВБ. Полученные СП обозначили как $pDHBBr-m/n$, где $m = 6-1$ соответствует содержанию ДВБ, а $n = 1-6$ – содержанию $[HVIm]Br$. Полимеры были охарактеризованы с точки зрения удельной поверхности и эффективности включения ионных компонентов; обобщенные данные представлены в таблице 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота и анализ элементного состава представлены в приложении Б.1.

Концентрация инициатора.

Влияние концентрации инициатора на полимеризацию изучали на системе $[HVIm]Br:ДВБ$ с мольным соотношением 2:1 в растворителях $EtOH:H_2O$ (2:1 по массе) при массовом соотношении мономерной смеси к растворителю 1:6. Полимеризацию проводили с различными концентрациями ДАК (2, 5, 10 и 20 мас%). Полученные полимеры, обозначенные как $pDHBBr-x$ (где x представляет концентрацию инициатора в мас%), были охарактеризованы с точки зрения

свойств поверхности и содержания ионов (таблица 4). Соответствующие изотермы адсорбции–десорбции азота показаны в приложении Б.3.

Растворитель.

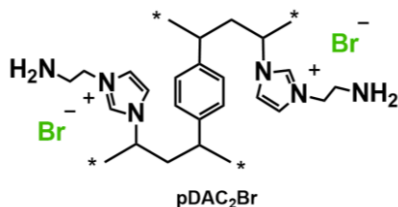
Для оценки влияния природы растворителя на процессы фазового разделения и формирования пористой структуры использовали растворители различной полярности, включая диметилсульфоксид (ДМСО), бинарные системы спирт/вода и тройные системы EtOH/этилацетат/вода (таблица 3). Полимеризацию осуществляли на системе [NVIIm]Br:ДВБ с мольным соотношением 2:1 и концентрацией ДАК (5 мас%) при массовом соотношении мономерной смеси к растворителю 1:6.

2.4.2. Ряд ионных сшитых полимеров (СП)

СП были синтезированы методом свободнорадикальной сополимеризации полученных ранее мономеров ИМ. В качестве сомономера и сшивающего агента был выбран дивинлбензол (ДВБ). Общая методика синтеза представлена ниже.

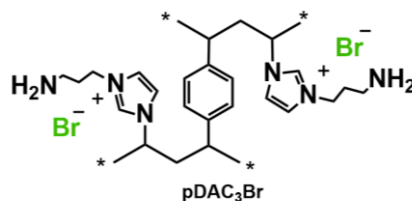
Методика I. ИМ и ДВБ смешивали в мольном соотношении 2:1 с добавлением инициатора ДАК в количестве 5 мас% относительно суммарной массы мономеров. В качестве растворителя использовали смесь EtOH/H₂O в массовом соотношении 3:1; массовое соотношение мономерной смеси к растворителю составляло 1:6. Полимеризацию проводили в герметичной дегазированной запаянной ампуле при температуре 70 °С в течение 24 ч. После охлаждения проводили горячую экстракцию непрореагировавших мономеров и растворимых примесей из твердого полимера этилацетатом (24 ч × 150 мл). Полученный твердый полимер собирали центрифугированием, а затем сушили при пониженном давлении при температуре 90 °С до постоянной массы. Все СП были получены с использованием синтезированного ранее ряда мономеров.

Сополимер 3-(2-аминоэтил)-1-винилимидазолия бромид и дивинлбензола (2:1) (pDAC₂Br).



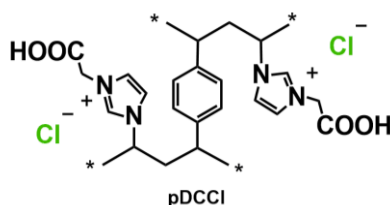
Синтез полимера проведен на основе 3-(2-аминоэтил)-1-винилимидазолия бромид [AC₂VIm]Br и ДВБ по Методике I. Выход: 62,2 %. FT-IR (см⁻¹): 3400–3200 (δ N–H, первичный амин), 3061 (=C–H, имид.), 2924 (C–H, метилен), 2860 (C–H, метилен), 1568 (C=N, имид.), 1552 (ν N–H, первичный амин), 1445 (ν_{Ar}, ДВБ), 1161 (C–N⁺, имид. катион), 838 (δ –NH₂), 662 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 50,9, Н 6,1, N 14,8, найдено, %: С 49,0, Н 4,6, N 8,1.

Сополимер 3-(3-аминопропил)-1-винилимидазолия бромида и дивинилбензола (2:1) (pDAC₃Br).



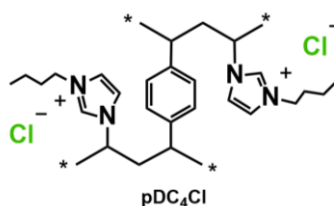
Синтез полимера проведен на основе 3-(2-аминопропил)-1-винилимидазолия бромида [AC₃VIm]Br и ДВБ по Методике I. Выход: 77,5 %. FT-IR (см⁻¹): 3400–3200 (δ N–H, первичный амин), 2924 (C–H, метилен), 2873 (C–H, метилен), 1568 (C=N, имид.), 1551 (ν N–H, первичный амин), 1445 (ν_{Ar} , ДВБ), 1161 (C–N⁺, имид. катион), 831 (δ –NH₂), 652 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: C 52,5, H 6,4, N 14,1, найдено, %: C 57,0, H 6,2, N 9,1.

Сополимер 3-карбоксиметил-1-винилимидазолия хлорида и дивинилбензола (2:1) (pDCCI).



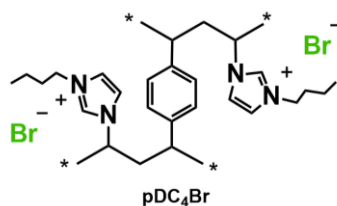
Синтез полимера проведен на основе 3-карбоксиметил-1-винилимидазолия хлорида [CVIm]Cl и ДВБ по Методике I. Выход: 97,7 %. FT-IR (см⁻¹): 3089 (=C–H, имид.), 2951 (C–H, метилен), 1735 (C=O, кислотная группа), 1570 (C=N, имид.), 1554 (C=C, имид.), 1433 (ν_{Ar} , ДВБ), 1408 (–CH₂–CO–), 1165 (C–N⁺, имид. катион), 652 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: C 55,8, H 5,7, N 11,3, найдено, %: C 57,0, H 6,3, N 10,1.

Сополимер 3-бутил-1-винилимидазолия хлорида и дивинилбензола (2:1) (pDC₄Cl).



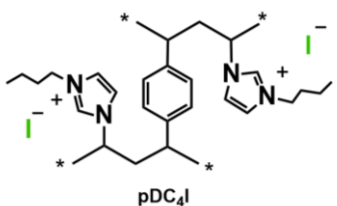
Синтез полимера проведен на основе 3-бутил-1-винилимидазолия хлорида [C₄VIm]Cl и ДВБ по Методике I. Выход: 54,5 %. FT-IR (см⁻¹): 3130 (–CH₃), 3032 (=C–H, имид.), 2960 (ν C–H, метилен), 1558 (C=N, имид.), 1552 (C=C, имид.), 1454 (ν_{Ar} , ДВБ), 1159 (C–N⁺, имид. катион), 752 (C–H, имид.), 654 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: C 66,8, H 8,0, N 11,1, найдено, %: C 69,3, H 7,5, N 8,2.

Сополимер 3-бутил-1-винилимидазолия бромида и дивинилбензола (2:1) (pDC₄Br).



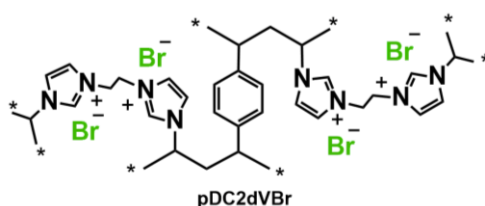
Синтез полимера проведен на основе 3-бутил-1-винилимидазолия бромида [C₄VIm]Br и ДВБ согласно по Методике I. Выход: 45,6 %. FT-IR (см⁻¹): 3131 (–CH₃), 3025 (=C–H, имид.), 2959 (ν C–H, метилен), 1566 (C=N, имид.), 1553 (C=C, имид.), 1444 (νAr, ДВБ), 1161 (C–N⁺, имид. катион), 752 (C–H, имид.), 652 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 56,8, Н 6,8, N 9,5, найдено, %: С 64,6, Н 6,0, N 6,7.

Сополимер 3-бутил-1-винилимидазолия йодида и дивинилбензола (2:1) (pDC₄I).



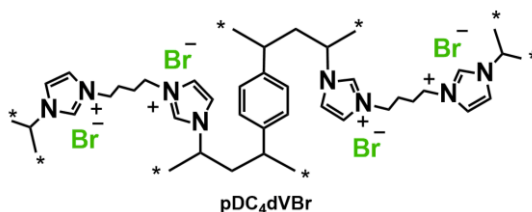
Синтез полимера проведен на основе 3-бутил-1-винилимидазолия йодида [C₄VIm]I и ДВБ по Методике I. Выход: 43,7 %. FT-IR (см⁻¹): 3124 (–CH₃), 3025 (=C–H, имид.), 2959 (ν C–H, метилен), 1564 (C=N, имид.), 1551 (C=C, имид.), 1454 (νAr, ДВБ), 1158 (C–N⁺, имид. катион), 748 (C–H, имид.), 650 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 48,1, Н 5,9, N 8,3, найдено, %: С 60,3, Н 7,2, N 6,3.

Сополимер 1,3-бис(3-винилимидазолий)этан дибромид и дивинилбензола (2:1) (pDC₂dVBr).



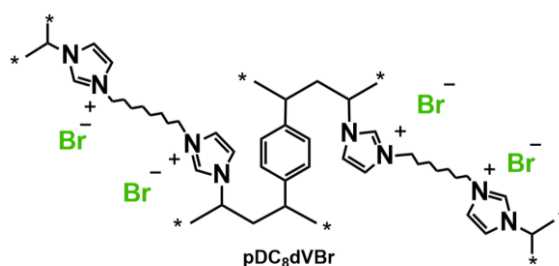
Синтез полимера проведен на основе [C₂dVIm]Br и ДВБ по Методике I. Выход: 95,8 %. FT-IR (см⁻¹): 3100–2800 (ν C–H, метилен), 1558 (C=N, имид.), 1552 (C=C, имид.), 1445 (νAr, ДВБ), 1161 (C–N⁺, имид. катион), 752 (C–H, имид.), 650 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 46,3, Н 4,8, N 12,7, найдено, %: С 44,4, Н 5,4, N 11,0.

Сополимер 1,3-бис(3-винилимидазолий)бутан дибромид и дивинилбензола (2:1) (pDC₄dVBr).



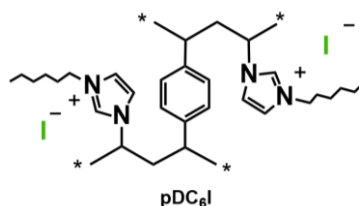
Синтез полимера проведен на основе 1,3-бис(3-винилимидазолий)бутан дибромида [C₄dVIm]Br и ДВБ по Методике I. Выход: 99,8 %. FT-IR (см⁻¹): 3100–2800 (ν C–H, метилен), 1564 (C=N, имид.), 1553 (C=C, имид.), 1449 (νAr, ДВБ), 1155 (C–N⁺, имид. cation), 752 (C–H, имид.), 650 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 48,6, Н 5,4, N 11,9, найдено, %: С 46,3, Н 5,5, N 10,9.

Сополимер 1,3-бис(3-винилимидазолий)октан дибромида и дивинилбензола (2:1) (pDC₈dVBr).



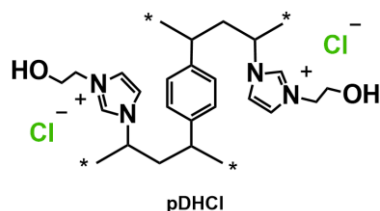
Синтез полимера проведен на основе 1,3-бис(3-винилимидазолий)октан дибромида [C₈dVIm]Br и ДВБ по Методике I. Выход: 97,6 %. FT-IR (см⁻¹): 3100–2800 (ν C–H, метилен), 1566 (C=N, имид.), 1549 (C=C, имид.), 1454 (νAr, ДВБ), 1158 (C–N⁺, имид. катион), 748 (C–H, имид.), 648 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 59,6, Н 6,3, N 10,7, найдено, %: С 50,9, Н 6,3, N 10,1.

Сополимер 3-гексил-1-винилимидазолия йодида и дивинилбензола (2:1) (pDC₆I).



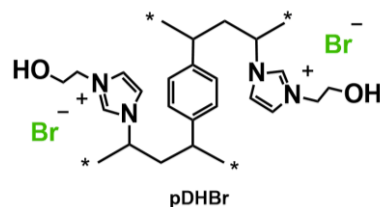
Синтез полимера проведен на основе 3-гексил-1-винилимидазолия йодида [C₆VIm]I и ДВБ по Методике I. Выход: 31,9 %. FT-IR (см⁻¹): 3100–2800 (ν C–H, метилен), 3028 (=C–H, имид.), 1562 (C=N, имид.), 1552 (C=C, имид.), 1155 (C–N⁺, имид. катион), 709 (C–H, имид.). Элементный анализ: вычислено, %: С 51,8, Н 6,5, N 7,6, найдено, %: С 70,1, Н 7,5, N 4,1.

Сополимер 3-гидроксиэтил-1-винилимидазолия хлорида и дивинилбензола (2:1) (pDHCl).



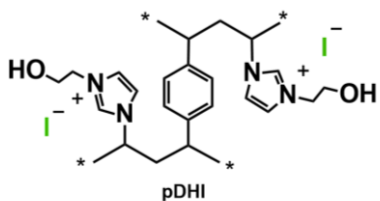
Синтез полимера проведен на основе 3-гидроксиэтил-1-винилимидазолия хлорида [HVIm]Cl и ДВБ по Методике I. Выход: 92,5 %. FT-IR ν (cm^{-1}): 3500–3200 (ν O–H), 3075 ($=\text{C}-\text{H}$, имид.), 2951 (ν C–H, метилен), 2875 (ν C–H, метилен), 1568 (C=N, имид.), 1551 (C=C, имид.), 1433 (ν Ar, ДВБ), 1160 (C–N⁺, имид. катион), 1065 (C–O), 748 (C–H, имид.), 650 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: C 59,1, H 6,9, N 11,9, найдено, %: C 59,1, H 7,6, N 11,1.

Сополимер 3-гидроксиэтил-1-винилимидазолия бромиды и дивинилбензола (2:1) (pDHBr).



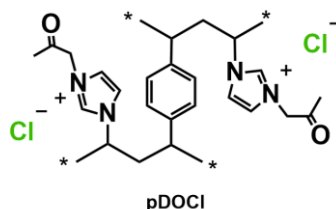
Синтез полимера проведен на основе 3-гидроксиэтил-1-винилимидазолия бромиды [HVIm]Br и ДВБ по Методике I. Выход: 80,6 %. FT-IR ν (cm^{-1}): 3500–3200 (ν O–H), 3067 ($=\text{C}-\text{H}$, имид.), 2927 (ν C–H, метилен), 2875 (ν C–H, метилен), 1568 (C=N, имид.), 1550 (C=C, имид.), 1444 (ν Ar, ДВБ), 1159 (C–N⁺, имид. катион), 1063 (C–O), 754 (C–H, имид.), 650 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: C 49,6, H 5,8, N 10,1, найдено, %: C 51,2, H 6,11, N 9,1.

Сополимер 3-гидроксиэтил-1-винилимидазолия йодида и дивинилбензола (2:1) (pDHI).



Синтез полимера проведен на основе 3-гидроксиэтил-1-винилимидазолия йодида [HVIm]I и ДВБ по Методике I. Выход: 89,2 %. FT-IR ν (cm^{-1}): 3500–3200 (ν O–H), 3073 ($=\text{C}-\text{H}$, имид.), 2926 (ν C–H, метилен), 2875 (ν C–H, метилен), 1566 (C=N, имид.), 1549 (C=C, имид.), 1443 (ν Ar, ДВБ), 1157 (C–N⁺, имид. катион), 1061 (C–O), 750 (C–H, имид.), 648 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: C 42,5, H 4,9, N 8,6, найдено, %: C 44,6, H 5,2, N 8,2.

Сополимер 3-(2-оксопропил)-1-винилимидазолия хлорида и дивинилбензола (2:1) (pDOCl).



Синтез полимера проведен на основе 3-(2-оксопропил)-1-винилимидазолия хлорида [OVIm]Cl и ДВБ по Методике I. Выход: 89,0 %. FT-IR (см⁻¹): 3500–3300 (overtone νCO), 3059 (=C–H, имид.), 1726 (C=O), 1570 (C=N, имид.), 1552 (C=C, имид.), 1429 (δ CH₂, –CH₂–CO–), 1358 (δ CH₃, CH₃–CO–), 1163 (C–N⁺, имид. катион), 764 (C–H, имид.), 650 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 62,0, Н 6,4, N 11,1, найдено, %: С 59,8, Н 6,9, N 10,2.

2.5. Синтез ионных гиперсшитых полимеров – ГСП

Плотность ионных фрагментов, их доступность на поверхности, а также удельная площадь поверхности и пористость в значительной степени определяются морфологией полимерного каркаса и условиями его формирования и могут быть целенаправленно оптимизированы путём изменения состава реакционной смеси и параметров синтеза. В частности, при разработке ионных гиперсшитых полимеров (ГСП) оптимизация была направлена на формирование жёсткого разветвлённого каркаса с высокой удельной поверхностью при сохранении достаточного содержания ионного компонента.

Синтез ГСП в данной работе осуществляли в два последовательных этапа (рис. 23):

- (1) получение сшитого ионного полимерного предшественника методом свободнорадикальной сополимеризации;
- (2) последующее дополнительное сшивание полимерного каркаса по реакции алкилирования Фриделя–Крафтса.

2.5.1. Подбор параметров синтеза ионных гиперсшитых полимеров

На первом этапе синтезировали сшитый ионный полимерный предшественник (ИПП) на основе дивинилбензола (ДВБ), винилбензилхлорида (ВБХ) и ионного мономера ИМ (рис. 23). Полимеризацию проводили методом свободнорадикальной сополимеризации.

Перед синтезом серии полимеров на основе различных мономеров ИМ был выполнен подбор параметров синтеза предшественника, включающий оптимизацию состава мономерной смеси, концентрации инициатора и природы растворителя. Оценку полученных материалов проводили на стадии полимерного предшественника; основными критериями служили выход продукта, удельная площадь поверхности и степень включения ионного компонента в полимерный каркас.

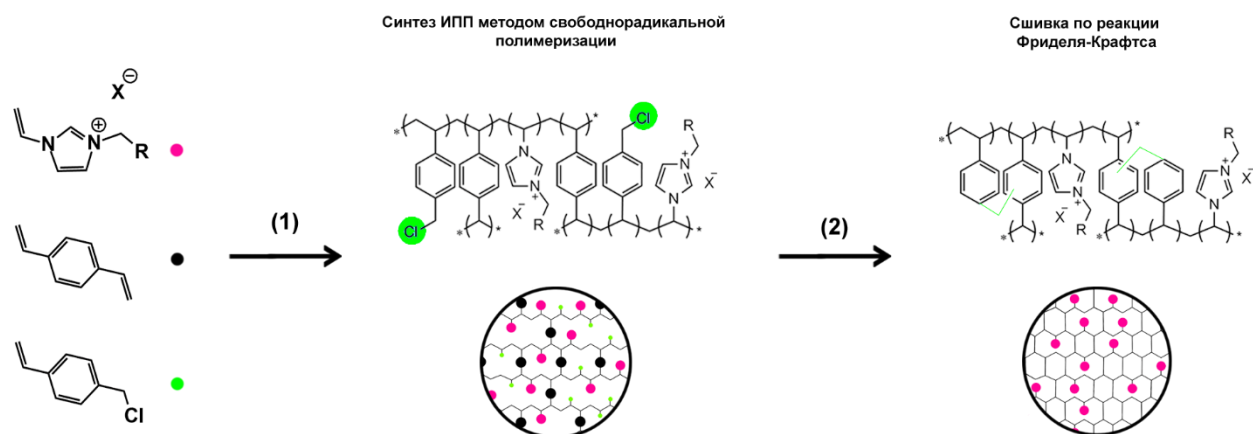


Рис. 23. Принципиальная схема двухстадийного синтеза ионных гипершитых полимеров (ГСП).

Подбор состава мономерной смеси.

Влияние состава исходной мономерной смеси на формирование структуры полимерного предшественника изучали при варьировании мольного соотношения ионного мономера ИМ и сшивающих компонентов. Соотношение ИМ к суммарной сшивке изменяли в диапазоне 4,5:1; 3,5:2; 2,5:3; 1,5:4; 0,5:5 (моль/моль). При этом сама сшивка представляла собой смесь ДВБ и ВБХ, мольное соотношение между которыми поддерживали постоянным и равным ДВБ:ВБХ = 1:2. Для подбора параметров синтеза ГСП был выбран ИМ [HVIm]Br. Полимеризацию во всех случаях проводили в смеси этанол/вода (3:1 по массе) с использованием азобисизобутиронитрила (ДАК) в количестве 10 мас% от суммарной массы мономеров. Реакцию осуществляли при температуре 75 °С в течение 24 ч. Полимеры были охарактеризованы с точки зрения удельной поверхности и эффективности включения ионных компонентов; обобщенные данные представлены в таблице 8. Изотермы адсорбции–десорбции азота и анализ элементного состава представлены в приложении В.1.

Подбор концентрации инициатора.

После выбора оптимального состава мономерной смеси дальнейшую оптимизацию проводили по концентрации инициатора. Эксперименты осуществляли при фиксированном мольном соотношении ИМ:ВБХ:ДВБ = 2,5:2:1. Концентрацию ДАК варьировали в диапазоне 2, 5, 10 и 15 мас% от массы мономерной смеси. Остальные параметры синтеза оставались неизменными. Полимеры были охарактеризованы с точки зрения удельной поверхности и эффективности включения ионных компонентов; обобщенные данные представлены в табл. 10. Изотермы адсорбции–десорбции азота и анализ элементного состава представлены в приложении В.3.

Подбор растворителя.

На заключительном этапе подбора параметров исследовали влияние природы растворителя на формирование полимерного каркаса. Синтез проводили при мольном соотношении ИМ:ВБХ:ДВБ = 2,5:2:1 и концентрации ДАК 5 мас%, при массовом соотношении мономерной смеси к растворителю 1:6. В качестве растворителей использовали системы различной полярности и состава: EtOH: H₂O = 3:1; MeOH: H₂O = 3:1; EtOH: H₂O:EtOAc = 2:1:1 и 1:1:2; EtOH:H₂O:ACN = 2:1:1; EtOH:H₂O:ТГФ = 2:1:1 (по массе). Полученные полимеры оценивали по выходу, удельной площади поверхности и степени включения ионных фрагментов, результаты представлены в табл. 11.

2.5.2. Сшивка по реакции ароматического замещения (Фриделя-Крафтса)

Дополнительное сшивание полученных сшитых ионных предшественников осуществляли по реакции алкилирования Фриделя-Крафтса с использованием хлорида железа (III) в качестве катализатора, используя в качестве растворителя 1,2-дихлорэтан (7:1 по массе полимера).

После завершения первого этапа образцы направляли на элементный анализ, по результатам которого рассчитывали мольную долю винилбензилхлоридных фрагментов в структуре полимера. На основании полученных данных рассчитывали концентрацию ВБХ фрагментов в структуре сшитого ионного полимерного предшественника. Расчёт осуществляли с использованием баланса по элементному составу, исходя из экспериментально определённой концентрации ионного мономера (по содержанию азота, формула Ф.2.1) и суммарного вклада углерода всех органических компонентов полимерного каркаса. В расчетах учитывали заданное исходное мольное соотношение ВБХ и ДВБ в мономерной смеси, предполагая сопоставимую степень их включения в процессе радикальной сополимеризации. Такой подход позволяет определить концентрацию ВБХ без априорных предположений о количественном вхождении сшивающего агента и является более корректным с точки зрения материального баланса.

Контрольные эксперименты показали, что ДВБ эффективно вступает в радикальную сополимеризацию как с ионным мономером, так и с ВБХ, что приводит к образованию полимерных продуктов. В то же время попытки сополимеризации ИЖ и ВБХ в отсутствие ДВБ не приводили к образованию полимерного материала. Полученные результаты свидетельствуют о важной роли ДВБ в формировании сетчатой структуры полимерного предшественника и указывают на его способность выступать ключевым структурообразующим компонентом в системе.

На основании рассчитанной концентрации ВБХ количество катализатора сверхсшивания определяли из мольного соотношения FeCl₃:ВБХ = 2:1. Вывод расчётной формулы для определения концентрации ВБХ приведён далее.

Концентрация ионного компонента (моль · г⁻¹) в полимерной структуре рассчитывается по результатам элементного анализа по формуле (Ф.2.1):

$$C_{ИЖ} = \frac{v_{ИЖ}}{m_{пол}} = \frac{m_N / (2 \cdot A_N)}{m_{пол}} = \frac{w_N}{M_N \cdot n_N^{ИЖ}} \quad (\text{Ф.2.1})$$

где $v_{ИЖ}$ – количество вещества ионной жидкости в полимере;

$m_{пол}$ – масса полимера;

m_N – масса азота;

w_N – массовая доля азота в полимере по результатам ЭА (N%/100), г N на 1 г полимера;

A_N – атомная масса азота, г · моль⁻¹;

$n_N^{ИЖ}$ – число атомов азота в ионной жидкости.

На основании массовой доли углерода в полимере C (%) можно записать уравнение, учитывающее сумму вкладов всех компонентов:

$$w_C = A_C \cdot (n_C^{ИЖ} \cdot C_{ИЖ} + n_C^{ВБХ} \cdot C_{ВБХ} + n_C^{ДВБ} \cdot C_{ДВБ}) \quad (\text{Ф.2.2})$$

где w_C – массовая доля азота в полимере по результатам ЭА (C%/100), г C на 1 г полимера;

A_C – атомная масса углерода, г · моль⁻¹;

$n_C^{ИЖ}$, $n_C^{ВБХ}$, $n_C^{ДВБ}$ – число атомов углерода в ионной жидкости, ВБХ и ДВБ, соответственно;

$C_{ИЖ}$, $C_{ВБХ}$, $C_{ДВБ}$ – концентрация ИЖ, ВБХ, ДВБ соответственно, моль · г⁻¹.

Используя исходное мольное соотношение ВБХ:ДВБ = 2 и предполагая одинаковую степень включения, итоговая формула будет выглядеть следующим образом, моль · г⁻¹:

$$C_{ВБХ} = \frac{w_C / A_C - n_C^{ИЖ} \cdot C_{ИЖ}}{n_C^{ВБХ} + n_C^{ДВБ} / 2} \quad (\text{Ф.2.3})$$

где 2 – мольное соотношение ВБХ:ДВБ.

Результаты элементного анализа, а также результаты расчета концентрации ИЖ и ВБХ в полимерном предшественнике представлены в Приложении В.2.

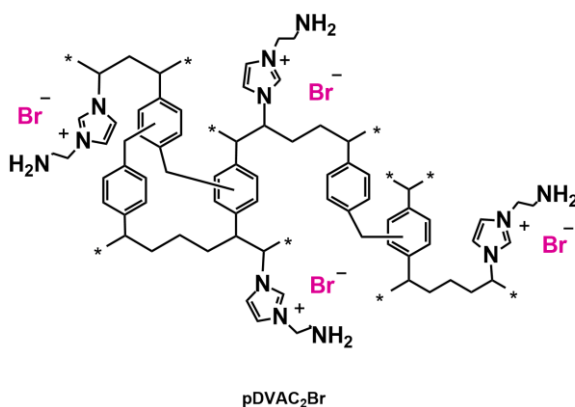
Сшитый ионный предшественник и рассчитанное количество FeCl₃ помещали в 1,2-дихлорэтан, после чего реакционную смесь нагревали при температуре 85 °С в течение заданного времени. По завершении реакции продукт последовательно промывали метанолом методом центрифугирования и декантирования до полного удаления остаточного катализатора и непрореагировавших компонентов, что контролировали по исчезновению окраски промывных растворов. Очищенный полимер сушили под вакуумом до постоянной массы.

2.5.3. Получение ГСП

ГСП получали в два этапа по методике, описанной ниже.

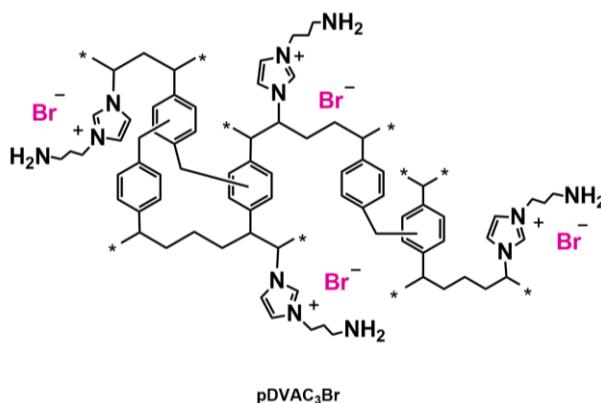
Методика II. На первом этапе получали сшитый ионный полимерный предшественник путём свободнорадикальной сополимеризации ИМ, ВБХ и ДВБ при мольном 2.5:2:1, концентрация инициатора ДАК составила 5 мас% относительно суммарной массы мономеров. В качестве растворителя использовали смесь EtOH/H₂O в массовом соотношении 3:1; массовое соотношение мономерной смеси к растворителю составляло 1:6. Полимеризацию проводили в герметичной дегазированной запаянной ампуле при температуре 70 °С в течение 24 ч. После охлаждения твердый полимер промывали этанолом (1 × 50 мл) и проводили горячую экстракцию непрореагировавших мономеров и растворимых примесей этилацетатом на установке Сокслета (24 ч × 150 мл). Полученный твердый полимер собирали центрифугированием, а затем сушили при пониженном давлении (10⁻² мбар) при температуре 90 °С до постоянной массы. Все ИПП были получены с использованием синтезированного ранее ряда мономеров. После проведения элементного анализа и расчета содержания ВБХ в ИПП была произведена вторая стадия дополнительного сшивания по реакции алкилирования Фриделя-Крафтса (**Методика III**). Хлорид железа (III) в качестве катализатора был взят в мольном соотношении FeCl₃:ВБХ = 2:1. Реакцию дополнительного сшивания производили в растворителе 1,2-дихлорэтано в массовом соотношении к полимеру 7:1.

Сополимер 3-(2-аминоэтил)-1-винилимидазолия бромида, винилбензилхлорида и дивинилбензола (pDVAC₂Br).



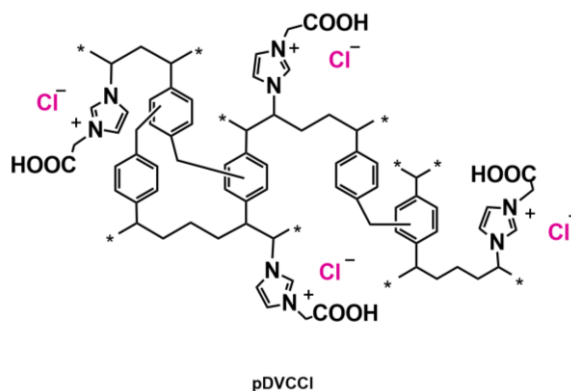
Синтез ИПП проведен на основе 3-(2-аминоэтил)-1-винилимидазолия бромида [AC₂VIm]Br, ДВБ и ВБХ согласно Методике II. Выход: 95,8 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 55,7, N 10,7, Н 5,9, найдено, %: С 46,1, N 6,7, Н 6,2. Содержание ВБХ 2,01 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3400-2800 (δ N–H, первичный амин), 3100-2800 (ν C–H, метилен/имид. кольцо), 1604 (ν N–H, первичный амин), 1566 (C=N, имид.), 1556 (C=C, имид.), 1447 (ν_{Ar}, ДВБ), 1157 (C–N⁺, имид. катион), 823 (δ –NH₂), 652 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 60,7, Н 6,9, N 11,2, найдено, %: С 55,3, N 6,8.

Сополимер 3-(3-аминопропил)-1-винилимидазолия бромид, винилбензилхлорида и дивинилбензола (pDVAC₃Br).



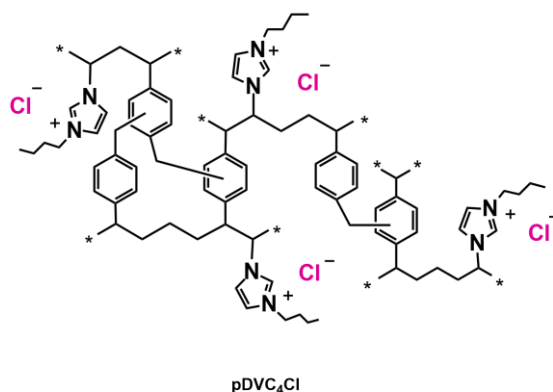
Синтез полимера проведен на основе [AC₃VIm]Br, ДВБ и ВБХ согласно методике III. Выход: 57,3 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 56,8, Н 6,3, N 10,3, найдено, %: С 52,9, N 7,9, Н 5,9. Содержание ВБХ 2,34 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике 3. FT-IR (см⁻¹): 3400-2800 (δ N-H, первичный амин), 3100-2800 (ν C-H, метилен/имид. кольцо), 1605 (ν N-H, первичный амин), 1558 (C=N, имид.), 1553 (ν N-H, первичный амин), 1451 (ν_{Ar}, ДВБ), 1161 (C-N⁺, имид. катион), 827 (δ -NH₂), 650 (C-H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 61,6, Н 7,1, N 10,8, найдено, %: С 60,0, N 6,4.

Сополимер 3-карбоксиметил-1-винилимидазолия хлорида, винилбензилхлорида и дивинилбензола (pDVCCl).



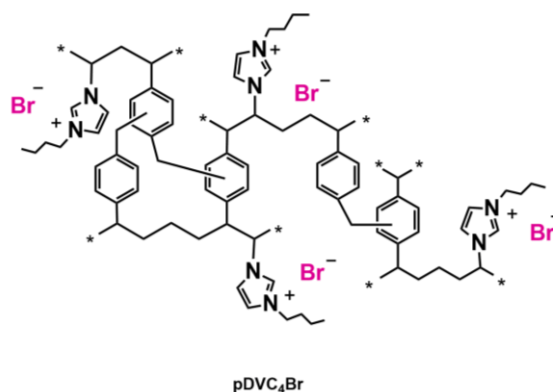
Синтез полимера проведен на основе [CVIm]Cl, ДВБ и ВБХ согласно методике II. Выход: 93,3 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 60,3, Н 5,6, N 7,7, найдено, %: С 58,6, N 7,7, Н 6,9. Содержание ВБХ 2,25 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3100-2800 (ν C-H, метилен/имид. кольцо), 1733 (C=O), 1572 (C=N, имид.), 1557 (C=C, имид.), 1441 (ν_{Ar}, ДВБ), 1377 (-CH₂-CO-), 1165 (C-N⁺, имид. катион), 656 (C-H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 65,9, Н 6,6, N 8,1, найдено, %: С 67,8, N 4,3.

Сополимер 3-бутил-1-винилимидазолия хлорида, винилбензилхлорида и дивинилбензола (pDVC₄Cl).



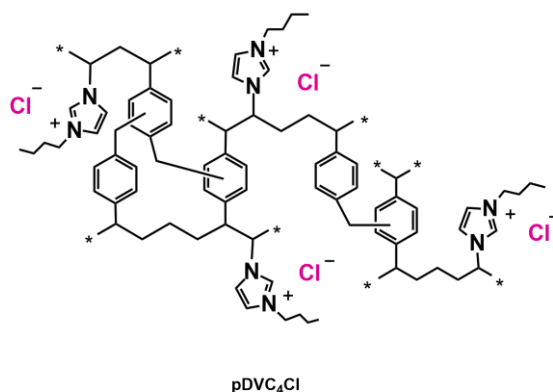
Синтез полимера проведен на основе [C₄VIm]Cl, ДВБ и ВБХ согласно методике II. Выход: 94,2 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 67,2, Н 7,3, N 7,8, найдено, %: С 60,9, N 8,8, Н 6,6. Содержание ВБХ 2,13 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3131 (–CH₃), 3100-2800 (ν C–H, метилен/имид. кольцо), 1558 (C=N, имид.), 1552 (C=C, имид.), 1446(νAr, ДВБ), 1159 (C–N⁺, имид. катион), 752 (C–H, имид.), 654 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 73,2, Н 8,4, N 8,2, найдено, %: С 68,4, N 3,9.

Сополимер 3-бутил-1-винилимидазолия бромид, винилбензилхлорида и дивинлбензола (pDVC₄Br).



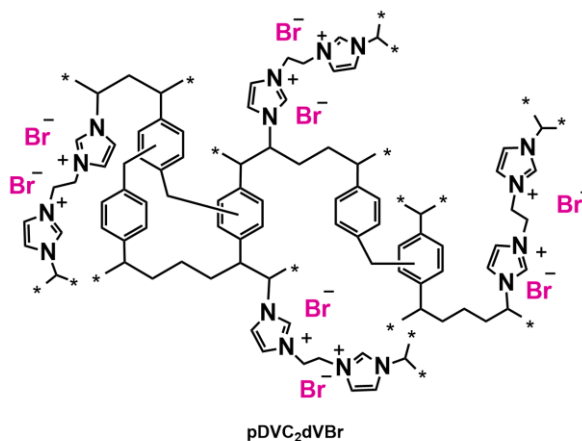
Синтез полимера проведен на основе [C₄VIm]Br, ДВБ и ВБХ согласно методике II. Выход: 81,8 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 59,9, Н 6,5, N 6,9, найдено, %: С 52,6, N 8,8, Н 6,1. Содержание ВБХ 2,15 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3131 (–CH₃), 3100-2800 (νC–H, метилен/ имид. кольцо), 1566 (C=N, имид.), 1552 (C=C, имид.), 1447 (νAr, ДВБ), 1159 (C–N⁺, имид. катион), 748 (C–H, имид.), 656 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 64,8, Н 7,4, N 7,2, найдено, %: С 64,2, N 3,6.

Сополимер 3-бутил-1-винилимидазолия йодида, винилбензилхлорида и дивинлбензола (pDVC₄I).



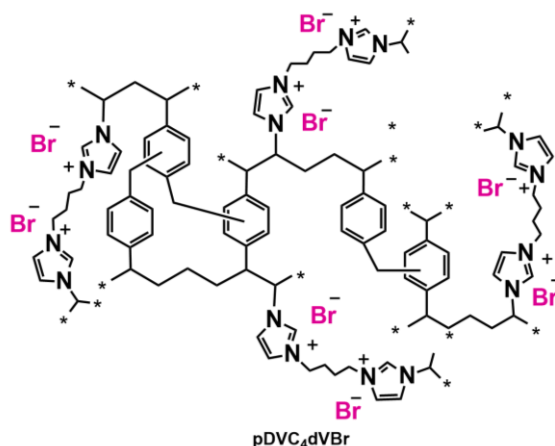
Синтез полимера проведен на основе [C₄VIm]I, ДВБ и ВБХ согласно методике II. Выход: 52,6 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 53,6, Н 5,8, N 6,2, найдено, %: С 52,9, N 5,9, Н 5,9. Содержание ВБХ 2,36 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3140 (–CH₃), 3100–2800 (νC–H, метилен/ имид. кольцо), 1574 (C=N, имид.), 1553 (C=C, имид.), 1447 (νAr, ДВБ), 1155 (C–N⁺, имид. катион), 746 (C–H, Им), 658 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 57,9, Н 6,6, N 6,4, найдено, %: С 62,4, N 3,2.

Сополимер 1,3-бис(3-винилимидазолий)этан дибромида, винилбензилхлорида и дивинлбензола (pDVC₂dVBr).



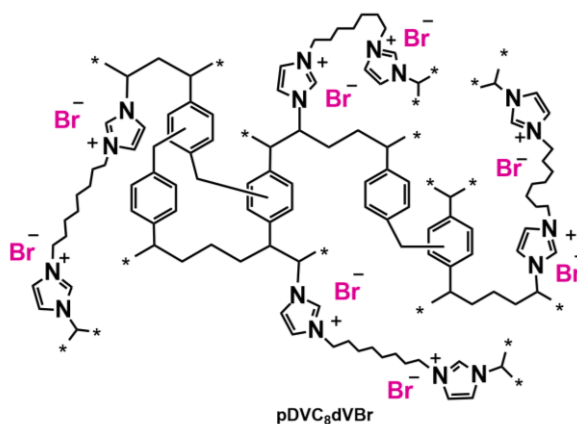
Синтез полимера проведен на основе [C₂dVIm]Br, ДВБ и ВБХ согласно методике II. Выход: 79,8 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 50,6, Н 4,9, N 10,2, найдено, %: С 47,1, N 7,1, Н 8,4. Содержание ВБХ 1,5 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3100–2800 (ν C–H, метилен/имид. кольцо), 1564 (C=N, имид.), 1557 (C=C, имид.), 1445 (νAr, ДВБ), 1157 (C–N⁺, имид. катион), 750 (C–H, имид.), 651 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 53,9, Н 5,6, N 10,5, найдено, %: С 50,1, N 9,5.

Сополимер 1,3-бис(3-винилимидазолий)бутан дибромида, винилбензилхлорида и дивинлбензола (pDVC₄dVBr).



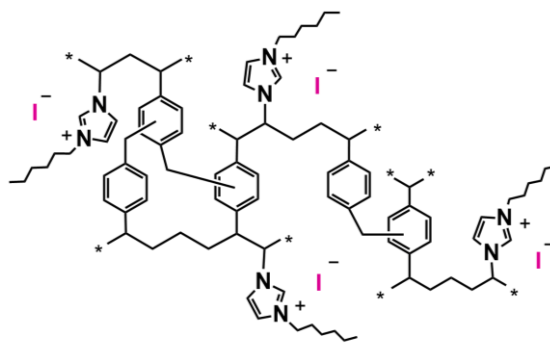
Синтез полимера проведен на основе [C₄dVIm]Br, ДВБ и ВБХ согласно методике II. Выход: 94,0 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 52,3, Н 5,4, N 9,7, найдено, %: С 45,5, N 8,8, Н 8,2. Содержание ВБХ 1,24 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3100–2800 (ν C–H, метилен/имид. кольцо), 1564 (C=N, имид.), 1552 (C=C, имид.), 1445 (νAr, ДВБ), 1155 (C–N⁺, имид. катион), 750 (C–H, имид.), 650 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 55,6, Н 6,0, N 9,9, найдено, %: С 50,1, Н 5,5, N 9,1.

Сополимер 1,3-бис(3-винилимидазолий)октан дибромида, винилбензилхлорида и дивинлбензола (pDVC₈dVBr).



Синтез полимера проведен на основе [C₈dVIm]Br, ДВБ и ВБХ согласно методике II. Выход: 97,8 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 55,3, Н 6,2, N 8,8, найдено, %: С 52,2, N 8,2, Н 7,8. Содержание ВБХ 1,31 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3100–2800 (νC–H, метилен/имид. кольцо), 1568 (C=N, имид.), 1549 (C=C, имид.), 1454 (νAr, ДВБ), 1158 (C–N⁺, имид. катион), 750 (C–H, имид.), 650 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 58,3, Н 6,8, N 9,1, найдено, %: С 54,4, Н 6,3, N 8,3.

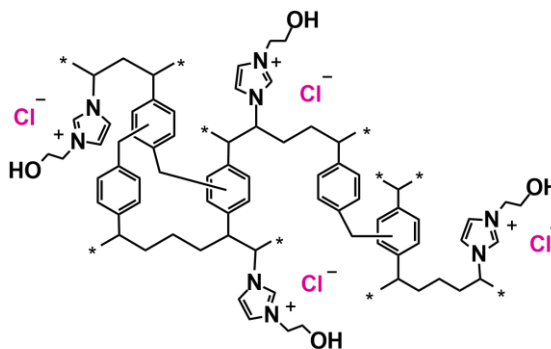
Сополимер 3-гексил-1-винилимидазолия йодида, винилбензилхлорида и дивинлбензола (pDVC₆I).



pDVC₆I

Синтез полимера проведен на основе [AC₂VIm]Br, ДВБ и ВБХ согласно методике II. Выход: 20,7 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 55,5, Н 6,3, N 5,8, найдено, %: С 72,4, N 9,8, Н 2,3. Содержание ВБХ 3,68 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3100–2800 (ν C–H, метилен/имид. кольцо), 1566 (C=N, имид.), 1553 (C=C, имид.), 1136 (C–N⁺, имид. катион), 812 (C–H, имид.). Элементный анализ: вычислено, %: С 59,5, Н 7,1, N 6,0, найдено, %: С 74,0, N 2,4.

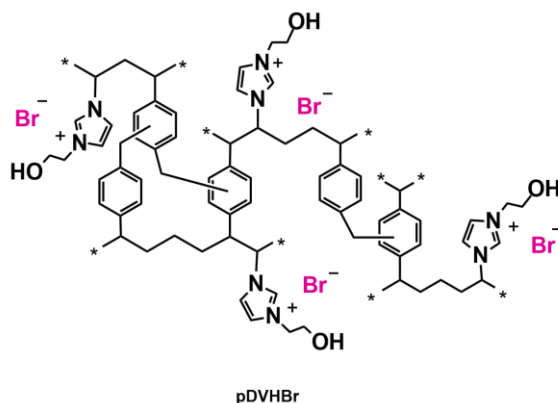
Сополимер 3-гидроксиэтил-1-винилимидазолия хлорида, винилбензилхлорида и дивинилбензола (pDVHCl).



pDVHCl

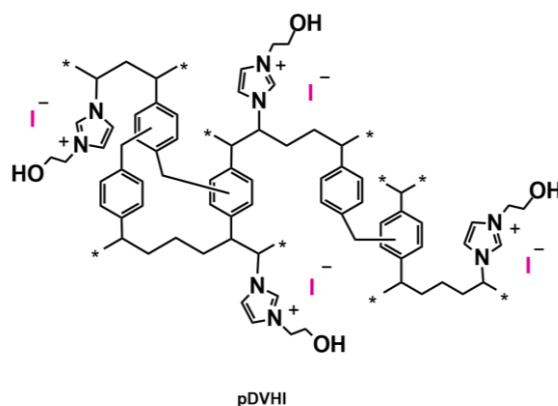
Синтез полимера проведен на основе [HVIm]Clr, ДВБ и ВБХ согласно методике II. Выход: 90,7 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 62,7, Н 6,4, N 8,0, найдено, %: С 60,1, N 8,6, Н 6,8. Содержание ВБХ 2,37 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3500–3200 (ν O–H), 3100–2800 (ν C–H, метилен/имид. кольцо), 1558 (C=N, имид.), 1553 (C=C, имид.), 1445 (ν Ar, ДВБ), 1161 (C–N⁺, имид. катион), 1069 (C–O), 750 (C–H, имид.), 652 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 68,2, N 8,6, найдено, %: С 66,2, N 5,4.

Сополимер 3-гидроксиэтил-1-винилимидазолия бромида, винилбензилхлорида и дивинилбензола (pDVHBr).



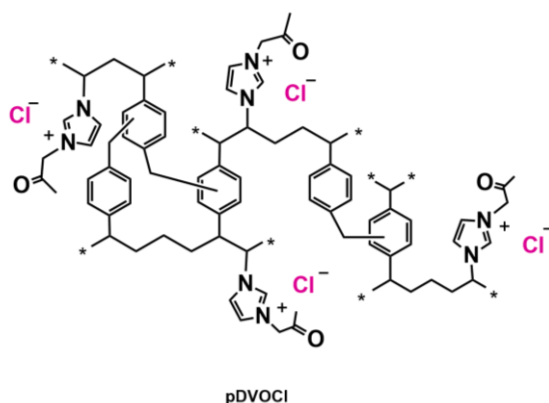
Синтез полимера проведен на основе [HVIm]Br, ДВБ и ВБХ согласно методике II. Выход: 88,2 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 55,6, Н 5,7, N 7,1, найдено, %: С 56,8, N 8,2, Н 6,2. Содержание ВБХ 2,27 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3500–3200 (ν O–H), 3100-2800 (νC–H, метилен/имид. кольцо), 1558 (C=N, имид.), 1553 (C=C, Им), 1447 (νAr, ДВБ), 1159 (C–N⁺, имид. катион), 1070 (C–O), 748 (C–H, имид.), 652 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 59,9, Н 6,4, N 7,6, найдено, %: С 63,9, N 4,0.

Сополимер 3-гидроксиэтил-1-винилимидазолия йодида, винилбензилхлорида и дивинилбензола (pDVHI).



Синтез полимера проведен на основе [HVIm]I, ДВБ и ВБХ согласно методике II. Выход: 80,3 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 46,7, Н 5,1, N 6,4, найдено, %: С 56,3, N 8,2, Н 6,6. Содержание ВБХ 2,17 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3500–3200 (ν O–H), 3100-2800 (νC–H, метилен/имид. кольцо), 1566 (C=N, имид.), 1551 (C=C, имид.), 1439 (νAr, ДВБ), 1157 (C–N⁺, имид. катион), 1069 (C–O), 750 (C–H, имид.), 652 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 53,2, Н 5,7, N 6,7, найдено, %: С 59,2, N 5,5.

Сополимер 3-(2-оксопропил)-1-винилимидазолия хлорида, винилбензилхлорида и дивинилбензола (pDVOCI).



Синтез полимера проведен на основе [HVIm]I, ДВБ и ВБХ согласно Методике II. Выход: 91,6 %. Элементный анализ: вычислено, %: С 63,9, Н 6,2, N 7,8, найдено, %: С 58,1, N 8,6, Н 7,3. Содержание ВБХ 1,97 ммоль · г⁻¹. Сшивка по Фриделю-Крафтсу производилась согласно Методике III. FT-IR (см⁻¹): 3500–3300 (обертон νCO), 3100-2800 (νC–H, метилен/имид. кольцо), 1730 (C=O), 1570 (C=N, имид.), 1557 (C=C, имид.), 1438 (δ CH₂, –CH₂–CO–), 1362 (δ CH₃, CH₃–CO–), 1165 (C–N⁺, имид. катион), 750 (C–H, имид.), 652 (C–H, ДВБ). Элементный анализ: вычислено, %: С 69,7, Н 7,2, N 8,1, найдено, %: С 65,3, N 4,5.

2.6. Расчеты параметров каталитических реакций

Конверсию, возможные продукты реакции конверсии CO₂ с различными эпоксидами и селективность продукта анализировали с помощью ГХ-МС, как описано выше. Селективность основного продукта была рассчитана с использованием следующего соотношения:

$$S (\%) = \frac{\text{выход ЦК}}{\text{конверсия ЭХГ}} \cdot 100 \quad (\text{Ф.2.4})$$

где S – селективность по целевому продукту, %;

выход ЦК – количество образовавшегося целевого продукта;

конверсия ЭХГ – количество всех образовавшихся продуктов.

Для количественной оценки каталитической эффективности помимо конверсии и селективности были рассчитаны параметры оборотного числа (TON), частоты оборота (TOF), а также удельная каталитическая активность (УКА). Данные показатели позволяют объективно сопоставить активность различных каталитических систем и оценить влияние природы катионного центра, аниона и функциональных групп на скорость и эффективность циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам.

$$TON = \frac{n_{\text{прод}}}{n_{\text{иц}}} \quad (\text{Ф.2.5})$$

где n_{прод} – количество образовавшегося циклического карбоната, моль;

$n_{иц}$ – количество молей каталитически активных центров в системе, моль.

$$TOF = \frac{n_{прод}}{n_{иц} \cdot t} = TON/t \quad (\Phi.2.6)$$

где t – время реакции, ч.

$$УАК = \frac{n_{прод}}{t \cdot S_{ВЕТ} \cdot m_{кат}} \quad (\Phi.2.7)$$

где $S_{ВЕТ}$ – удельная площадь поверхности, $m^2 \cdot g^{-1}$;

$m_{кат}$ – масса катализатора, г.

3. Обсуждение результатов

3.1. Синтез и характеристика ионных мономеров

3.1.1. Обоснование выбора ионных мономеров

В диссертационном исследовании разработан подход к синтезу ионных сшитых полимеров (СП) и ионных гиперсшитых полимеров (ГСП) методом радикальной сополимеризации ионных мономеров (ИМ). Оптимизация структуры сшитых ионных полимеров рассматривалась как целенаправленное изменение их химического строения и архитектуры и осуществлялась двумя основными путями: (1) подбор ионных мономеров с различной природой функциональных групп и противоионов и (2) варьирование способа формирования сшитой полимерной структуры. В рамках первого подхода были синтезированы ионные мономеры на основе 1-винилимидазола, содержащие в своей структуре функциональные группы различной природы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.), а также различные противоионы (Cl^- , Br^- , I^-), что позволило направленно изменять свойства формируемых полимеров.

ИМ на основе имидазолия, в большинстве своём относящиеся к классу ионных жидкостей (ИЖ), содержат в своей структуре электрофильные (положительно заряженные фрагменты) и нуклеофильные центры (анионы), что обуславливает их потенциальную каталитическую активность в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам с образованием циклических карбонатов. Известно, что активация эпоксидного кольца в данной реакции эффективно осуществляется в присутствии кислот Льюиса (например, галогенидов металлов), способствующих поляризации связи $\text{C}-\text{O}$ и облегчению раскрытия цикла [153,154]. Отсутствие таких центров в структуре ИЖ, как правило, ограничивает их способность к активации эпоксидов и снижает общую каталитическую активность системы [155]. Вместе с тем наличие доноров водородной связи (НВД) в структуре катиона или боковых заместителей ионных мономеров позволяет частично компенсировать отсутствие металлических центров. Доноры водородной связи способны взаимодействовать с атомами кислорода эпоксидного кольца посредством образования водородных связей, функционально аналогичных взаимодействиям кислот Льюиса, что облегчает нуклеофильную атаку галогенид-аниона и инициирует раскрытие эпоксидного кольца [145,156].

Для систематического изучения влияния природы катионного фрагмента и функциональных заместителей на структуру и свойства ионных полимеров в работе был синтезирован ряд винилсодержащих имидазолиевых мономеров, различающихся типом заместителя при атоме азота имидазолиевого кольца N3 и противоионом (рис. 22). В

зависимости от химической природы боковой группы мономеры были разделены на алкил-, гидроксилалкил-, амино-, карбоксил-, карбонилсодержащие, а также дикатионные (диимидазолиевые) соединения.

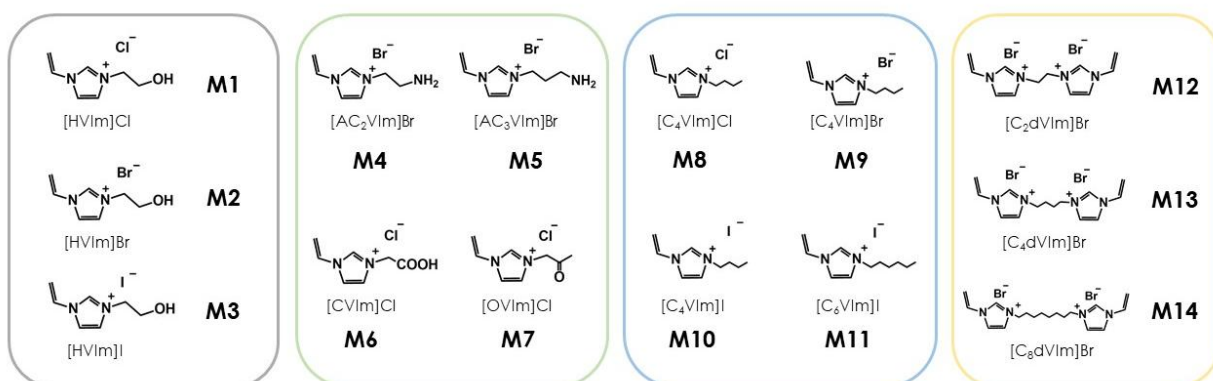


Рис. 22. Исследуемые мономеры ионных жидкостей

Алкилзамещенные ИМ не содержат дополнительных функциональных групп и были выбраны в качестве модельных соединений, позволяющих оценить влияние длины алкильной цепи и природы аниона на упаковку полимерных цепей и ионную подвижность. Гидроксил-замещенные мономеры рассматривались как доноры водородной связи, способные формировать ион-дипольные и водородные взаимодействия и, как следствие, повышать эффективность активации эпоксидов и молекул CO₂. Ионные мономеры, содержащие в составе первичные аминогруппы, были включены в исследование с целью изучения роил основных и нуклеофильных фрагментов, способных участвовать в координации молекулы CO₂ и обеспечивать дополнительные пути активации субстрата. Дополнительно были включены в ряд карбоксил- и карбонилсодержащие имидазолиевые мономеры, позволяющие варьировать кислотно-основные и полярные свойства катиона, а также дикатионные (диимидазолиевые) мономеры, обеспечивающие повышенную плотность зарядов и способствующие формированию более жёстких ионных структур. Такой подход позволил целенаправленно варьировать химическую природу функциональных фрагментов и проследить их влияние на морфологию, пористость и каталитические свойства полученных СП и ГСП.

Для сопоставления спектральных данных и обсуждения влияния строения на свойства все ИМ условно разделены на две группы: (ИМ-ф) функционализированные мономеры, содержащие полярные/реакционноспособные заместители (-ОН, -NH₂, -COOH, карбонильные фрагменты и др.), и (ИМ-м) модельные мономеры без дополнительных функциональных групп, включающие алкилзамещённые и дикатионные соединения. Такое разделение позволяет наглядно выявить влияние функциональных групп

и архитектуры катиона в формирование спектральных признаков и последующих свойств полимеров.

3.1.2. Характеризация ионных мономеров

Все синтезированные ИМ были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы рядом методов: ^1H и ^{13}C ЯМР, ИК спектроскопии, масс-спектропии МАЛДИ-TOF и элементного анализа.

Для интерпретации ^1H ЯМР-спектров синтезированных ИМ использована единая схема обозначений, основанная на общей структуре винил-замещённых имидазолиевых солей $[\text{VIm-R}]\text{X}$, где R – заместитель при атоме азота имидазолиевого кольца, а X – галогенид-противоион (Cl, Br, I). На рис. 23 приведена обобщённая структурная формула мономера с принятым способом нумерации атомов имидазолиевого кольца. Далее в тексте все сигналы в спектрах ЯМР соотносятся с указанной нумерацией, что позволяет корректно сравнивать спектральные признаки кватернизации имидазола, сохранности винильного фрагмента и особенностей функциональных заместителей в различных сериях мономеров.

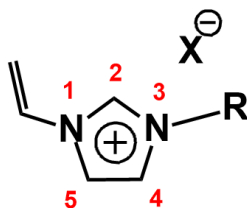


Рис. 23. Обобщённая структурная формула ИМ с принятым способом нумерации атомов имидазолиевого кольца

На рис. 24 приведены спектры ^1H ЯМР синтезированных ионных мономеров. Сигнал протонов винильной группы для всех мономеров находятся в области 5,5–7,5 м. д. ИМ на основе $[\text{HVIm}]^+$ демонстрируют сходный набор сигналов, характерный одинаковому имидазолиевому катиону. Присутствие различных анионов приводит к небольшим изменениям химических сдвигов. Наиболее заметный эффект наблюдается для протона $\text{C}_2\text{-H}$ имидазолиевого кольца: хим. сдвиг 9,68, 9,53 и 9,47 м. д. для $[\text{HVIm}]\text{Cl}$, $[\text{HVIm}]\text{Br}$ и $[\text{HVIm}]\text{I}$, соответственно. Аналогичная ситуация прослеживается для мономеров с общим катионом $[\text{C}_4\text{VIm}]^+$: хим. сдвиг 11,13, 11,03, 10,74 м. д. для противоионов Cl, Br и I, соответственно. Наблюдаемые изменения могут быть обусловлены различиями в силе катион-анионных взаимодействий, образованием водородной связи между $\text{C}_2\text{-H}$ и галогенид-анионом, а также влиянием противоиона на распределение электронной плотности в имидазолиевом фрагменте [157,158]. Различия в природе галогенид-аниона могут заметно отражаться в степени дезэкранирования протона $\text{C}_2\text{-H}$. Так, в ряду Cl–Br–I с

уменьшением электроотрицательности ($3,0 > 2,8 > 2,5$) и ростом поляризуемости, ослабляется прочность водородной связи C_2-H-X^- , что приводит к смещению сигнала в область сильного поля. Это наблюдение подтверждается исследованиями взаимодействия водородной связи между C_2-H и галогенид-анионами с помощью DFT-расчетов научной группы под руководством Shukla [159]. При сравнении $[CVIm]Cl$ и $[OVIm]Cl$ наблюдается значительная разница в хим. сдвиге протона C_2-H на имидазольном кольце, со значениями 9,60 и 9,47 м. д. соответственно. Данный эффект можно связать с различием электронных и межмолекулярных взаимодействий, обусловленных природой заместителя. Карбоксильная группа ($-COOH$) обладает выраженным электроноакцепторным характером и способностью к образованию водородных связей, что может приводить к дополнительному дескранированию протона C_2-H . В случае карбонилсодержащего заместителя ($-C=O$) вклад водородных связей и распределение электронной плотности в катионном фрагменте могут отличаться, что согласуется со смещением сигнала C_2-H в область более сильного поля для $[OVIm]Cl$. В спектрах 1H ЯМР дикатионных имидазолиевых мономеров, зарегистрированных в D_2O , сигнал протона C_2-H в области 9–10 м. д. не наблюдается. Это может быть связано с H/D-обменом данного протона в водной дейтерированной среде с образованием C_2-D , что приводит к исчезновению соответствующего сигнала в 1H ЯМР. В результате в ароматической области спектров фиксируются преимущественно сигналы протонов C_4-H и C_5-H имидазолиевого кольца в диапазоне $\sim 7-8$ м. д.

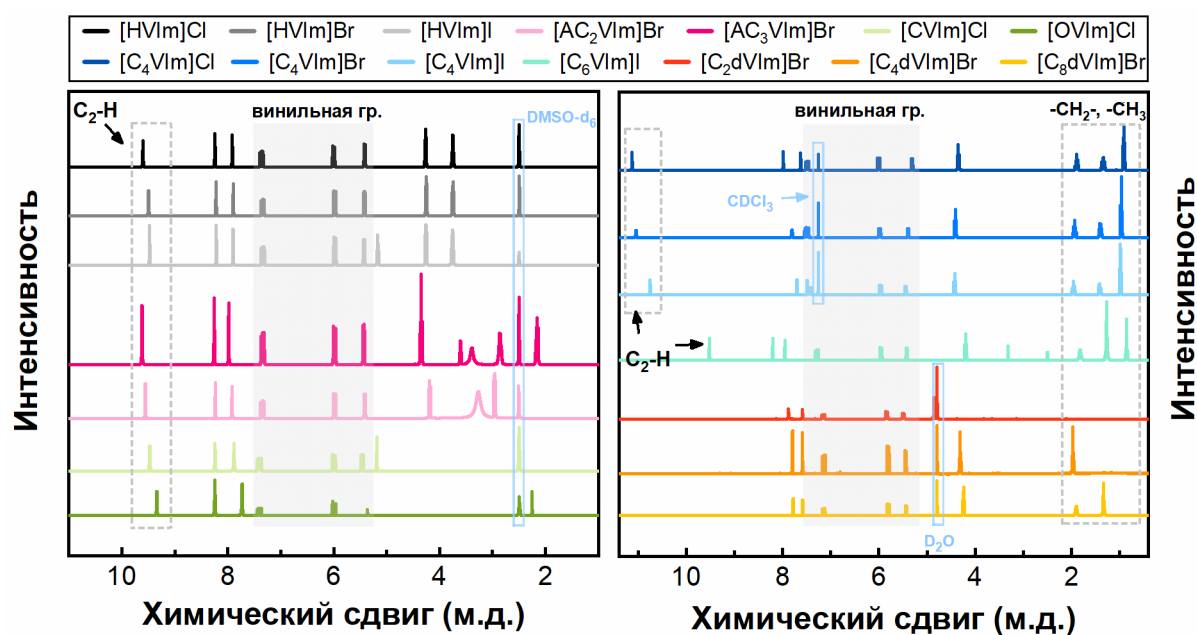


Рис. 24. 1H ЯМР спектры для ионных мономеров

На спектрах ЯМР ^{13}C (рис. 25, приложение А.2) количество сигналов соответствует количеству атомов углерода в молекулах полученных соединений, что дополнительно подтверждает структуру ионных мономеров. Для мономеров $[\text{AC}_2\text{VIm}]\text{Br}$ и $[\text{AC}_3\text{VIm}]\text{Br}$, различающихся длиной алкильной цепи в аминсодержащем заместителе, наблюдается различие в положении сигнала атома углерода C_6 , непосредственно связанного с имидазольным кольцом. В случае заместителя $-\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ сигнал C_6 смещён в более сильное поле, по сравнению с $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, что может быть связано с ослаблением влияния индуктивного эффекта аминогруппы за счет удлинения углеродной цепи. Для серии $[\text{C}_n\text{VIm}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) положение сигнала атома углерода C_6 незначительно изменяется в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$: 50,12, 50,21 и 50,42 м. д. соответственно. Наблюдаемый слабополюсный сдвиг при переходе к более тяжёлому и более поляризуемому аниону, вероятно, отражает изменение локального электронного окружения вблизи имидазольного центра. Однако величина сдвига невелика, что указывает на ограниченное влияние природы аниона на положение данного атома углерода.

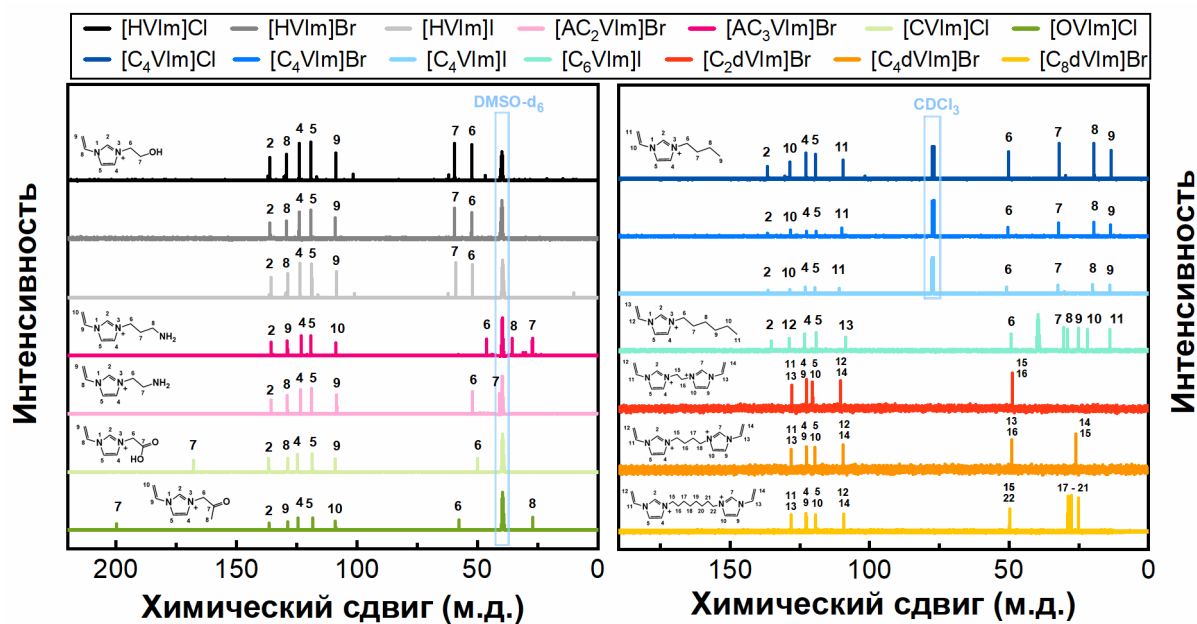


Рис. 25. ^{13}C ЯМР спектры для ионных мономеров

Синтезированные ионные соединения также были охарактеризованы с помощью инфракрасной спектроскопии. На ИК спектрах были обнаружены полосы, соответствующие колебаниям связей функциональных групп. Для ИМ-ф на рис. 26а полосы в диапазоне $2700\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям C-H , указывающим на присутствие как алифатических, так и ароматических фрагментов. На рис. 26б показаны полосы при $1545\text{--}1549\text{ см}^{-1}$ для C=C и $1568\text{--}1572\text{ см}^{-1}$ для C=N , обусловленные

растягивающими колебаниями имидазольного кольца [160]. Полосы при 1167–1186 см^{-1} отвечают связям C-N^+ и указывают на образование ионных соединений [148,161]. Интенсивные и широкие полосы поглощения в диапазоне 3200–3500 см^{-1} отражают валентные колебания функциональной группы О-Н для ионных мономеров [HVIm]Cl/Br/I [43]. Для [OVIm]Cl и [CVIm]Cl характерные колебания растяжения в полосе C=O можно наблюдать при 1728 см^{-1} и 1717 см^{-1} соответственно.

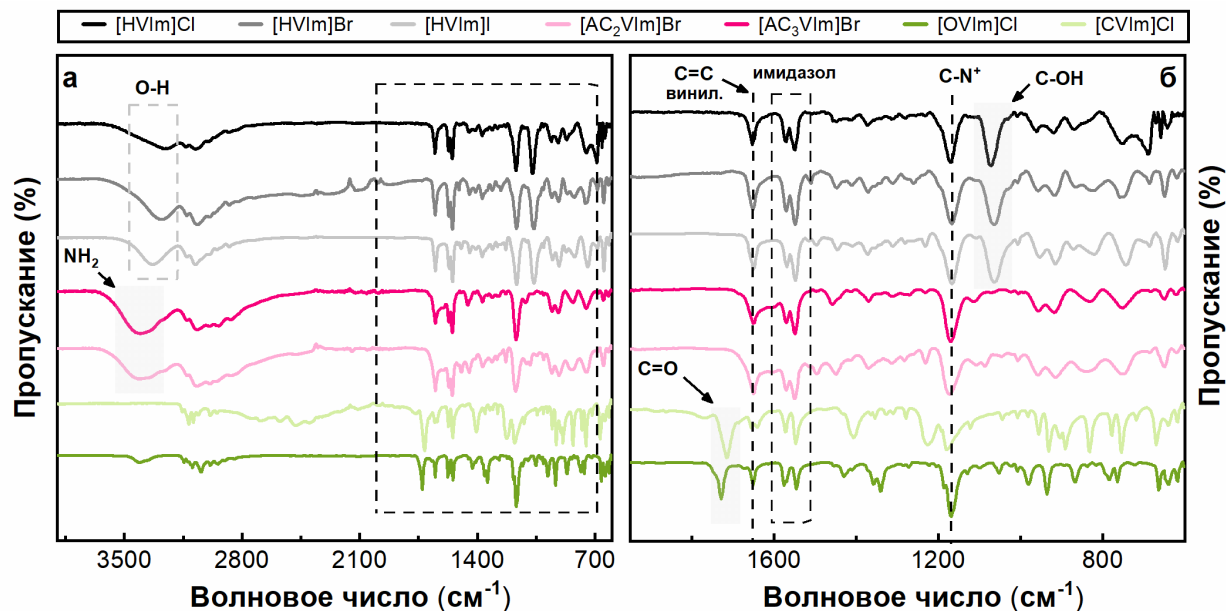


Рис. 26. ИК-спектры для ионных мономеров [HVIm]Cl/Br/I, [AC_{2/3}VIm]Br, [CVIm]Cl, [OVIm]Cl

Аналогично для второй группы ионных мономеров без дополнительных функциональных групп (ИМ-м) были зарегистрированы полосы валентных колебаний связи C-N в диапазоне 2700–3200 см^{-1} , которые можно отнести к алифатическим и ароматическим структурам (рис. 26а). На рис. 27б показаны полосы колебаний связей имидазольного кольца при 1539–1551 см^{-1} для C=C и 1556–1580 см^{-1} для C=N . Полосы при 1167-1186 см^{-1} указывают на образование ионных соединений и отражают связь C-N^+ [118], [119].

В области 1050–1200 см^{-1} наблюдаются скелетные колебания имидазольного кольца (с вкладом колебаний фрагментов катиона, включая $\nu(\text{C-N})$ и внутриплоскостные деформационные колебания C-N). Так, в случае ионных мономеров с карбоксильным и карбонильным заместителями наблюдается смещение полосы C-N^+ в область более высоких частот (1180 и 1186 см^{-1}), что соответствует более полярному окружению катионного фрагмента и усилению взаимодействий, влияющих на колебания имидазольного кольца. Кроме того, в спектрах всех ионных соединений наблюдаются полосы средней интенсивности при $\sim 1655 \text{ см}^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям двойных связей C=C винильных групп, что подтверждает мономерную природу

полученных соединений. Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает успешное получение мономерных ионных соединений.

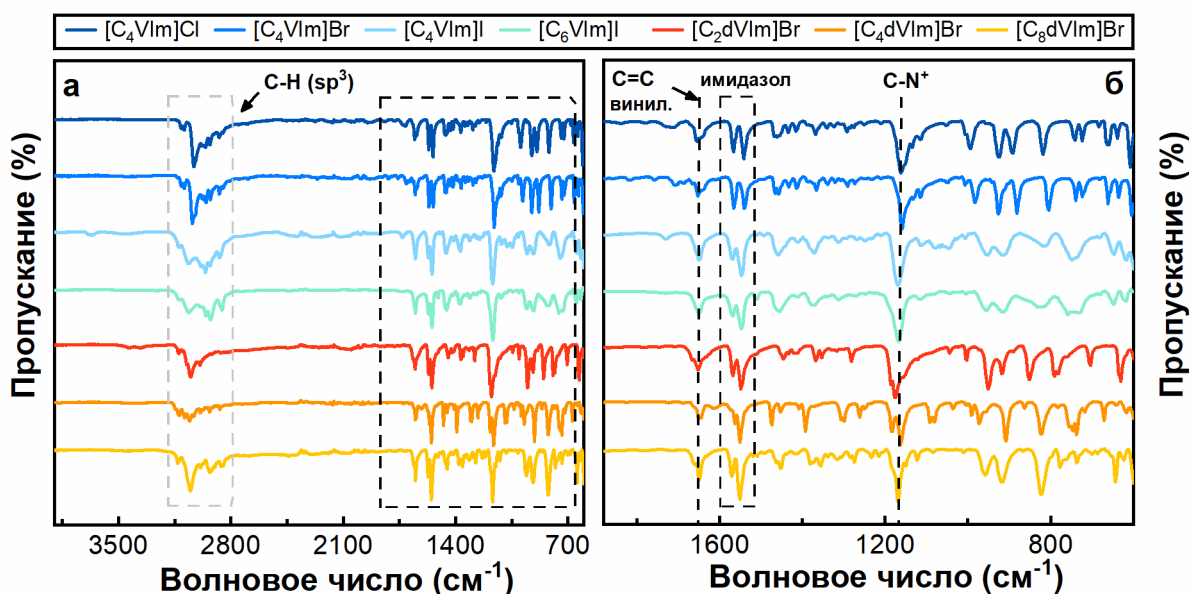


Рис. 27. ИК-спектры для ионных мономеров $[C_4VIm]Cl/Br/I$, $[C_6VIm]Br$, $[C_{2/4/8dVIm}]Br$

Для всесторонней характеристики полученных соединений был проведен МАЛДИ-TOF анализ. В качестве примера на рис. 28 приведен масс-спектра соединения, где виден сильный сигнал иона $[HVIm]^+$ при 139,1 м/з.

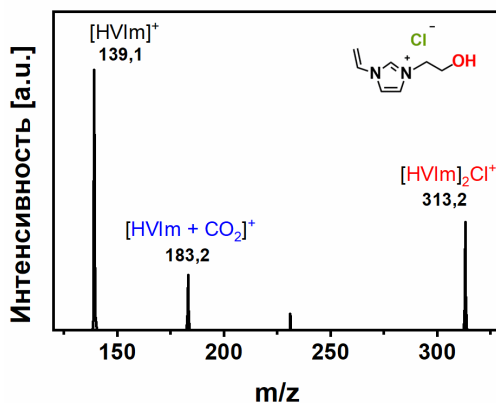


Рис. 28. Масс-спектр МАЛДИ-TOF для ИМ $[HVIm]Cl$, зарегистрированный на матрице DCTB

Кроме того, присутствие анионов галогенов было подтверждено появлением сигналов агрегированных ионов с одним связанным противоионом $[RVIm]_2X^+$ ($X = Cl/Br/I$, R – функциональная группа), что также обсуждается в статье [55]. Таким образом, значения m/z , равные 313,2, 359,2 и 405,3, и типичный изотопный состав указывают на присутствие соответствующих противоионов Cl^- , Br^- и I^- в их соответствующих комплексах $[HVIm]_2Cl^+$, $[HVIm]_2Br^+$ и $[HVIm]_2I^+$ [56]. Аналогичным образом, катионы $[CVIm]^+$, $[OVIm]^+$,

$[\text{AC}_2\text{VIm}]^+$, $[\text{AC}_3\text{VIm}]^+$, $[\text{C}_4\text{VIm}]^+$, $[\text{C}_6\text{VIm}]^+$ были зарегистрированы при 153,2, 151,2, 138,2, 152,0, 151,4 и 179,0 м/z, соответственно. Следует отметить, что в случае $[\text{CVIm}]^+$ сигнал от $[\text{CVIm}]_2\text{-H}^+$ наблюдается вместо $[\text{CVIm}]_2\text{Cl}^+$, что может быть результатом отщепления молекулы HCl. Результаты анализа МАЛДИ-ТОФ убедительно подтверждают успешность синтеза желаемых соединений. Спектры МАЛДИ-ТОФ для всех ионных мономеров представлены в приложении А.3.

3.1.3. Термические свойства ионных мономеров

Термическая стабильность – это способность выдерживать высокие температуры без существенного разложения или деградации. Для ионных соединений на термическую стабильность влияют природа входящих в состав ионов, симметрия молекулярной структуры и наличие функциональных групп [162]. Эта характеристика является решающим свойством при использовании ионных мономеров в качестве катализаторов реакции циклоприсоединения CO_2 с эпоксидами, поскольку температура реакции может превышать 120 °С.

Термическую стабильность мономеров исследовали в диапазоне температур 25–700 °С с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Как показано на рис. 28 и 29, ионные соединения демонстрируют превосходную термическую стабильность при температуре до 250 °С, вероятно, из-за сильного сопряжения между рz-электронами атома N_1 и π -системой винильной группы [163]. Термограммы ТГА всех соединений показывает незначительную потерю массы (менее 2 мас%) при температурах до 100 °С, что может быть связано с потерей летучих адсорбатов, таких как вода, растворители, CO_2 и т. д.) [54,164]. Пик ДТА наблюдается в диапазоне 215–335 °С для всех соединений, что соответствует началу основной стадии термоокислительной деструкции, т.е. разрыву ионной связи N-Hal ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) у атома четвертичного аммония [165]. Значительная потеря массы при дальнейшем повышении температуры соответствует разложению органических соединений. В диапазоне 350–450 °С происходит разложение функциональных групп, таких как гидроксильные, карбоксильные и аминогруппы, а температуры выше 450 °С приводят к разрушению ароматической структуры.

Более того, термостабильность ионных соединений напрямую связана с координационной природой, гидрофильностью и нуклеофильностью аниона в соединении [166]. Сравнение кривых ТГА для мономеров $[\text{NVIm}]^+$ с различными галоген-анионами показывает различия в начальной температуре разложения (рис. 29а). По мере снижения нуклеофильности аниона $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, более нуклеофильный анион йода снижает

термостабильность, в то время как менее нуклеофильный анион хлорида обеспечивает бóльшую стабильность $[\text{HVIIm}]\text{Cl}$ в этом ряду. Для твердых соединений $[\text{CVIm}]\text{Cl}$ и $[\text{OVIIm}]\text{Cl}$ на кривых ДТА фиксируются выраженные эндотермические эффекты при 116 и 202 °С, соответственно (рис. 29б), которые могут указывать на эндотермические процессы плавления [167]. При этом на соответствующих кривых ТГА в указанном температурном интервале существенной потери массы не наблюдается, что подтверждает физическую природу перехода и указывает на отсутствие заметного термического разложения при данных температурах [168]. Термодеструкция $[\text{CVIm}]\text{Cl}$ начинается при более высокой температуре по сравнению с $[\text{OVIIm}]\text{Cl}$, что может быть связано с особенностями ионных взаимодействий. Наличие карбоксильной группы в катионе $[\text{CVIm}]\text{Cl}$ способствует формированию развитой системы водородных связей (в том числе с участием галогенид-аниона), что усиливает ассоциацию ионных пар и снижает подвижность структурных фрагментов. В результате возрастает энергетический барьер распада ионной связи и наблюдается повышение термической устойчивости.

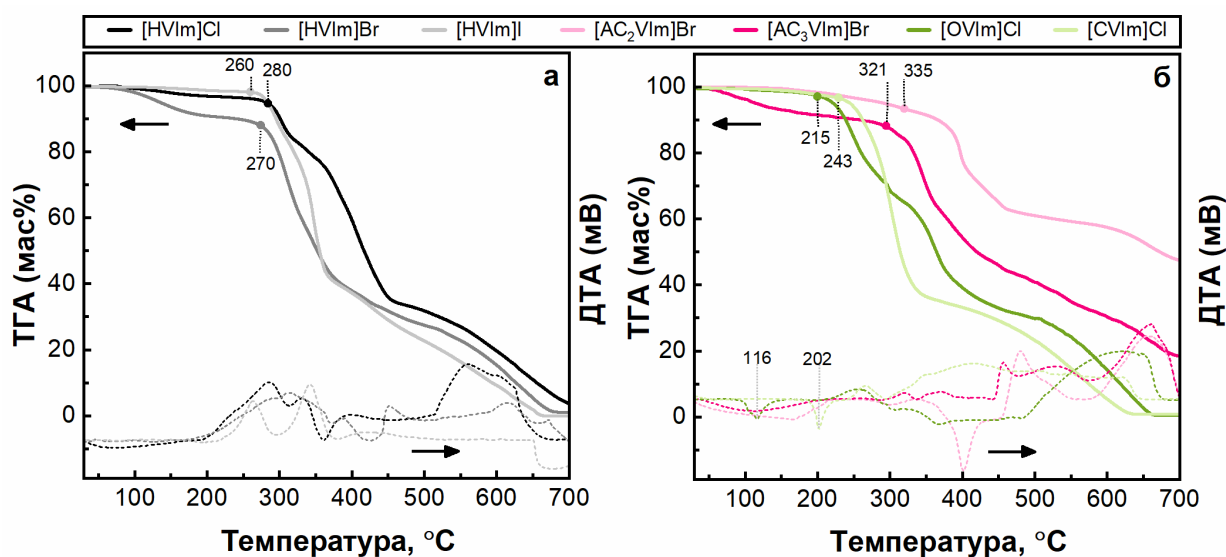


Рис. 29. Кривые ТГА-ДТА для ИМ: а) $[\text{HVIIm}]\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}$; б) $[\text{AC}_2\text{VIIm}]\text{Br}$, $[\text{AC}_3\text{VIIm}]\text{Br}$, $[\text{OVIIm}]\text{Cl}$, $[\text{CVIm}]\text{Cl}$

Сравнение кривых ТГА для мономеров $[\text{C}_4\text{VIIm}]^+$ с различными галоген-анионами (рис. 30а) сильно отличается от ряда $[\text{HVIIm}]^+$ показывает снижение температуры начала разложения в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Это можно объяснить наличием гидроксильной функциональной группы в ряду $[\text{HVIIm}]^+$, которая является донором водородной связи и хорошо взаимодействуют с сильным акцептором протонов X^- [169], стабилизируя структуру. Противоположная ситуация в ряду мономеров с катионом $[\text{C}_4\text{VIIm}]^+$, в котором термостойкость снижается в ряду $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, связана с ростом поляризуемости галогенида

и снижением его основности; и, как следствие, меньшей склонностью к реакциям элиминирования/деградации для Γ^- по сравнению с Cl^- [170,171]. Для мономеров $[\text{C}_4\text{VIm}]\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}$ на кривых ДТА фиксируются выраженные эндотермические эффекты при 103, 83 и 52 °С, соответственно, а также отсутствие существенной потери массы на кривых ТГА, что свидетельствует о плавлении твердых образцов. В ряду дикатионных мономеров (рис. 30б) увеличение длины алкильного мостика ($\text{C}_2\text{--C}_8$) повышает гибкость и снижает плотность ионных контактов, что может облегчать термоокислительную деструкцию и проявляться в снижении температуры начала основной стадии разложения. Так, для $[\text{C}_4\text{VIm}]\text{I}$ и $[\text{C}_6\text{VIm}]\text{I}$ температура начала деструкции составляет 273 и 270 °С, соответственно (рис. 30а), что соответствует указанной тенденции. В тоже время, температура плавления указанных ионных мономеров повышается при повышении длины алкильного мостика, что также согласуется с литературными данными [172,173]. Наблюдаемое смещение температуры плавления для мономера с более длинным алкильным спейсером (например, C_8 по сравнению с C_4) может быть связано с изменением баланса кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий [174] и особенностями упаковки гидрофобных фрагментов. Следует отметить, что температуры плавления и начала термодеструкции не всегда могут коррелировать, поскольку определяются комплексом физико-химических факторов.

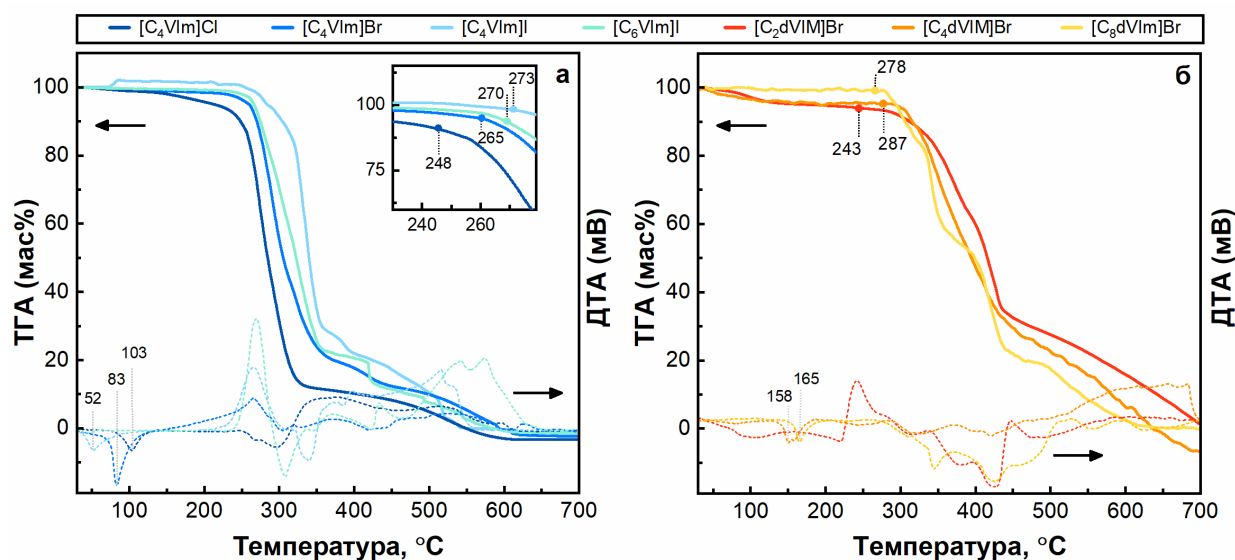


Рис. 30. Кривые ТГА-ДТА для ИМ: а) $[\text{C}_4\text{VIm}]\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}$, $[\text{C}_6\text{VIm}]\text{I}$; б) $[\text{C}_{2/4/8}\text{dVIm}]\text{Br}$

3.2. Синтез и характеристика ионных сшитых полимеров (СП)

3.2.1. Синтез СП. Влияние условий полимеризации на морфологию СП

Для многофункциональных ионных полимеров, потенциальное применение которых заключается в селективной адсорбции CO_2 и его конверсии в ценные органические

продукты, принципиальное значение имеют несколько параметров: плотность ионных фрагментов на поверхности полимера, удельная площадь поверхности и пористость. Указанные характеристики могут быть целенаправленно настроены и оптимизированы путём варьирования состава мономерной смеси и условий полимеризации. В настоящем исследовании систематически изучалось влияние различных параметров процесса синтеза на формирование структуры полимера с использованием [HVIm]Br в качестве функционального мономера. Изучалось влияние нескольких параметров: соотношение функционального мономера и сшивающего агента, концентрация инициатора и состава растворителя. В качестве основного растворителя использовали смесь этанола и воды в массовом соотношении EtOH:H₂O = 2:1, а массовое соотношение мономера и растворителя составляло 1:6. Полимеризацию инициировали с помощью ДАК (5 мас%) и проводили при 70 °С в течение 24 ч. В качестве определяющих факторов при оптимизации процесса использовали такие критерии, как максимальная удельная площадь поверхности и пористость, а также увеличение степени включения ионных компонентов.

3.2.1.1. Влияние соотношения мономеров

Известно, что соотношение сшивающего агента и основного компонента в значительной степени определяет структуру пор и площадь поверхности будущего сополимера [175]. В процессе полимеризации две винильные группы в молекуле ДВБ отвечают за образование поперечных связей между полимерными цепями. Однако во время этого процесса ДВБ может вызывать стерические затруднения, ограничивающие доступ реакционных винильных групп и, тем самым, препятствующие дальнейшему протеканию полимеризации. Поэтому важно подобрать оптимальное соотношение смеси мономеров, чтобы получить сшитый полимер с мезо- и микропористой структурой, а также максимально увеличить количество ионных фрагментов.

Для изучения влияния состава мономерной смеси на структуру полимерного каркаса и степень включения ионных фрагментов была синтезирована серия сополимеров с различным мольным соотношением функционального мономера [HVIm]Br и сшивающего агента дивинилбензола (ДВБ) (n : m). Для полученных полимеров, обозначенных как pDHBBr-m/n (m = 6-1 – содержание ДВБ; n = 1-6 – содержание [HVIm]Br), были найдены значения удельной поверхности, объёма и диаметра пор, а также концентрации ионных центров (эффективность включения ионного компонента). Основные результаты приведены в табл. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота и данные элементного анализа для данных образцов представлены в приложении Б.1.

Табл. 3. Структурные характеристики СП, синтезированных с различным мольным соотношением [HVIm]Br/ДВБ

Образец	Мольное соотношение		^a С _{иц} , ммоль · г ⁻¹	^б S _{ВЕТ} , м ² · г ⁻¹	^в V _п · 10 ² , см ³ · г ⁻¹	^г D, нм
	[HVIm]Br	ДВБ				
pDHBBr-6/1	1	6	0,09	476	80,9	1,9
pDHBBr-3/1	1	3	1,53	258	64,4	1,4
pDHBBr-2/1	1	2	1,94	175	51,2	1,4
pDHBBr-1/1	1	1	2,66	65,6	44,1	1,9
pDHBBr-1/2	2	1	3,28	19,9	28,0	2,8
pDHBBr-1/3	3	1	3,54	7,52	3,20	2,7
pDHBBr-1/6	6	1	3,86	0,913	2,60	2,7

^a Количество ИМ, рассчитанное из содержания N [мас%] ЭА.

^б Площадь поверхности по методу ВЕТ.

^в Общий объем пор.

^г Средний размер пор по методу ВЛН.

Как видно, увеличение содержания ДВБ (например, [HVIm]Br:ДВБ = 1:6) приводит к увеличению удельной поверхности ($476 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и объема пор ($0.81 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), но ионная составляющая остается на низком уровне ($0,09 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$). Такие материалы могут быть пригодны в качестве эффективных адсорбентов CO₂, но в тоже время их каталитическая активность в конверсии CO₂ будет оставаться на низком уровне из-за недостатка активных ионных центров. И наоборот, чрезмерное содержание [HVIm]Br, например, [HVIm]Br:ДВБ = 6:1, приводит к значительному уплотнению структуры и потере пористости, в результате чего получается гелеобразный непористый материал с очень малой площадью поверхности ($2,1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Хотя содержание ионов заметно возрастает, доступность активных центров становится ограниченной.

Умеренные соотношения мономеров в реакционной смеси, такие как [HVIm]Br:ДВБ = 1:1 или 2:1, обеспечивают сбалансированное сочетание структурных и химических свойств, сохраняя достаточную площадь поверхности ($65\text{--}20 \text{ м}^2/\text{г}$) и относительно высокое содержание ионных центров ($2,7\text{--}3,3 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$). Этот баланс между пористостью и плотностью ионных центров поверхностного слоя имеет решающее значение для повышения как сорбционной способности, так и каталитических характеристик. Чрезмерное увеличение плотности шивки может приводить к снижению доступности ионных фрагментов за счет формирования замкнутых и труднодоступных пор. В то же время повышение содержания ионного мономера может сопровождаться уменьшением связности порового пространства и ухудшением диффузионного переноса молекул реагентов. Соответственно, полимер с соотношением [HVIm]Br:ДВБ = 2:1 был выбран в качестве оптимального состава, обеспечивающего как структурную целостность, так и высокую плотность каталитически активных ионных центров. Эта тенденция согласуется с

предыдущими исследованиями сополимеров ионной жидкости и ДВБ, в которых умеренная ионная нагрузка позволила достичь наиболее эффективного компромисса между текстурными свойствами и плотностью активного центра [85,176].

3.2.1.2. Влияние концентрации инициатора

Увеличение содержания инициатора значительно изменяет процессы зарождения цепей и их роста во время полимеризации, тем самым влияя на формирование пористой поверхности [177]. В частности, при более высоких концентрациях инициатора ускоряется образование радикалов, и система быстрее переходит к гелеобразованию, что нередко приводит к уплотнению полимерного каркаса и разрушению пор вследствие повышения плотности геля. С другой стороны, более низкие концентрации обычно приводят к недостаточному образованию зародышей и слабо развитой пористости, поскольку гель формируется медленнее и менее эффективно. Таким образом, концентрация инициатора радикальной полимеризации играет решающую роль в определении кинетики сшивки и формировании пористости ПИЖ.

Влияние концентрации инициатора на полимеризацию было изучено на смеси мономеров [NVIm]Br и ДВБ с мольным соотношением 2:1 в системе растворителей EtOH:H₂O (2:1 по массе), массовое соотношение мономеров и растворителя составляло 1:6. Полимеризацию проводили с различными концентрациями инициатора ДАК: 2, 5, 10 и 20 мас%. Для полученных полимеров, обозначенных как рDНВr-х (где х – это концентрация инициатора, мас%), были определены характеристики поверхности: удельная поверхность, объём и диаметр пор, а также концентрация ионных центров. Данные представлены в табл. 4. Соответствующие изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота представлены в приложении Б.3.

Табл. 4. Структурные характеристики СП, синтезированных с различным содержанием инициатора

Образец	ДАК, мас%	^a Содержание ИЦ, ммоль · г ⁻¹	^b S _{ВЕТ} , м ² · г ⁻¹	^b V _п · 10 ² , см ³ · г ⁻¹	^г D, нм
рDНВr-2	2	3,31	8,62	1,7	1,9
рDНВr-5	5	3,28	19,9	2,8	2,7
рDНВr-10	10	3,27	10,5	1,01	1,9
рDНВr-20	20	3,29	3,93	0,62	1,7

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

^b Площадь поверхности по методу ВЕТ.

^b Общий объём пор.

^г Средний размер пор по методу ВЖН.

При низкой загрузке инициатора (2 мас%) скорость образования радикалов недостаточна для обеспечения равномерного образования зародышей полимерных цепей. Это приводит к частичной агрегации и, следовательно, к низкой удельной поверхности и недостаточному развитию пор. Концентрация инициатора 5 мас% обеспечивает наилучший компромисс между достаточной степенью сшивки и необходимой доступностью пор полимерного каркаса, в результате чего формируется развитая мезопористая структура с удельной поверхностью $19,9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Такие параметры синтеза позволяют полимерной матрице формироваться в менее плотном состоянии до того, как сетка станет жестко сшитой, что способствует образованию доступных мезопор размером около 2,7 нм. Дальнейшее увеличение содержания ДАК до 10–20 мас% приводит к увеличению скорости образования радикалов и более раннему гелеобразованию (ускоренному формированию пространственно-сшитой сети). В этих условиях преобладают процессы быстрого роста многочисленных коротких цепей и их интенсивного сшивания. В результате полимерный каркас формируется менее «открытым», что приводит к локальному уплотнению и сужению пор и как следствие, наблюдается снижение удельной площади поверхности и уменьшение размеров пор. Таким образом, концентрация инициатора 5 мас% обеспечивает оптимальную морфологию сополимера, что согласуется с литературными данными для СП на основе ДВБ [53].

3.2.1.3. Влияние растворителя

Растворители различной полярности, такие как ДМСО, смеси EtOH/вода и тройные системы EtOH/этилацетат/вода, использовались для управления процессом формирования пористой структуры в ходе полимеризации (см. табл. 5). На начальной стадии система представляет собой однородный раствор мономеров, однако по мере роста полимерных цепей их растворимость снижается, что приводит к фазовому разделению с образованием полимер-обогащенной и растворитель-обогащенной фаз. Последующее удаление растворителя фиксирует сформировавшуюся морфологию и приводит к образованию пор. Полимеризацию проводили для смеси мономеров [HVI_m]Br:ДВБ (2:1), концентрация ДАК 5 мас% и массовым соотношением смеси мономеров к растворителю равным 6:1.

Поскольку в ИМ есть ионная полярная связь, процесс полимеризации в полярной среде обеспечивает равномерное распределение ИМ и стабилизацию ионных частиц во время радикальной сополимеризации с ДВБ [29,178]. Однако, если растворитель слишком полярен, это может нарушить баланс между растворимостью гидрофильного [HVI_m]Br и гидрофобного ДВБ, что приведет к проблемам с разделением фаз и конечной структурой полимерного каркаса.

Табл. 5. Структурные характеристики СП, синтезированных в различных растворителях

Растворитель, (m/m)	Выход полимера, %	^a S _{ВЕТ} , м ² · г ⁻¹	^б V _п · 10 ² , см ³ · г ⁻¹	^в D, нм
MeOH/H ₂ O (3/1)	52	0,874	0,32	1,9
EtOH/H ₂ O (2/1)	98	19,9	1,4	2,7
EtOH/H ₂ O (3/1)	99	22,2	2,8	2,7
ACN/H ₂ O (3/1)	94	2,76	0,44	3,1
EtOH/EA/H ₂ O (2/1/1)	98	4,77	0,63	2,7
EtOH/EA/H ₂ O (1/2/1)	98	7,19	1,1	2,2
EtOH/EA/H ₂ O (1/1/2)	79	28,5	3,4	3,0
EtOH/EA/H ₂ O (1/1/1)	89	1,95	0,32	2,7

^a Площадь поверхности по методу ВЕТ.

^б Общий объем пор.

^в Средний размер пор по методу ВЖ.

Среди протестированных систем растворителей, этанол/вода (3:1 по объему) обеспечивает оптимальный баланс между полярностью и селективной растворяющей способностью по отношению к компонентам системы, что приводит к наибольшему выходу полимера (99 %) и хорошо развитой мезопористой структуре (22,2 м² · г⁻¹). В этой среде достаточный уровень полярности способствует хорошему растворению ИМ, в то время как ограниченная растворимость ДВБ обеспечивает контролируемое микрофазное разделение, что приводит к равномерному образованию пор. Напротив, высокополярные смеси, такие как ацетонитрил/вода или метанол/вода, подавляют рост полимера или вызывают чрезмерную сольватацию радикалов, что приводит к образованию плотных, малопористых структур с площадью поверхности менее 3 м² · г⁻¹ и низкой степенью конверсии.

Тройная система растворителей EtOH/EA/H₂O (1:1:2) обеспечивает наибольшую площадь поверхности (28,5 м² · г⁻¹), но выход полимера составляет всего 79 %, что указывает на частичное разделение фаз и возможную потерю ионного мономера в фазе растворителя. Включение слабополярного соразтворителя (этилацетата) увеличивает порообразование из-за более сильного межфазного контраста, но одновременно снижает эффективность введения ионного компонента. Поэтому в качестве оптимальной системы растворителей выбрана смесь EtOH/H₂O (3:1), обеспечивающая как высокую пористость, так и почти максимальный выход полимера.

Чтобы подвести итог выбору оптимальных условий полимеризации для получения сополимеров с достаточной пористостью, удельной поверхностью и максимальным содержанием ионных центров, для синтеза широкого спектра сополимеров ИМ:ДВБ были выбраны следующие параметры. Оптимальное молярное соотношение ИМ:ДВБ = 2:1 при

добавлении инициатора в количестве 5 мас% и смеси EtOH/H₂O (массовое соотношение 3:1) в качестве растворителя. Такие параметры обеспечивают сбалансированное сочетание структурных и химических характеристик, обеспечивая достаточно развитую площадь поверхности и относительно высокое содержание ИЦ.

3.2.2. Синтез СП и подтверждение структуры

На основании выбранных условий полимеризации была осуществлена серия синтезов сополимеров на основе ионных мономеров и дивинилбензола. Полученные материалы представляют собой сшитые полимерные структуры, содержащие ионные центры, распределённые в объёме полимерной матрицы. Общая схема синтеза и обозначения полимеров приведены на рис. 31.

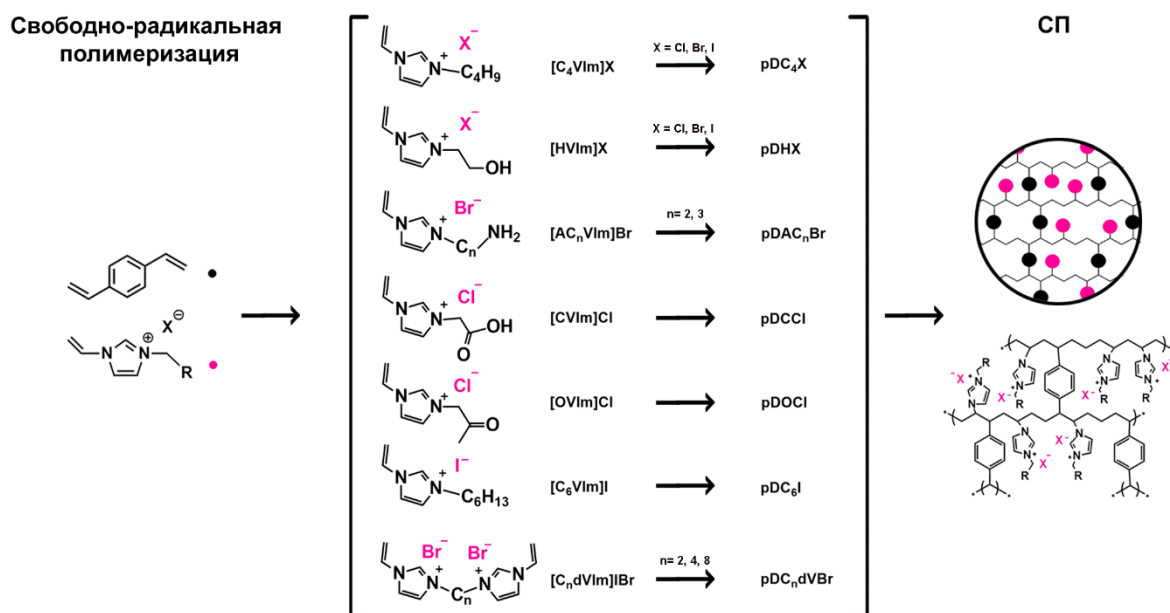


Рис. 31. Схема синтеза СП: аббревиатура и структура ионной жидкости, на основе которой синтезирован полимер

Все синтезированные СП были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. В спектрах полимеров отсутствуют характерные полосы валентных колебаний двойной углеродной связи C=C виниловой группы ($\sim 1650 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует об успешном протекании полимеризации. Одновременно, в ИК-спектрах сохраняются полосы, относящиеся к колебаниям имидазольного каркаса (C=N и C=C), а также характеристические полосы ионной связи C-N⁺ [37,148], что свидетельствует о сохранении ионной структуры во время полимеризации. Для СП, содержащих функциональные заместители, дополнительно наблюдаются соответствующие полосы: широкая полоса O-H ($3200\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$) для pDNHCl/Br/I [179], а

также C=O ($\sim 1717\text{--}1728\text{ см}^{-1}$) для pDOCl и pDCCl (рис. 32). Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает успешный синтез сополимеров на основе ионных мономеров и ДВБ с сохранением ионной структуры в неизменном виде.

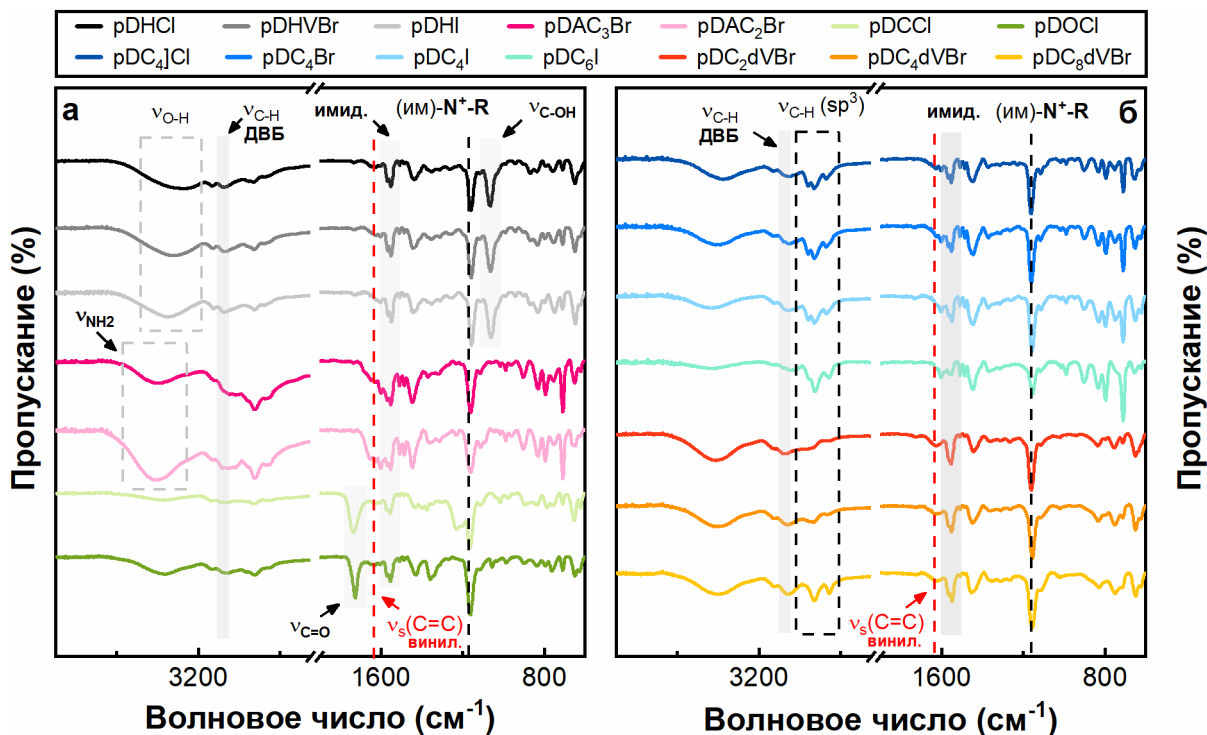


Рис. 32. ИК-спектры СП: а) pDHCl/Br/I, pDAC_{2/3}Br, pDCCl, pDOCl; б) pDC₄Cl/Br/I, pDC₆I, pDC_{2/4/8}dVBr

3.2.3. Структурные характеристики

Для оценки структуры синтезированных полимеров была проведена низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, по результатам которых построены изотермы (приложение Б.4). Полученные изотермы для всех образцов можно отнести к IV тип, характерные для мезопористых материалов [180,181]. В большинстве случаев петля гистерезиса соответствует типу H3, который соответствует щелевидным мезопорам с неравномерным распределением по размерам (2–50 нм) [182], обычно образующимся между неплотно упакованными частицами [44].

В области низких относительных давлений ($P/P_0 < 0,2$) изотермы отражают адсорбцию на поверхности с формированием монослоя (рис. 33), тогда как при повышении давления проявляется многослойная адсорбция [183]. Резкое увеличение адсорбции при давлении $P/P_0 \approx 0,8\text{--}1,0$ свидетельствует о наличии мезо- и макропор [184]. Когда давление достигает $P/P_0 \approx 0,9\text{--}1,0$, значительный объем пор заполняется капиллярной конденсацией. Наличие и форма петли гистерезиса связана с различием механизмов адсорбции и десорбции в порах [185,186].

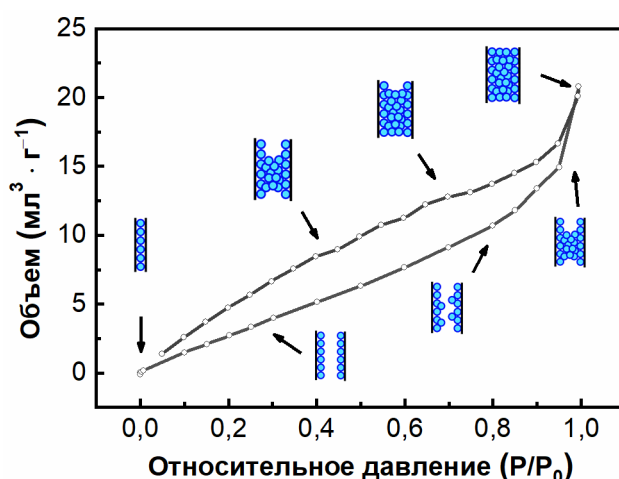


Рис. 33. Изотерма адсорбции–десорбции азота (77 К), иллюстрирующая пористую структуру СП pDAC₂Br

Расчетные значения удельной площади поверхности по ВЕТ для СП находятся в диапазоне 7,8–69,8 м² · г⁻¹ (табл. 6), что указывает на относительно низкую степень развитости поверхности.

Табл. 6. Параметры поверхности и содержания ИЦ для СП

СП	^a Содержание ИЦ, ммоль · г ⁻¹	^b S _{ВЕТ} , м ² · г ⁻¹	^в V _п · 10 ² , см ³ · г ⁻²	^г D, нм	^д D, нм
pDHCl	3,96	19,2	3,5	4,3	6,08
pDHBr	3,25	22,2	2,4	3,8	5,68
pDHI	2,93	17,3	2,0	3,4	5,9
pDOCl	3,64	7,83	1,2	3,1	4,73
pDCCl	3,61	27,7	2,5	3,4	6,08
pDAC ₂ Br	1,93	19,2	2,5	3,8	6,08
pDAC ₃ Br	2,17	16,5	1,8	3,1	4,73
pDC ₄ Cl	2,93	20,9	3,1	3,4	6,08
pDC ₄ Br	2,39	16,9	2,3	3,4	4,89
pDC ₄ I	2,25	23,9	1,9	2,0	4,89
pDC ₆ I	1,85	65,6	8,9	3,4	4,73
pDC ₂ dVBr	3,93 ^e	100	77	3,8	4,89
pDC ₄ dVBr	3,89 ^e	51,3	42	32	26,4
pDC ₈ dVBr	3,61 ^e	69,8	43	18	26

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

^b Площадь поверхности по методу ВЕТ

^в Общий объем пор по методу ВЖ

^г Средний размер пор по методу ВЖ

^д Средний размер пор по методу DFT (цилиндрические поры, NLDFT, equilibrium model)

^e Содержание ИЦ рассчитывалось с учетом двух ионных центров в 1 молекуле ИМ.

Вероятными причинами низкой пористости являются: (1) структурная релаксация каркаса полимера, обусловленная наличием гибких бензильных мостиков, формируемых ДВБ, что может приводить к частичному «схлопыванию» или сужению пор [187], и (2) высокая полярность ионных мономеров, усиливающая электростатические взаимодействия

и способствующая более плотной упаковке фрагментов [67]. Разница в площади поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ между образцами СП указывает, что природа ионного мономера и/или связующего фрагмента существенно влияет на формирование пористого каркаса.

Изменение природы катиона и аниона приводит к одновременному изменению степени включения ионного компонента в полимерный каркас и силы ионных взаимодействий между полимерными цепями [29]. В результате этого зависимость удельной площади поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ от содержания ИЦ не является линейной и определяется балансом электростатических, ион-дипольных, водородных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Поэтому, рост плотности заряженных центров нередко повышает уплотнение полимерного каркаса и снижает доступность пор [188]. Однако для СП, содержащих полярные функциональные группы и доноры водородной связи ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$ и др.), данная тенденция может нарушаться. Полярные заместители усиливают специфические взаимодействия (ион-дипольные и водородные связи) и одновременно способствуют образованию «более рыхлой» морфологии и сохранению доступности пор. Кроме того, такие группы могут выступать как дополнительные центры сорбционного взаимодействия с CO_2 и поляризуемыми молекулами. СП с карбоксильной функциональной группой обладает сравнительно высокой удельной площадью поверхности $27,7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что может быть связано со способностью этих групп образовывать трехмерные связанные кластеры за счет обилия водородных связей. В сущности, эти водородные связи действуют как обратимая физическая сшивка – снижая подвижность цепей она стабилизирует пространственную структуру полимера [189]. Такие взаимодействия приводят к фиксации микропор и предотвращают их коллапс, что часто работает как «псевдосшивка» и проявляется в увеличении удельной поверхности и пористости по сравнению с полимерами, содержащими только гидроксильные или карбонильные группы.

Ожидаемо, дикатионные СП $\text{pDC}_{2/4/8}\text{dVBr}$ показали высокие значения удельной площади поверхности, а также высокое содержание ИЦ в полимерной структуре. Содержание ИЦ было рассчитано с учетом того, что 1 молекула ионного мономера содержит 2 ионных центра. Повышенные значения $S_{\text{ВЕТ}}$ можно связать с тем фактором, что дикатионный мономер действует как дополнительный «мостик» между полимерными цепями, повышая долю связующих элементов в полимерном каркасе, что препятствует схлопыванию пор после удаления растворителя [190]. Длина алкильного мостика (C_2-C_8) не прямолинейно влияет на площадь поверхности: короткий мостик может приводить к более «жесткой» сцепке полимерных цепей в то время, как более длинный, наоборот, обладает большей конформационной свободой, что приводит к неоднородности площади поверхности внутри серии.

Модели DFT и ВЈН (см. табл. 8) в целом представляют согласующееся распределение пор по размерам в диапазоне мезопор. При этом расчет по модели DFT, как правило, показывает более узкие диапазоны и множественные пики, и несколько локальных максимумов. Это связано с более строгим описанием механизма заполнения пор и учетом взаимодействия адсорбат-стенка на молекулярном уровне [191]. Хотя продолжают некоторые споры относительно того, отражают ли эти пики реальную структуру пор или шумовые артефакты [192], подход DFT считается более корректным для описания микропор и узких мезопор на молекулярном уровне [193]. Распределение пор, рассчитанные методом DFT (рис. 34а) подтверждает мезопористый характер исследуемых полимеров. Наиболее вероятные диаметры пор находятся в диапазоне 4,7–7,6 нм. При этом модель DFT прогнозирует более широкий вклад пор среднего размера (5–20 нм), тогда как метод ВЈН характеризуется смещением распределения в область более узких мезопор (2–5 нм) (рис. 34б, в). показывает преобладание мезопор диаметром 2–10 нм.

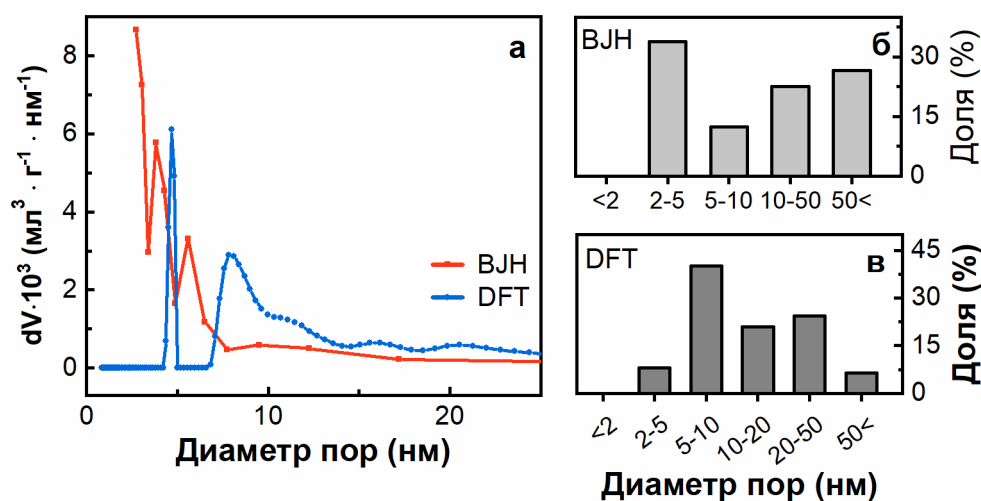


Рис. 34. Сравнение распределения пор по размерам с использованием методов ВЈН и DFT на примере pDAC₂Br

Морфология СП была исследована для pDC₄Br методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 35). СП характеризуются формированием агрегатов неправильной формы микронного масштаба. На увеличении 500 нм отчётливо различимы субсферические первичные частицы размером порядка 50–150 нм, формирующие плотные агломераты. Морфология образцов носит компактный характер: агрегаты демонстрируют ограниченную межчастичную рыхлость и отсутствие выраженной разветвлённой фрактальной организации. Наблюдаемая плотная упаковка частиц согласуется с умеренными значениями удельной поверхности, полученными методом низкотемпературной адсорбции азота.

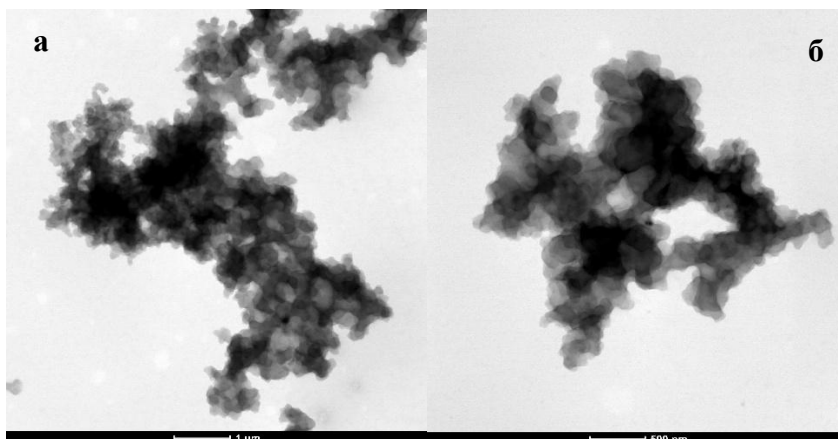


Рис. 35. ПЭМ-изображение pDC₄Br: а) общий вид агрегатов (1 мкм); б) морфология первичных частиц (500 нм)

3.2.4. Термические свойства СП

Термическая стабильность полимеров также является одним из ключевых факторов для их практического применения в процессах, требующих повышенных температур, таких как катализ.

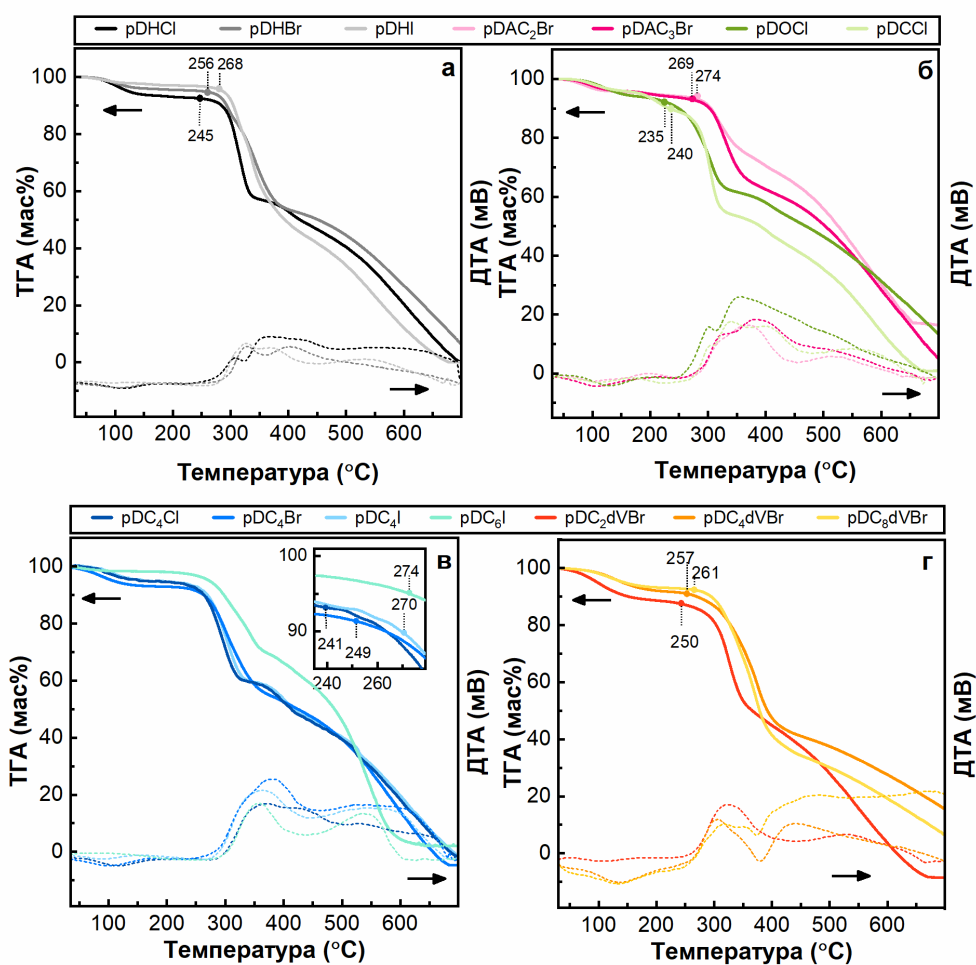


Рис. 36. Кривые ТГА-ДТА для СП: а) pDHCl/Br/I; б) pDAC₂Br, pDAC₃Br, pDOCl, pDCCl; в) pDC₄Cl/Br/I, pDC₆I; д) pDC_{2/4/8}dVBr

Термическая стабильность полимеров была оценена с помощью термогравиметрического анализа (ТГА), как показано на рис. 36. Профили ТГА указывают на незначительную потерю массы образцов при температуре до 150 °С (потеря массы 0,2–2 мас%), что связано с потерей летучих адсорбатов (СО₂, воды, растворителей и т. д.) [194]. Дальнейшее термическое разложение полимеров можно разделить на две стадии: распад привитых ионных фрагментов (первая стадия, 235–390 °С) и разрушение полимерной матрицы (вторая стадия, 390–550 °С).

Потеря массы на первой стадии термоокислительной деструкции, наблюдаемая на кривых ТГА (рис. 37), хорошо согласуется с расчётной долей функционализирующего агента (ФА) ИМ, определенным по данным элементного анализа (табл. 9) с использованием выражения Ф.2.1. ФА – органический заместитель, введённый на стадии кватернизации галогенпроизводным 1-винилимидазолия.

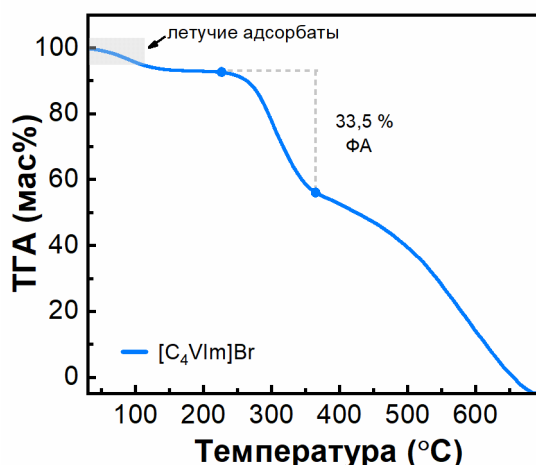


Рис. 37. Кривая ТГА рDC₄Br: потеря массы, соответствующая разрушению ионной связи - отщеплению функционализирующего агента

Это позволяет отнести первую стадию преимущественно к разрушению привитых ионных фрагментов – распаду имидазолиевого катиона с разрывом связи C–N⁺ и последующему удалению низкомолекулярных продуктов, включающих противоион и заместитель, введённый на стадии синтеза мономера из 1-винилимидазолия. Расчёт доли ФА в СП выполняли по данным ЭА с использованием выражения (Ф.2.1), а сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений приведено в табл. 7.

$$\omega_{\text{ФА}} = C_{\text{ИМ}} \cdot Mr_{\text{ФА}} \cdot 100\% \quad (\text{Ф.2.1})$$

где $\omega_{\text{ФА}}$ – доля функционализирующего агента, (%);

$C_{\text{ИЦ}}$ – концентрация ИЦ, (моль · г⁻¹);

$M_{r\text{ФА}}$ – молекулярная масса функционализирующего агента, ($\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$).

Табл. 7. Данные ФА для структурных фрагментов СП

ПИЖ	ФА	^a M_r (ФА), $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	^b Содержание ИЦ, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	^b $\omega_{\text{ФА}}$ (ТГА), %	^c $\omega_{\text{ФА}}$ (ЭА) %
pDHC1	<chem>ClCCO</chem>	80,5	3,96	35,6	31,8
pDNBr	<chem>BrCCO</chem>	124,9	3,25	42,0	40,6
pDHI	<chem>ICCO</chem>	171,9	2,93	49,7	50,4
pDOCl	<chem>ClCC(=O)O</chem>	92,5	3,64	31,5	34,1
pDCCl	<chem>ClCC(=O)O</chem>	94,5	3,61	34,6	33,6
pDAC ₂ Br	<chem>BrCCN</chem>	123,9	1,93	23,3	23,9
pDAC ₃ Br	<chem>BrCCCN</chem>	138,0	2,17	29,4	29,9
pDC ₄ Cl	<chem>ClCCCC</chem>	92,6	2,93	35,0	27,1
pDC ₄ Br	<chem>BrCCCC</chem>	137,0	2,39	33,7	32,7
pDC ₄ I	<chem>ICCCC</chem>	184,0	2,25	43,6	44,1
pDC ₆ I	<chem>ICCCCCC</chem>	212,1	1,85	40,9	41,5
pDC _{2d} VBr	<chem>BrCCBr</chem>	187,9	3,93 ^f	36,5	36,9
pDC _{4d} VBr	<chem>BrCCCCBr</chem>	215,9	3,89 ^f	44,5	42,0
pDC _{8d} VBr	<chem>BrCCCCCCCCBr</chem>	272,0	3,61 ^f	49,4	48,8

^a Молекулярная масса функционализирующего агента

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

^b Доля ФА, рассчитанная по кривой ТГА

^f Доля ФА, рассчитанная по данным ЭА

Также, прочность ионной связи в составе ИМ демонстрирует закономерность согласно природе аниона: температура начала распада возрастает в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Данный фактор можно связать с более высокой плотностью заряда для аниона хлора и его способностью аниона хлора образовывать прочную сеть водородных связей. Так, повышенное внутреннее напряжение может способствовать разрыву ионной пары, что приводит к более раннему распаду. Напротив, более крупные и более поляризуемые анионы Br^- и I^- обеспечивают «мягкую» ионную среду, что приводит к более высокому тепловому порогу разрыва связи C–N [170]. Согласно теоретическому анализу, представленному в работе Rezaeian и Izadyar [195], энергия, необходимая для активации, и термостабильность существенно зависят от характеристик аниона галогена. В частности, более тесная ионная связь и более развитые сети водородных связей, наблюдаемые в хлоридном аналоге,

соответствуют более низким температурным порогам, что согласуется с нашими выводами о более раннем начале разложения в хлоридном аналоге.

3.3. Синтез и характеристика ионных гиперсшитых полимеров (ГСП)

Предполагается, что развитая мезопористая структура способствует улучшению массопереноса и диффузии реагентов к активным центрам, в то время как наличие микропор обеспечивает локальное удержание молекул газов и, тем самым, повышают вероятность их взаимодействия ионными фрагментами. Вместе с тем получение ионных полимеров, сочетающих высокую плотность ионных центров с выраженной микро-/мезопористостью, остаётся нетривиальной задачей, а число работ, в которых такие материалы рассматриваются в контексте адсорбции и конверсии CO₂, по-прежнему ограничено.

В данном исследовании разработан двухэтапный подход к синтезу микропористых ионных гиперсшитых полимеров (ГСП), содержащих различные функциональные группы и противоионы, а также характеризующихся развитой микропористой структурой. На первом этапе свободнорадикальной полимеризацией был синтезирован предварительно сшитый предшественник на основе дивинилбензола (ДВБ), 4-винилбензилхлорида (ВБХ) и имидазолиевых ИМ [196,197]. На данном этапе ДВБ служил сшивающим агентом для получения предварительно сшитого предшественника, в структуру которого ковалентно встроены ионные фрагменты. Вторым этапом служило дополнительное сшивание предшественника алкилированием по методу Фриделя-Крафтса, катализируемое FeCl₃. Реакция сверхсшивания заключается во взаимодействии бензольных колец и хлорметила (–CH₂Cl) от ВБХ, который является источником внутреннего электрофила, используемого для создания мостиков между соседними ароматическими кольцами по реакции электрофильного замещения [141,198]. Благодаря этому включение ионных фрагментов и процесс формирования микропористой сверхсшитой структуры происходили на отдельных этапах, избегая взаимного влияния друг на друга. Также с целью достижения оптимального баланса между структурными характеристиками и содержанием ионного компонента ГСП было систематически изучено влияние различных параметров синтеза предшественника.

3.3.1.1. Влияние соотношения мономеров

В синтезе ГСП на первом этапе ключевую роль играют два сшивающих компонента: ДВБ и ВБХ. ДВБ, содержащий две винильные группы, обеспечивает формирование пространственно-сшитого каркаса, однако избыток ДВБ может приводить к преждевременному гелеобразованию и снижению доступности функциональных групп.

ВБХ выполняет двойную функцию: как сомономер он вовлекается в полимерный каркас, а его хлорметильные группы ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) формируют «реакционные узлы» для последующего свёртывания по реакции алкилирования Фриделя–Крафтса. Поэтому оптимизация состава мономерной смеси направлена на получение предшественника, который одновременно (а) обладает достаточной степенью предварительной сшивки и формирует развитую пористую структуру, (б) содержит достаточное количество хлорметильных групп для второго этапа и (в) обеспечивает максимальное включение ионного компонента.

3.3.1. Подбор параметров синтеза ГСП

3.3.1.1. Состав мономерной смеси

Для оценки влияния состава и соотношения мономеров на структурные характеристики и химический состав сшитого предшественника был синтезирован ряд образцов с варьированием мольного соотношения ионного мономера (ИМ) к суммарному содержанию сшивающих мономеров (СМ). Соотношение ИМ:СМ варьировали в диапазоне 4,5–0,5 : 1–5 (моль/моль). В качестве модельного функционального мономера использовали $[\text{HVIIm}]\text{Br}$, что обеспечивало сопоставимость условий с подбором параметров синтеза СП. Состав неионной сшивающей фракции (СМ) поддерживали постоянным, при этом соотношение ВБХ:ДВБ составляло 2:1 (моль/моль). Полученные образцы обозначали как pDVHBr-a/b , где а и b соответствуют мольному соотношению ионного мономера $[\text{HVIIm}]\text{Br}$ (ИМ) и суммарной доли сшивающих мономеров (СМ) в исходной смеси, соответственно. Синтезированные полимеры охарактеризованы по следующим параметрам: выход, удельная площадь поверхности и степень включения ионных фрагментов. Сводные данные приведены в табл. 8, а изотермы адсорбции–десорбции и результаты ЭА в приложениях В.1 и В.2.

Табл. 8. Структурные характеристики ГСП, синтезированных с различным мольным соотношением ИМ и СМ

Мольное соотношение ИМ:СМ		Выход, %	^б С _{ИЦ} , ммоль · г ⁻¹	^в S _{ВЕТ} , м ² · г ⁻¹	^г V _п · 10 ² , см ³ · г ⁻¹	^д D, нм
ИМ	^а СМ					
4,5	1	3,8	-	-	-	-
3,5	2	35,9	2,23	9,07	1,6	3,4
2,5	3	47,7	1,83	20,4	3,4	3,4
1,5	4	71,6	1,32	10,4	2,0	3,1
0,5	5	80,7	1,44	7,88	1,4	3,4

^а СМ = ДВБ + ВБХ (2:1).

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

^в Площадь поверхности по методу ВЕТ.

^г Общий объем пор.

^д Средний размер пор по методу ВЖ.

Данные табл. 8 отражают влияние состава исходной мономерной смеси на выход сшитого предшественника, его структурные характеристики и степень включения ионного компонента. Следует отметить, что для образцов с повышенной долей ИМ (4,5/1 и 3,5/2) после завершения полимеризации в реакционной ампуле наблюдался остаток жидкой фазы, который по совокупности признаков был отнесен к непрореагировавшему ионному мономеру. Наличие остаточной ионной жидкости указывает на неполное вовлечение ИМ в формирование полимерного каркаса, что согласуется с пониженным выходом продукта и подтверждает конкурентный характер включения ИМ в присутствии ВБХ/ДВБ. Отсутствие данных порометрии и элементного анализа для рDVHBr-4,5/1 свидетельствует о недостаточном количестве образца для корректного проведения анализа вследствие малого выхода продукта. В совокупности эти наблюдения указывают на ограничение степени включения ИМ при его повышенной доле в мономерной смеси, что, вероятно, связано с конкурентным участием ИМ и ВБХ в радикальной сополимеризации и формировании полимерного каркаса.

При увеличении доли структурообразующих мономеров СМ выход предшественника закономерно возрастает (35,9 → 47,7 → 71,6 → 80,7 %), что отражает формирование более устойчивой трёхмерной сетки за счёт участия ДВБ и ВБХ в сшивке и росте полимерных цепей. Одновременно изменяются и структурные характеристики: максимальные значения для предшественника наблюдаются при промежуточном составе ИМ:СМ = 2,5:3, где достигаются $S_{\text{ВЕТ}} = 20,4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. При дальнейшем увеличении доли СМ удельная площадь поверхности снижается, что можно связать с ростом плотности сшивки и частичной «запаковкой» пор при формировании жесткого каркаса уже на первой стадии [199].

Отдельно важно отметить, что существует взаимосвязь между содержанием ионного компонента, выходом полимера и $S_{\text{ВЕТ}}$. Это указывает, что [HVI_m]Br и ВБХ могут взаимно влиять на степень включения друг друга: (1) за счёт различий в реакционной способности и полярности мономеров, (2) из-за конкуренции за включение в растущие радикальные цепи, (3) вследствие возможного микроразделения фаз в процессе гелеобразования [200]. Увеличение доли ИМ в мономерной смеси не гарантирует роста концентрации доступных ионных центров в полимерном предшественнике, поскольку это может сопровождаться уплотнением полимерного каркаса и снижением пористости. Одновременно с этим, избыток сшивки (СМ) способствует увеличению выхода и структурной жёсткости, но способствует снижению концентрации ионной составляющей.

Полученные предшественники подвергали второй стадии сверхсшивания по реакции алкилирования Фриделя-Крафтса для оценки структурных характеристик полученных ГСП. Катализатор FeCl_3 был взят в мольном соотношении 2:1 относительно содержания ВБХ. Содержание ВБХ было рассчитано согласно формуле Ф.2.3. Данные исследования удельной площади поверхности до и после сшивки приведены в табл. 9.

Табл. 9. Структурные характеристики ГСП, синтезированных с различным мольным соотношением ИМ:СМ до и после сшивки по реакции Фриделя-Крафтса

Мольные доли ИМ:СМ		до сшивки			после сшивки		
ИМ	^a СМ	^b $S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	^b $V_{\text{п}} \cdot 10^2$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	^c D , нм	^b $S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	^b $V_{\text{п}} \cdot 10^2$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	^c D , нм
4,5	1	-	-	-	-	-	-
3,5	2	9,07	1,6	3,4	47,5	4,9	3,4
2,5	3	20,4	3,4	3,4	427	44	3,4
1,5	4	10,4	2,0	3,1	247	12	3,1
0,5	5	7,88	1,4	3,4	379	7,4	3,1

^a СМ = ДВБ + ВБХ (2:1).

^b Площадь поверхности по методу ВЕТ.

^b Общий объем пор.

^c Средний размер пор по методу ВЛН.

Для всех исследуемых предшественников наблюдается значительный рост удельной площади поверхности и суммарного объема пор. Если на первой стадии $S_{\text{ВЕТ}}$ составляло 7,88–20,4 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а объем пор $V_{\text{п}}$ (1,4–3,4) $\cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, то после стадии сверхсшивания $S_{\text{ВЕТ}}$ увеличился до 47,5–427 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а $V_{\text{п}}$ до (4,9–44) $\cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Таким образом, второй этап приводит к формированию развитой пористой структуры и подтверждает эффективность выбранного подхода разделения стадий «встраивание ионного мономера → развитие пористости». Наиболее выраженный эффект наблюдается для состава pDVHBr–2,5/3, где после сверхсшивания достигаются максимальные значения $S_{\text{ВЕТ}}$ и $V_{\text{п}}$. Это указывает на оптимальный баланс между числом реакционноспособных хлорметильных фрагментов ВБХ и долей ароматических фрагментов (ДВБ и ВБХ), обеспечивающих высокую вероятность дополнительной сшивки макроцепей без чрезмерного уплотнения структуры. Средний размер пор по ВЛН при переходе от предшественника к ГСП меняется незначительно и остаётся в диапазоне ~3,1–3,4 нм. Это можно интерпретировать так, что ВЛН в первую очередь отражает мезопористую составляющую, тогда как основное увеличение $S_{\text{ВЕТ}}$ при сверхсшивании обычно обеспечивается вкладом микропор, которые метод ВЛН описывает ограниченно.

Таким образом, на стадии получения сшитого предшественника оптимальным является компромиссный состав, обеспечивающий одновременно приемлемые выход и структурные параметры при сохранении достаточной высокой доли ИМ. В рамках данной

серии полимеров таким компромиссом можно считать образец pDVHBr–2,5/3, который далее целесообразно использовать для второй стадии — сверхсшивания по Фриделю-Крафтсу.

3.3.1.2. Влияние концентрации инициатора

Увеличение концентрации инициатора существенно влияет на стадии зарождения цепей и роста макрорадикалов в ходе радикальной (со)полимеризации и, как следствие, на кинетику гелеобразования и формирование пористой архитектуры. При повышенных концентрациях инициатора возрастает скорость генерации радикалов и число центров роста. Таким образом это может приводить к формированию более плотного полимерного каркаса со сниженной доступностью пор. Напротив, при недостаточной концентрации инициатора скорость зарождения цепей и сшивки снижается, что может сопровождаться неполным превращением мономеров, уменьшением выхода и формированием менее развитой пористой структуры. Таким образом, концентрация инициатора является одним из ключевых параметров, определяющих кинетику образования сшитого предшественника и, в конечном счёте, структурные характеристики ГСП.

Влияние концентрации инициатора изучали для системы с фиксированным составом мономерной смеси, соответствующим соотношению ИМ:СМ = 2,5:3, где СМ представляет собой смесь при мольном соотношении ДВБ:ВБХ = 1:2. В пересчете на индивидуальные компоненты состав смеси [НVIм]Br:ДВБ:ВБХ составлял 2,5:1:2. Полимеризацию проводили в системе растворителей EtOH:H₂O (3:1 по массе), при массовом соотношении мономеров и растворителя 1:6. Концентрацию инициатора ДАК варьировали в диапазоне 2–15 мас%. Полученные полимеры, обозначенные как pDVHBr-x, где x представляет концентрацию инициатора в мас%. Синтезированные образцы были охарактеризованы с точки зрения концентрации ионных центров и морфологии поверхности. Данные представлены в табл. 10. Соответствующие изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота приведены в Приложении В.3.

Табл. 10. Структурные характеристики ГСП, синтезированных с различным содержанием инициатора

Доля ДАК, мас%	Выход, %	^a S _{ВЕТ} , м ² · г ⁻¹	^b V _п · 10 ² , см ³ · г ⁻¹	^в D, нм
2	79	39,4	9,8	3,4
5	75	48,4	10,8	3,4
10	48	20,4	3,4	3,4
15	40	12,9	2,1	4,3

^a Площадь поверхности по методу ВЕТ.

^b Общий объем пор.

^в Средний размер пор по методу ВЖ.

Варьирование концентрации ДАК (2–15 мас%) показало, что увеличение доли инициатора приводит к снижению выхода и ухудшению структурных характеристик предварительно сшитого предшественника: уменьшение удельной площади поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ и объем пор $V_{\text{п}}$. Вероятно, это связано с ускорением образования радикалов и более ранним гелеобразованием, ограничивающим развитие пористой морфологии [201]. При низкой концентрации инициатора (2 мас%) вероятно происходит неравномерное образование цепей, что приводит к частичной агрегации и, следовательно, к низкой удельной поверхности и недостаточному развитию пор. При 5 мас% достигается максимальная $S_{\text{ВЕТ}}$, а также более высокий суммарный объем пор при сопоставимо высоком выходе. Поэтому содержание инициатора ДАК 5 мас% выбрано как оптимальное условие получения предшественника для последующего дополнительного сшивания.

3.3.1.3. Влияние растворителя

Растворители различной полярности, такие как смеси этанол/вода и тройные системы этанол–вода–этилацетат/ацетонитрил/ТГФ, использовались для регулирования фазового разделения и образования пор во время полимеризации (табл. 11). Исследование проводили для смеси мономеров [HVIm]Br:ДВБ:ВБХ = 2,5:1:2, концентрация ДАК 5 мас% и массовым соотношением смеси мономеров к растворителю равным 6:1.

Табл. 11. Структурные характеристики ГСП, синтезированных в различных растворителях

Растворитель	Соотношение, мас/мас	С _{иц} , ммоль · г ⁻¹	Выход, %	^a $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² · г ⁻¹	^b $V_{\text{п}} \cdot 10^2$, см ³ · г ⁻¹	^b D , нм
EtOH/H ₂ O	3/1	3,07	75	48	11	3,4
MeOH/H ₂ O	3/1	2,49	74	31	3,3	3,8
EtOH/H ₂ O/EA	1/1/2	2,53	81	4,8	0,74	3,8
EtOH/H ₂ O/EA	2/1/1	1,66	91	32	5,4	3,05
EtOH/H ₂ O/ACN	2/1/1	2,42	84	8,6	1,2	3,06
EtOH/H ₂ O/THF	2/1/1	2,54	79	50	6,1	3,4

^a Площадь поверхности по методу ВЕТ.

^b Общий объем пор.

^b Средний размер пор по методу ВЖН.

Синтез ГСП основан на совместно полимеризации ионных (ИМ) и неионных (ДВБ, ВБХ) мономеров, поэтому природа растворителя играет решающее значение в гомогенности исходной мономерной смеси и степени вхождения мономеров в полимерную структуру. Более полярный растворитель будет способствовать растворению ионного мономера и стабилизации ионных частиц во время полимеризации, и, напротив, высокая полярность растворителя может нарушить баланс между растворимостью гидрофильного и

гидрофобных мономеров. Это может привести к проблемам с разделением фаз и конечной структурой полимерного каркаса.

Согласно табл. 11 среди двухкомпонентных систем EtOH/H₂O обеспечивает наиболее благоприятное сочетание параметров: достигается максимальное содержание ИМ (3,07 ммоль · г⁻¹) при высоком выходе (75 %), а также формируется наиболее развитая текстура с $S_{\text{ВЕТ}} = 48 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и $V_{\text{п}} = 11 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Вероятно, в этой среде реализуется оптимальный баланс растворяющей способности по отношению к ИМ и контролируемого фазового разделения образующегося полимера, что способствует образованию мезопор и сохранению доступности ионных центров. Для сравнения, бинарный растворитель на основе метанола даёт сопоставимый выход, но приводит к более «плотной» структуре, что можно связать с более сильной сольватацией полярных фрагментов.

В тройных системах проявляется роль дополнительного соразтворителя. При повышенном содержании ЕА (табл. 11, строка 3) наблюдается высокий выход полимера (81,3 %), однако пористость практически подавляется ($S_{\text{ВЕТ}} = 4,8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; $V_{\text{п}} = 0,74 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$). При меньше доли ЕА в системе растворителей (табл. 11, строка 4) наблюдается частичное улучшение структурных характеристик (удельная площадь поверхности повышается до $32 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), однако снижается включение ионного компонента, что нежелательно с точки зрения плотности активных центров. Вероятно, содержание ЕА (менее полярного растворителя) влияет на сольватацию ионных фрагментов и на их включение в полимерный каркас, а также увеличение ЕА способствует формированию более крупных агрегатов компактной упаковки. Наиболее высокий показатель $S_{\text{ВЕТ}}$ достигается в смеси растворителей с добавлением ТГФ ($50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), однако полученный полимер уступает образцу, полученному в смеси EtOH/H₂O по таким показателям, как $V_{\text{п}}$ и концентрация ИМ. Поэтому смесь EtOH/H₂O (3:1) выбрана как оптимальный растворитель, обеспечивающая наиболее благоприятный компромисс между пористостью (особенно по объёму пор), выходом и максимальным включением ионного компонента.

Чтобы подвести итог выбору оптимальных условий полимеризации для получения сополимеров с достаточной пористостью, удельной поверхностью и максимальным содержанием ионных центров, для синтеза ряда ГСП из смеси мономеров ИМ, ДВБ и ВБХ были выбраны следующие параметры. Оптимальное мольное соотношение ИМ:ДВБ:ВБХ = 2.5:1:2 при добавлении инициатора в количестве 5 мас% и смеси EtOH/H₂O (массовое соотношение 3:1) в качестве растворителя. Такие параметры обеспечивают сбалансированное сочетание структурных и химических характеристик, обеспечивая достаточные структурные характеристики и относительно высокое содержание ионов в сшитых предшественниках.

Сшитые предшественники были выделены и проанализированы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Содержание ИМ и ВБХ для сшитого полимеризованного предшественника было вычислено по формуле Ф.2.3 с использованием данных элементного анализа, результаты приведены в Приложении В.4. На основании расчетов содержания ВБХ было рассчитано необходимое количество катализатора FeCl_3 (в пропорции $\text{FeCl}_3 : \text{ВБХ} = 2:1$, моль/моль) для проведения второй стадии сшивки и получения ГСП.

3.3.2. Синтез ГСП и подтверждение структуры

На основании выбранных условий полимеризации была осуществлена серия синтезов ГСП на основе ионных мономеров и сшивающих агентов (ВБХ и ДВБ). Синтез проводили в две стадии: на первой стадии осуществляли радикальную сополимеризацию мономеров с образованием предварительно сшитых предшественников, а на второй – дополнительное сшивание посредством реакции алкилирования Фриделя-Крафтса. Структура и обозначения полученных ГСП приведены на рис. 38.

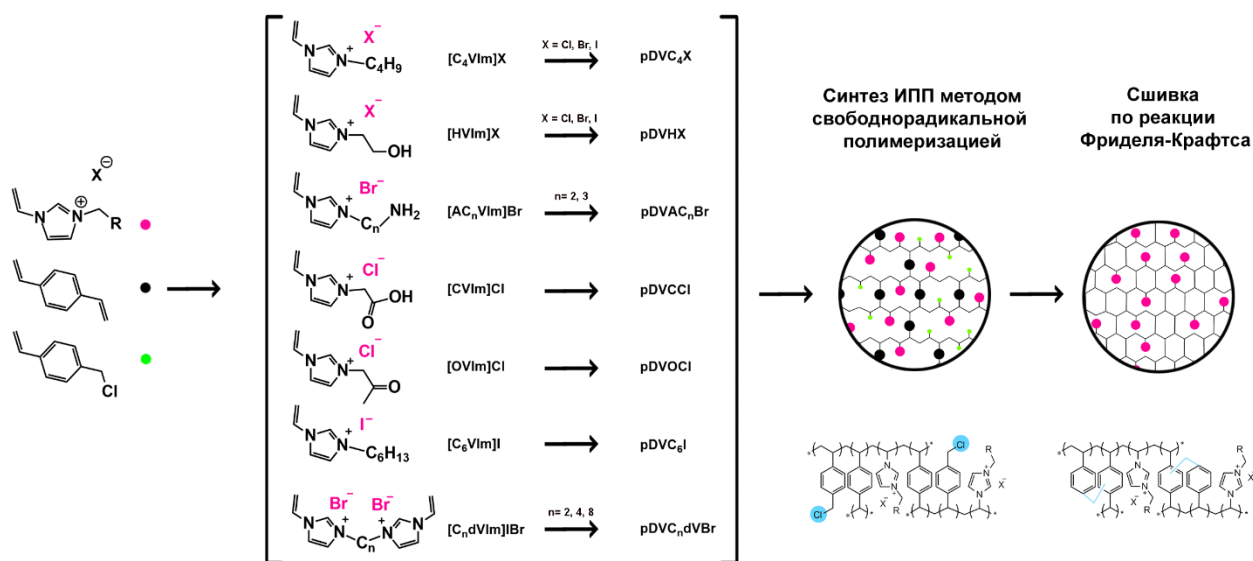


Рис. 38. Схема синтеза ГСП: аббревиатура и структура ионной жидкости, на основе которой синтезирован полимер

Все синтезированные ГСП были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах отсутствуют полосы валентных колебаний двойной связи $\text{C}=\text{C}$ виниловой группы ($\sim 1650 \text{ см}^{-1}$), что подтверждает протекание радикальной сополимеризации. Одновременно, в спектрах сохраняются характерные полосы колебаний связей имидазолиевого фрагмента ($\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ в области

1570–1550 cm^{-1}), а также C-N^+ ($\sim 1170 \text{ cm}^{-1}$) [37,148], что свидетельствует о сохранении ионной структуры в процессе синтеза предшественника и сшивки по реакции Фриделя-Крафтса. Для ГСП, содержащих функциональные заместители, дополнительно наблюдаются соответствующие полосы: широкая полоса O-H ($3200\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$) для гидроксил-содержащих ГСП [179], а также полоса C=O в области $\sim 1717\text{--}1728 \text{ cm}^{-1}$ для карбонил- и карбоксил-содержащих ГСП (рис. 39а). Таким образом, в совокупности данные ИК-спектроскопия подтверждают завершение полимеризации по винильным группам и сохранение имидазольного ионного фрагмента в неизменном виде.

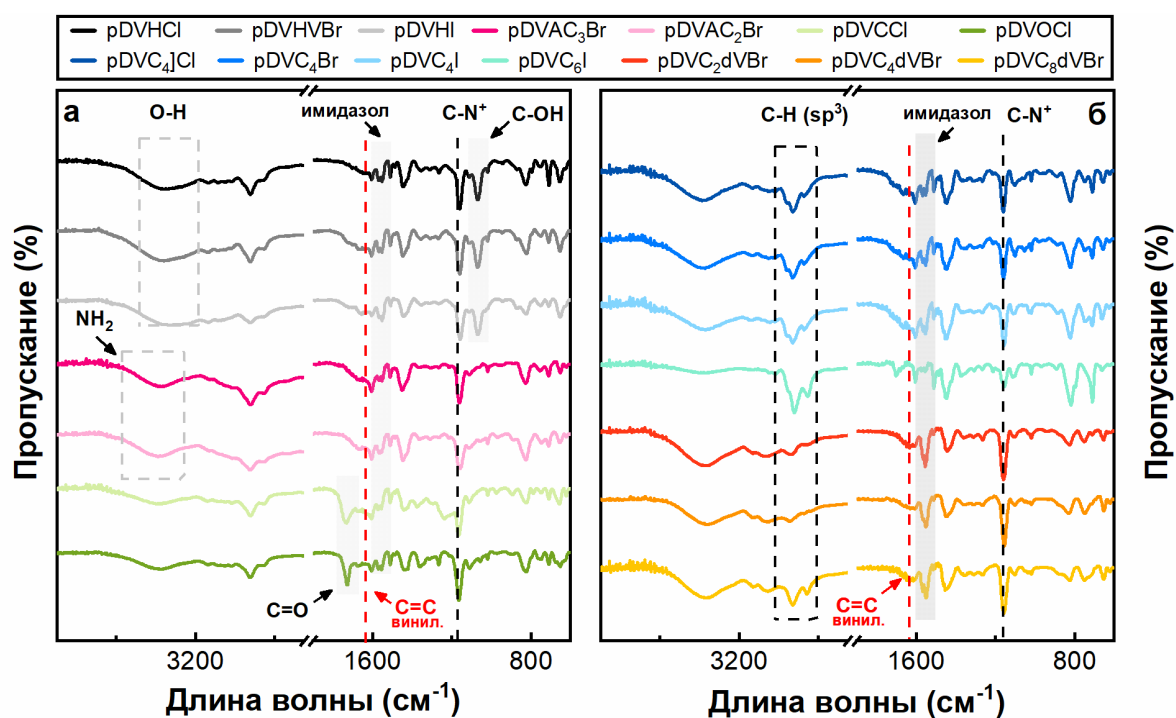


Рис. 39. ИК-спектры ГСП: а) pDVHCl/Br/I, pDVAC_{2/3}Br, pDVCCl, pDVOCl; б) pDVC₄Cl/Br/I, pDVC₆I, pDVC_{2/4/8}dVBr

3.3.3. Структурные характеристики

Для оценки структуры синтезированных ГСП были проведены исследования низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, по результатам которых построены изотермы (рис. 40). Полученные изотермы для всех образцов можно отнести к IV типу по классификации ИЮПАК, что характерно для мезопористых материалов [202,203] и сопровождается наличием петли гистерезиса, связанным с капиллярной конденсацией. В большинстве случаев петля гистерезиса соответствует типу H3, который связывают с наличием щелевидных пор и может отражаться в широком распределении мезопор по размерам [204]. Перегиб кривых в области низких относительных давлений, близких к нулю ($P/P_0 < 0,2$) указывает на наличие микропор (быстрое заполнение микропор при малых P/P_0).

Кроме того, изотермы N₂ резко увеличивались при высоком относительном давлении (P/P₀ > 0,9), что свидетельствует о существовании макропор [53].

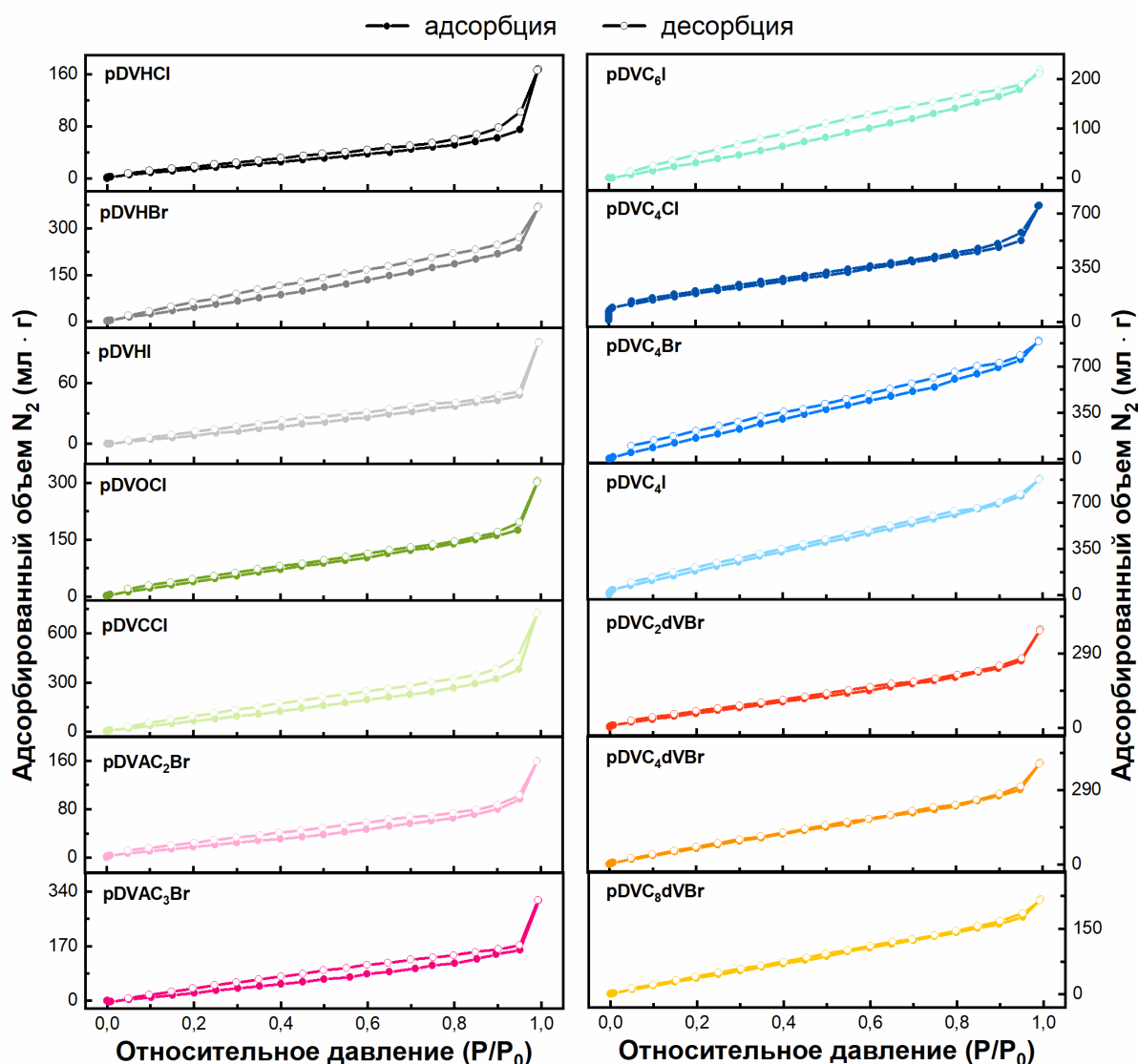


Рис. 40. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции для ГСП

Расчетные значения удельной площади поверхности по ВЕТ для ГСП находятся в диапазоне 86,1–1089 м² · г⁻¹ (табл. 12), что указывает на высокую степень развитости поверхности и отражает различие между слабо-пористой структурой СП и жестко-сшитым ароматическим каркасом ГСП. Для ГСП удельная поверхность перестаёт определяться только полярностью и межмолекулярными взаимодействиями, которые в СП способствуют плотной упаковке и релаксации каркаса. В сверхсшитой системе доминирует топологическая жёсткость и высокая плотность ковалентных сшивок, поэтому даже при наличии ионных центров каркас менее склонен к «схлопыванию» пор. Ключевая причина заключается во второй стадии сверхсшивания по Фриделю–Крафтсу: в присутствии FeCl₃

хлорметильные фрагменты из ВБХ выступают внутренними электрофилами и формируют многочисленные метиленовые мостики между ароматическими кольцами, резко повышая степень сшивки и «фиксируя» пространственную архитектуру [1,141]. В результате возникает постоянная микропористость и существенно увеличивается доступная поверхность.

Табл. 12. Структурные характеристики ГСП

ГСП	^a С _{ИЦ} , ммоль · г ⁻¹	^b S _{ВЕТ} , м ² · г ⁻¹	^b S _{микро} , м ² · г ⁻¹	^г V _п · 10 ² , см ³ · г ⁻¹	^д V _{микро} · 10 ² , мл · г ⁻¹	^е D, нм	^ж D, нм
pDVHCl	1,93	86,06	18,7	24,3	0,70	3,4	5,9
pDVHBr	1,43	122,5	32,6	51,1	1,2	3,4	6,1
pDVHI	1,95	85,36	4,46	14,1	0,20	3,4	6,1
pDVOCl	1,61	342,9	71,6	66,6	1,5	3,4	4 – 4,9
pDVCCl	1,52	463,5	42,8	103	2,6	3,8	5-5,9
pDVAC ₂ Br	1,62	99,19	35,5	23,1	1,3	3,1	4,9
pDVAC ₃ Br	1,52	258,4	14,9	44,7	0,50	3,8	6,1
pDVC ₄ Cl	1,38	744,3	605	96,3	22	3,1	3,8
pDVC ₄ Br	1,29	1090	153	112	5,4	3,8	5,7
pDVC ₄ I	1,15	1072	270	113	9,6	3,4	4,9
pDVC ₆ I	0,857	376,9	6,34	27,9	0,20	3,4	4,9
pDVC _{2d} VBr	3,38 ^з	337,6	73,2	53,0	2,6	3,4	6,1
pDVC _{4d} VBr	3,23 ^з	435,7	58,4	58,6	2,1	3,1	4,9
pDVC _{8d} VBr	2,95 ^з	270,9	26,2	22,6	0,90	2,3	4,9

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

^b Площадь поверхности по методу ВЕТ

^b Площадь поверхности микропор по методу Дубинина-Радушкевича

^г Общий объем пор по методу ВЖ

^д Объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича

^е Средний размер пор по методу ВЖ

^ж Средний размер пор по методу DFT (цилиндрические поры, NLDFT, equilibrium model)

^з Содержание ИЦ рассчитывалось на основе количества ионных центров

Для ГСП, содержащих полярные функциональные группы (–ОН, –СООН, –С=О, –NH₂), по сравнению с алкил-функционализованными аналогами часто наблюдается снижение S_{ВЕТ} и/или общего объема пор, что может быть связано с совокупностью специфических межфрагментных взаимодействий и эффектов заполнения пор. Полярные заместители формируют сеть водородных связей (как доноры и акцепторы) и ион-дипольные взаимодействия между имидазольным катионом и галогенид-ионом. Это повышает вероятность образования локально ассоциированных участков и более плотной упаковки фрагментов сетки, что уменьшает доступность части пор для N₂. Дополнительно полярные группы способны влиять на эффективность стадии дополнительного сшивания

по Фриделю–Крафтсу, изменяя набухание предшественника и локальную доступность реакционноспособных участков, что в итоге отражается на доле формируемой микропористости. Вместе с тем влияние функциональных групп не является однозначным: при умеренной ионной нагрузке карбонильные и карбоксильные фрагменты могут способствовать сохранению «разрыхлённой» морфологии и стабилизации пористой структуры (в том числе за счёт формирования ассоциатов водородных связей, выступающих как обратимые физические сшивки), что согласуется с наблюдаемыми повышенными значениями $S_{\text{ВЕТ}}$ для pDVOCl и pDVCCl.

Сравнение структурных характеристик предшественников и соответствующих ГСП показывает резкий рост удельной поверхности и объёма пор после стадии сверхсшивания. Рост $S_{\text{ВЕТ}}$ объясняется тем, что стадия дополнительного сшивания (реакция Фриделя–Крафтса) протекает в набухшем состоянии полимерного предшественника – в среде 1,2-дихлорэтана. То есть, при формировании дополнительных метиленовых мостиков структура фиксируется в «расширенной» конформации. После удаления растворителя и побочных продуктов сохраняется фиксированная «расширенная» архитектура с развитой системой микропор [205,206]. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для ГСП на стадии синтеза сшитого предшественника и после реакции Фриделя-Крафтса представлены в приложении В.5.

На рис. 41 представлено сравнение удельной поверхности сшитых предшественников и полученных на их основе ГСП после стадии дополнительного сшивания. Во всех случаях наблюдается существенный рост $S_{\text{ВЕТ}}$, достигающий 5–10-кратного увеличения для наиболее разветвлённых структур. Это свидетельствует о формировании развитой микропористой трёхмерной сети. Особенно значительный прирост удельной поверхности характерен для образцов pDVC₄Cl, pDVC₄Br и pDVC₄I, что указывает на эффективное формирование пространственно-жёсткой ароматической матрицы.

Сопоставление результатов, полученных методами ВЕТ, Дубинина-Радушкевича, ВЈН и QLDFT, позволяет разделить вклад микро- и мезопористости в формирование структурных характеристик ГСП. Формирование микропор связано с жёсткой фиксацией ароматических фрагментов в результате внутримолекулярного алкилирования по Фриделю–Крафтсу, препятствующего коллапсу свободного объёма. Высокие значения $S_{\text{микро}}$ и $V_{\text{микро}}$ подтверждают доминирующую роль микропористости. Различия между диаметрами пор, измеренными методом ВЈН и DFT объясняются геометрическими предположениями моделей: ВЈН предполагает цилиндрическую форму пор и может завышать размеры узких

мезопор, тогда как QLDFТ более корректно описывает щелевидные поры ароматических каркасов [207].

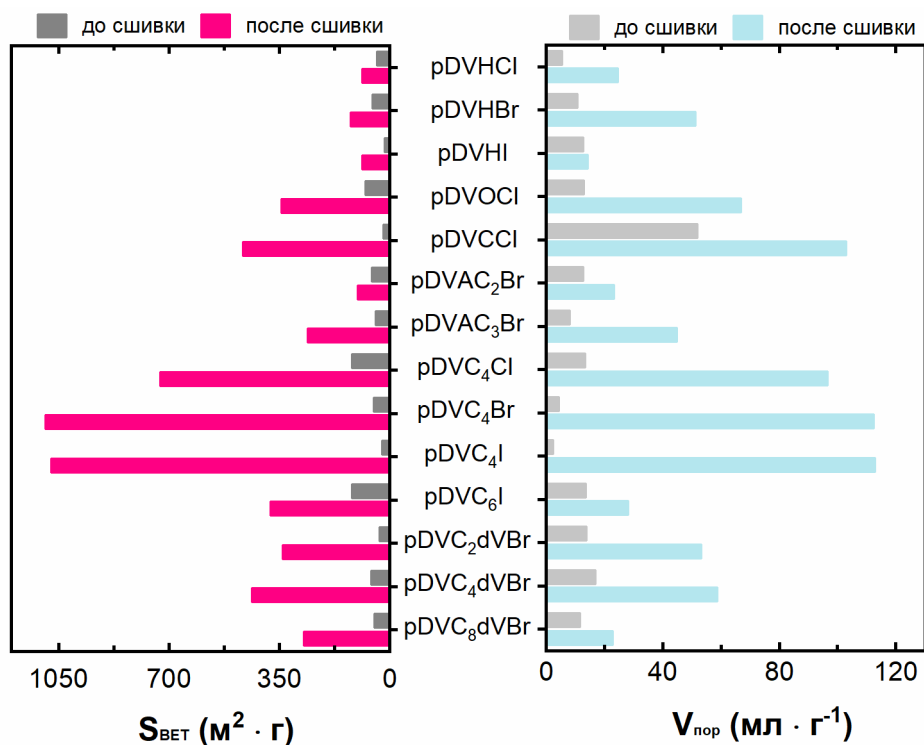


Рис. 41. Сравнение удельной поверхности $S_{\text{вет}}$ и объёма пор $V_{\text{пор}}$ сшитых предшественников и соответствующих ГСП после стадии дополнительного сшивания по Фриделю-Крафтсу

Изменения морфологии поверхности, происходящие в процессе формирования ГСП, были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 42). Для сопоставления были проанализированы сшитый предшественник и соответствующий сверхсшитый образец.

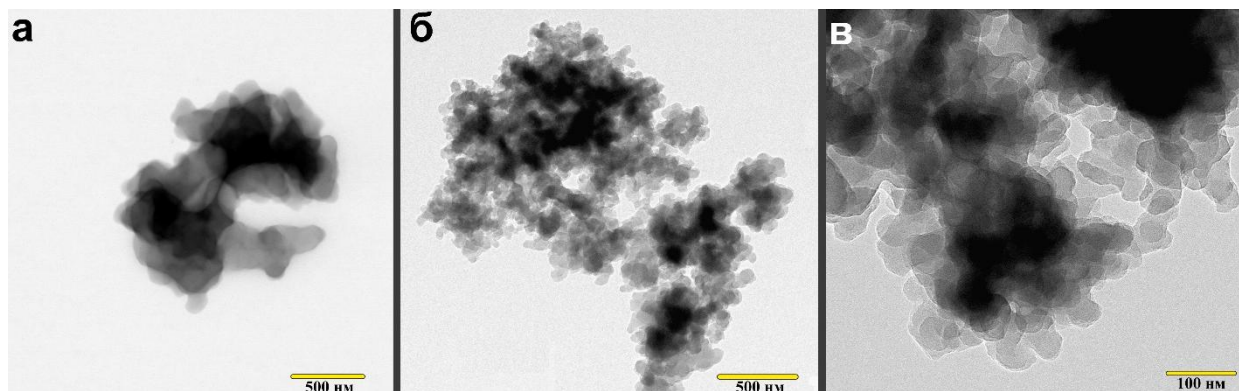


Рис. 42. ПЭМ-изображение pDVC₄Br: а) общий вид агрегатов до сшивки (500 нм); морфология частиц ГСП после сшивки а) 500 нм, в) 100 нм

Сшитый предшественник образует агрегаты неправильной формы микронного размера. При увеличении 500 нм (рис. 42а) видно, что они состоят из частиц примерно 100–

200 нм, которые собраны в достаточно плотные кластеры. Структура в целом выглядит компактной, выраженной рыхлости между частицами не наблюдается. После проведения дополнительного сшивания морфология заметно меняется – образец приобретает более разветвлённую структуру (рис. 42б). На большем увеличении (100 нм, рис. 42в) видно, что агрегаты состоят из более мелких частиц размером примерно 20–50 нм, объединённых в пространственно развитую сеть. При этом границы отдельных частиц становятся менее чёткими, что может свидетельствовать о формировании жёсткого сверхсшитого каркаса.

Таким образом, дополнительная сшивка приводит к переходу от относительно компактной агломерации к развитой пористой сетчатой структуре. Наблюдаемая трансформация согласуется с резким увеличением удельной поверхности и объёма пор, определённых методом низкотемпературной адсорбции азота.

3.3.4. Термические свойства ГСП

Термическая стабильность полимеров была оценена с помощью термогравиметрического анализа (ТГА–ДТА). На рис. 43 представлены кривые ТГА–ДТА для сшитого предшественника и соответствующего ГСП (pDVC₄Cl).

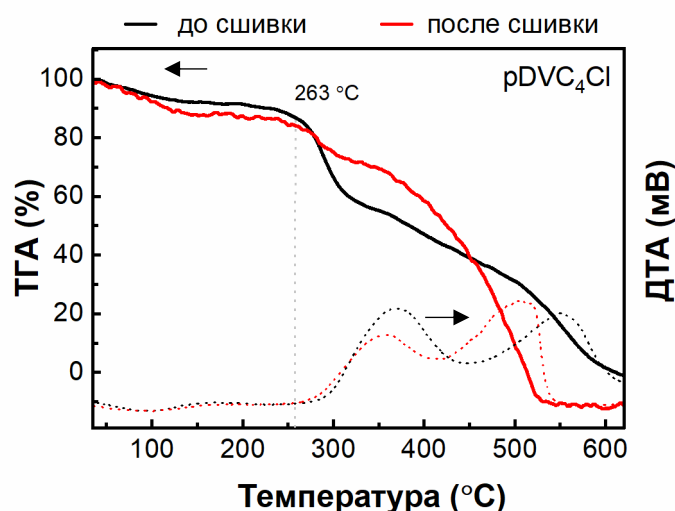


Рис. 43. Сравнение кривых ТГА–ДТА для ГСП pDVC₄Cl: черный до сшивки по реакции Фриделя-Крафтса, красный – после

Для предшественника наблюдается более выраженная многостадийность разложения: первая интенсивная потеря массы начинается при ~260–280 °C и сопровождается максимумом на кривой ДТА, что соответствует разрушению ионных фрагментов и началу деградации боковых заместителей. Основная деструкция каркаса происходит в области 350–520 °C и протекает относительно постепенно. После сшивки предшественника характер термодеструкции существенно изменяется. Кривая ТГА становится более плавной в области 250–400 °C, что указывает на частичную стабилизацию

ионных фрагментов вследствие включения их в сшитый ароматический каркас. Одновременно в высокотемпературной области ($> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдается более резкое снижение массы и смещение основного максимума ДТА к более низким температурам. Ускорение деструкции сшитого материала может быть связано с увеличением доступности кислорода к реакционным центрам в более пористой структуре, поскольку термоокислительная деструкция полимеров определяется не только химической природой каркаса, но и морфологией и диффузионными ограничениями [208].

Термостабильность всего ряда ГСП также была проанализирована с помощью ТГА–ДТА (рис. 44).

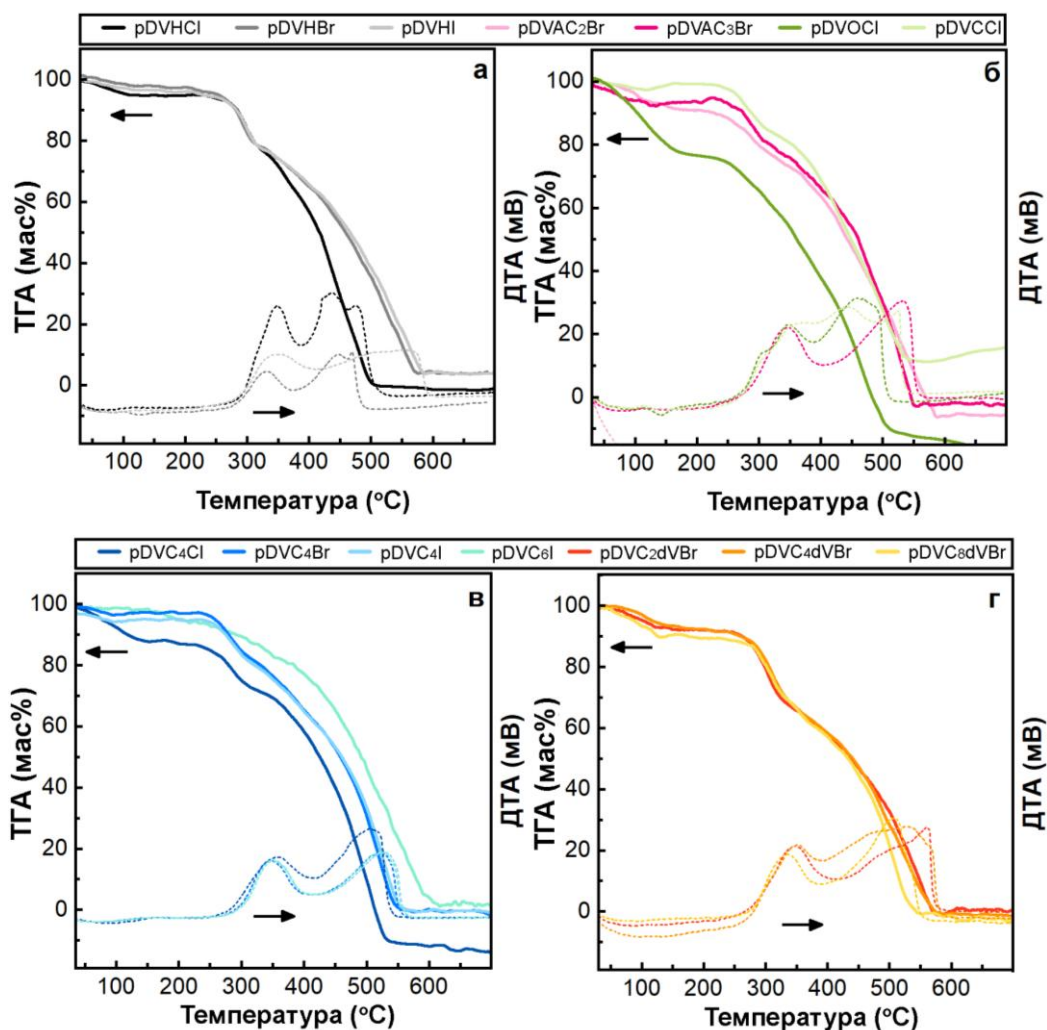


Рис. 44. Кривые ТГА–ДТА для ГСП: а) pDVHCl/Br/I; б) pDVAC₂Br, pDVAC₃Br, pDVOCI, pDVCCI; в) pDVC₄Cl/Br/I, pDVC₆I; д) pDVC_{2/4/8}dVBr

Профили ТГА указывают на незначительную потерю массы образцов при температуре до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (потеря массы $0,2\text{--}2\text{ мас}\%$), что связано с потерей летучих адсорбатов. В отличие от СП, для ГСП кривые ТГА характеризуются чётко выраженной стадийностью разложения. Это обусловлено перекрытием процессов деградации ионных и функциональных фрагментов с термоокислительной деструкцией сформированного

ароматического сверхсшитого каркаса. Высокая пористость и развитая внутренняя поверхность ГСП способствуют интенсивной диффузии кислорода (в условиях анализа в воздушной атмосфере), что приводит к частичному наложению отдельных стадий и проявляется в виде сглаженной многостадийной потери массы.

При этом на кривых ДТА для всех образцов наблюдаются два экзотермических пика. Низкотемпературный максимум (250–278 °С) можно связать с деградацией наиболее лабильных боковых и ионных фрагментов, тогда как высокотемпературный пик соответствует преимущественно термоокислительной деструкции и последующему окислению ароматического сверхсшитого каркаса.

3.4. Адсорбция CO₂ ионными полимерами

Для оценки сорбционных свойств синтезированных полимеров проведено исследование адсорбции CO₂ с последующим анализом влияния структурных характеристик и химической природы ионных центров. Поскольку разработанные полимеры представляют собой твёрдые пористые СП и ГСП, их сорбционная способность определяется совокупным действием развитой пористой структуры (удельная площадь поверхности, объём и распределение пор) и специфических взаимодействий молекулы CO₂ с ионными фрагментами полимерного каркаса.

Дальнейший анализ направлен на установление взаимосвязи между физичесорбцией CO₂ в порах Q_{CO_2} , удельной площадью поверхности $S_{\text{вст}}$, объёмом пор и концентрацией ионных центров, а также на выявление факторов, лимитирующих сорбционную способность СП и ГСП. Далее введен параметр эффективности каталитических центров θ , которые рассчитывался по формуле Ф.3.1:

$$\theta = \frac{Q_{CO_2}}{C_{\text{иц}}} \quad (\text{Ф.3.1})$$

где Q_{CO_2} – адсорбированное количество CO₂ (ммоль · г⁻¹),

$C_{\text{иц}}$ – концентрация ионных центров (ммоль · г⁻¹).

В табл. 13 приведены данные по сорбции CO₂ для СП и ГСП, а также некоторые структурные параметры и концентрация ионных центров в полимерной структуре.

Проведённый анализ табличных данных показал, что значения θ варьируются в широком диапазоне и не коррелируют однозначно только с концентрацией ионных центров. Для части образцов $\theta < 1$, что свидетельствует о неполной доступности функциональных центров, тогда как в ряде высокопористых ГСП θ превышает единицу, указывая на дополнительный вклад микропористой структуры в адсорбцию.

Табл. 13. Структурные характеристики и данные по адсорбции CO₂ для СП и ГСП

Полимер	С _{иц} , ммоль · г ⁻¹	S _{вет} , м ² · г ⁻¹	S _{микро} , м ² · г ⁻¹	Q _{CO₂} , ммоль · г ⁻¹	θ	
СП	pDHCl	3,96	19,2	1,9	1,12	0,28
	pDHBr	3,25	18,8	2,4	0,997	0,31
	pDHI	2,93	17,3	7,2	2,003	0,68
	pDOCl	3,64	7,83	3,3	1,11	0,31
	pDCCl	3,61	27,7	1,3	2,53	0,70
	pDAC ₂ Br	1,93	19,2	3,6	2,38	1,2
	pDAC ₃ Br	2,17	16,5	3,7	3,96	1,8
	pDC ₄ Cl	2,93	20,9	3,9	0,544	0,19
	pDC ₄ Br	2,39	16,9	3,5	0,117	0,049
	pDC ₄ I	2,25	23,9	4,9	0,962	0,42
	pDC ₆ I	1,85	65,6	13,3	3,13	1,7
	pDC ₂ dVBr	3,93	100	91,2	1,96	0,49
	pDC ₄ dVBr	3,89	51,3	53,7	0,623	0,16
	pDC ₈ dVBr	3,61	69,8	57,4	0,716	0,19
	ГСП	pDVHCl	1,93	86,1	18,7	2,12
pDVHBr		1,43	123	32,6	1,73	1,2
pDVHI		1,95	85,4	4,5	1,81	0,93
pDVOCl		1,61	343	71,6	2,58	1,6
pDVCCl		1,52	464	42,8	1,45	0,95
pDVAC ₂ Br		1,62	99,2	35,5	0,998	0,62
pDVAC ₃ Br		1,52	258	14,9	0,930	0,61
pDVC ₄ Cl		1,38	744	605	1,36	0,99
pDVC ₄ Br		1,29	1090	153	2,63	2,04
pDVC ₄ I		1,15	1072	270	3,15	2,7
pDVC ₆ I		0,86	377	6,34	3,79	4,4
pDVC ₂ dVBr		3,38 ^e	338	73,2	0,921	0,27
pDVC ₄ dVBr		3,23 ^e	436	58,4	1,18	0,36
pDVC ₈ dVBr		2,95 ^e	261	26,2	1,10	0,37

Однако табличное представление не позволяет наглядно оценить взаимосвязь эффективности ионных центров со структурными характеристиками полимеров. В связи с этим далее проведён анализ зависимостей θ от удельной поверхности ($S_{\text{вет}}$) и площади микропор ($S_{\text{микро}}$) с одновременным сравнением СП и ГСП, а также учётом наличия дополнительных функциональных групп. Такое сопоставление позволяет установить, определяется ли эффективность одного ионного центра преимущественно концентрацией функциональных звеньев или архитектурой пористой структуры.

На рис. 45а рассмотрена зависимость параметр эффективности каталитических центров θ от удельной поверхности полимера $S_{\text{вет}}$. Для СП увеличение общей удельной поверхности не приводит к пропорциональному росту эффективности ионных центров, что указывает на ограниченную доступность функциональных групп в плотной матрице. В ГСП, напротив, наблюдается тенденция к увеличению θ с ростом $S_{\text{вет}}$, что свидетельствует

о вовлечении развитой пористой структуры в процесс сорбции. Для ГСП увеличение площади микропор сопровождается ростом θ (рис. 45б), что указывает на возрастающий вклад микропористой структуры в процесс адсорбции CO_2 [209]. В то же время строгой линейной корреляции не наблюдается, что свидетельствует о комплексном характере взаимодействия. Напротив, такой выраженной тенденции для СП не наблюдается, что также свидетельствует о недостаточной доступности ионных центров.

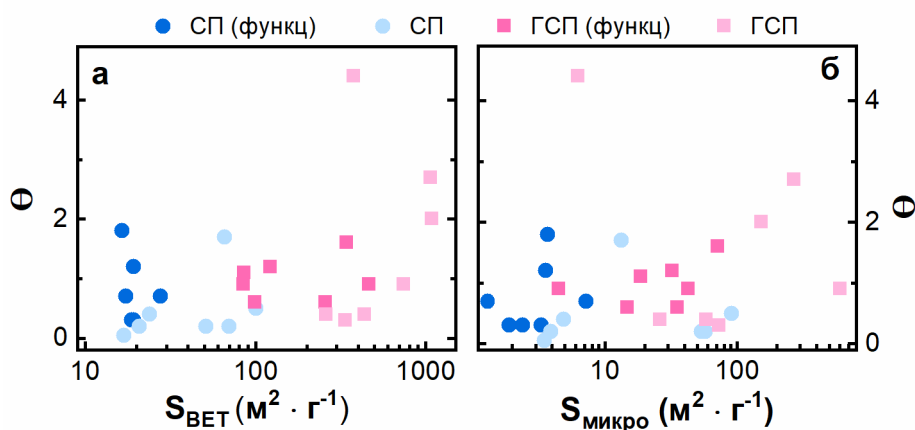


Рис. 45. Зависимость параметра θ от (а) удельной площади поверхности ВЕТ и (б) площади поверхности микропор, измеренной методом Дубинина-Радушкевича

Сопоставление зависимостей параметра эффективности ионных центров θ от общей удельной поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ и площади микропор $S_{\text{микро}}$ позволило сделать вывод, что эффективность ионных центров для СП практически не зависит от структурных параметров и чаще остаётся < 1 . В ГСП наблюдается тенденция к увеличению θ с ростом $S_{\text{микро}}$, что свидетельствует о существенном вкладе микропористой структуры в процесс адсорбции CO_2 . Максимальные значения $\theta > 2$ характерны для высокопористых ГСП, что указывает на переход к механизму микропористого заполнения. Следует отметить, что зависимость θ с ростом $S_{\text{микро}}$ не является линейной, что свидетельствует о синергии химического состава ионных центров и структурных параметров полимерной матрицы.

Для СП введение полярных функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}=\text{O}$) в среднем сопровождается увеличением θ , что указывает на повышение эффективности использования ионных центров, однако рост ограничен плотной архитектурой и возможным экранированием центров. Для ГСП влияние функционализации носит неоднозначный характер: наличие полярных групп способно повышать θ за счёт усиления межмолекулярных взаимодействий с CO_2 , однако решающую роль в достижении максимальных значений θ играет микропористая архитектура, поэтому наблюдается значительный разброс без строгой монотонной зависимости.

На рис. 46а представлены изотермы адсорбции CO_2 для СП и ГСП, содержащих гидроксильные группы ($-\text{OH}$) с различными противоионами Cl, Br, I. Наличие донорной группы способствует дополнительным взаимодействиям с молекулой CO_2 (слабые водородные и диполь–квадрупольные взаимодействия), что приводит к увеличению сорбции как для СП, так и для ГСП. При этом различия между этими классами полимеров выражены умеренно, что свидетельствует о заметном вкладе химической природы функциональной группы.

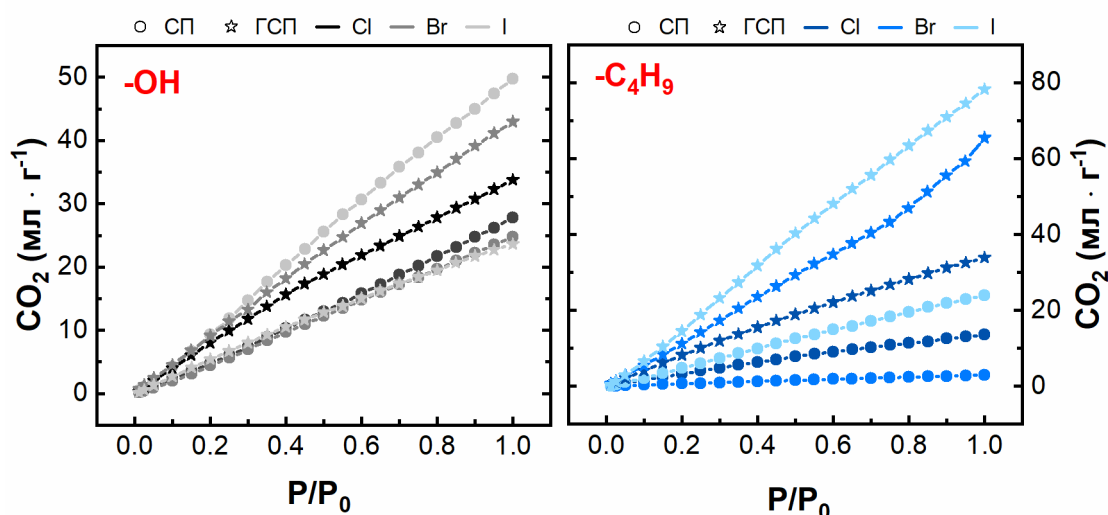


Рис. 46. Изотермы адсорбции CO_2 для СП и ГСП, содержащих в составе ИМ: а) гидроксильную группу, б) группу $-\text{C}_4\text{H}_9$

Для образцов с алкильным заместителем (рис. 45б), не способных к образованию водородных связей, различия между СП и ГСП становятся более выраженными. ГСП с более развитой микропористой структурой демонстрируют существенно более высокую адсорбционную ёмкость по сравнению с СП. В данном случае вклад химической функционализации минимален, и сорбция определяется преимущественно структурными параметрами пористой матрицы.

Таким образом, адсорбция CO_2 в исследуемых СП и ГСП определяется сочетанием двух факторов: химической природы ионных и функциональных центров и морфологией поверхности. Полярные группы, способные к дополнительным межмолекулярным взаимодействиям ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и др.), повышают эффективность использования ионных центров, однако достижение максимальных значений сорбции возможно только при наличии развитой микропористости. Для СП сорбция ограничивается доступностью функциональных центров в плотной матрице, тогда как в ГСП реализуется дополнительный вклад механизма микропористого заполнения. Полученные результаты подтверждают, что

структурная организация полимерной матрицы играет ключевую роль в формировании сорбционных свойств.

3.5. Сравнительное исследование каталитической активности мономеров и полимеров в конверсии CO₂ в циклические карбонаты

Диоксид углерода рассматривается как доступный, нетоксичный и практически неограниченный источник углерода C1, способный служить сырьём для получения ценных химических продуктов. Одним из наиболее перспективных направлений его химического использования является синтез циклических карбонатов посредством реакции циклоприсоединения к эпоксидам. Данный процесс характеризуется 100 %-ной атомной экономичностью, что соответствует принципам «зелёной» химии и устойчивого развития, а также обеспечивает высокий уровень селективности при использовании доступного и относительно недорогого эпоксидного сырья. Несмотря на термодинамическую выгодность реакции, её промышленная реализация традиционно требует проведения процесса при жёстких условиях (повышенные температуры и давления), что увеличивает энергозатраты и усложняет последующую очистку продуктов. В связи с этим актуальной задачей является разработка эффективных каталитических систем, обеспечивающих высокие выходы и селективность при более мягких условиях проведения реакции.

В настоящей работе исследована каталитическая активность синтезированных ионных мономеров, СП и ГСП в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам с целью установления взаимосвязи между структурой катализатора, его структурными характеристиками и эффективностью процесса.

3.5.1. Каталитическая активность ионных мономеров

На первом этапе работы в качестве катализаторов были исследованы синтезированные ионные мономеры, что позволило установить базовые закономерности влияния природы ионной пары на выход и селективность образования циклических карбонатов.

3.5.1.1. Подбор параметров

Для корректной оценки каталитической активности синтезированных ионных мономеров и полимерных материалов предварительно проведён подбор оптимальных условий реакции на модельной системе – взаимодействии ЭХГ и CO₂ с образованием PC-C1. Определение оптимальных параметров является необходимым этапом, поскольку каталитическая эффективность существенно зависит от температуры процесса, давления CO₂, концентрации катализатора и продолжительности реакции.

Подбор каталитических параметров производили на ионном мономере [HVIm]I. В качестве исходных условий были выбраны: загрузка катализатора 2 мол%, температура 90 °С, давление CO₂ 1 МПа и время реакции 2 ч. В дальнейшем последовательно варьировали концентрацию катализатора (0,5–3 мол%), температуру (50–110 °С), давление CO₂ (0,1–2 МПа) и продолжительность процесса (0,5–3 ч) с целью установления влияния каждого параметра на выход и селективность целевого продукта. Такой подход позволил определить параметры каталитической реакции, которые обеспечивают максимальную конверсию эпоксида и высокую селективность образования циклического карбоната при минимальных энергетических затратах.

Для оценки загрузки катализатора реакции проводили при температуре 90 °С и начальном давлении CO₂ 1 МПа в течение 2 ч с использованием 0,5, 1, 2 и 3 мол% [HVIm]I. На рис. 47а представлено увеличение конверсии ЭХГ с увеличением количества загружаемого катализатора. По мере увеличения содержания катализатора с 0,5 до 3 мол% конверсия ЭХГ улучшается с 67 до 91 % при высокой селективности РС-С1, составляющей ≥95 %. Выход и селективность определяли методом ГХ-МС.

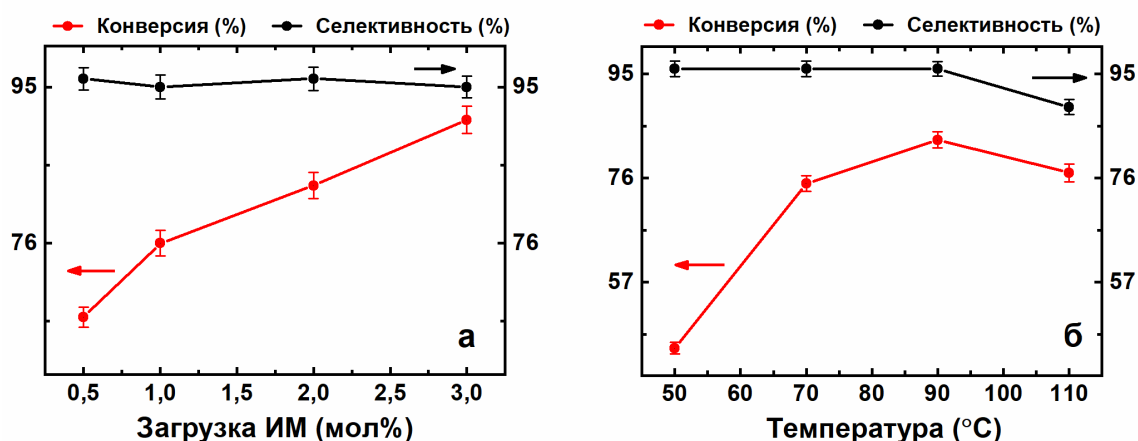


Рис. 47. Зависимость конверсии ЭХГ (красный) и селективности основного продукта (черный) от загрузки катализатора (а) и температуры (б). Условия реакции: а) $T = 90\text{ °С}$, $t = 2\text{ ч}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ МПа}$; б) концентрация катализатора = 2 мол%, $t = 2\text{ ч}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ МПа}$

Оценку влияния температуры на показатели каталитического процесса проводили в при температуре 50, 70, 90 110 °С, при концентрации [HVIm]I 2 мол%, начальном давлении CO₂ 1 МПа и продолжительности реакции 2 ч. Выбор концентрации 2 мол% обусловлен достижением высокой конверсии и селективности при относительно низком содержании катализатора, что обеспечивает эффективное протекание реакции при рациональном расходе каталитической системы. Как показано на рис. 47б, при температуре 50 °С исследуемый катализатор характеризуется сравнительно низкой каталитической активностью: конверсия ЭХГ составляет 45 %, при этом селективность по целевому

продукту (РС-Cl) превышает 96 %. Повышение температуры до 70 и 90 °С сопровождается увеличением конверсии ЭХГ до 76 и 83 % соответственно, что свидетельствует об интенсификации процесса конверсии CO₂.

Однако дальнейшее увеличение температуры до 110 °С приводит к снижению как конверсии ЭХГ, так и селективности образования РС-Cl по сравнению с показателями, достигнутыми при 90 °С. Вероятной причиной данного явления является усиление протекания побочных реакций, что подтверждается данными газохроматографического анализа (рис. 48), фиксирующего увеличение доли сопутствующих продуктов.

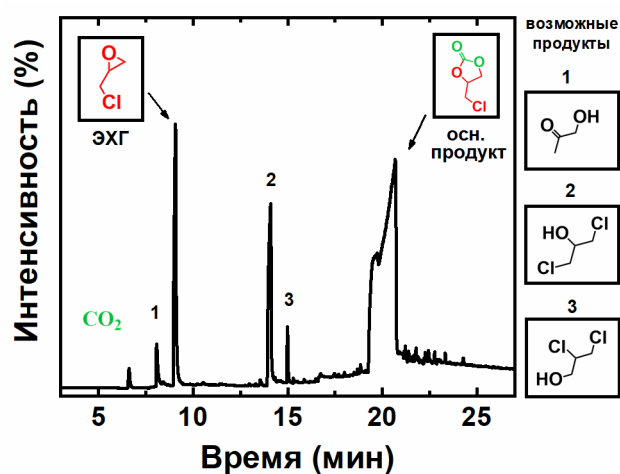


Рис. 48. Спектр ГХ-МС с основными и возможными побочными продуктами реакции между CO₂ и ЭХГ (77 % конверсии ЭХГ, 88 % селективности РС-Cl)

Оценку влияния давления на показатели каталитического процесса проводили в начальном давлении 0,1, 0,5, 1 и 2 МПа, при концентрации [HVIm]I 2 мол%, начальном температуре 90 °С и продолжительности реакции 2 ч. Результаты, представленные на рис. 49а свидетельствуют об увеличении конверсии ЭХГ с увеличением давления CO₂ с 0,5 до 2 Мпа. Действительно, повышение давления CO₂ в системе способствует большему количеству CO₂ растворяться в ЭХГ, что ускоряет реакцию циклоприсоединения [210]. По мере повышения давления CO₂ в системе конверсия ЭХГ и селективность РС-Cl также постепенно возрастают. При давлении 2 МПа была достигнута конверсия ЭХГ в 95 % при селективности основного продукта ≥ 99 %.

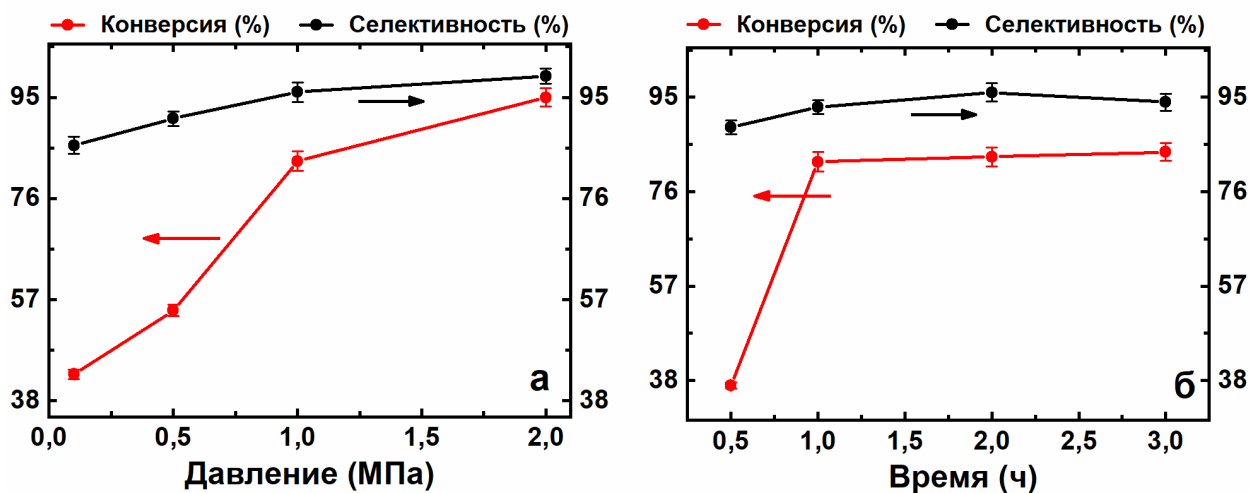


Рис. 49. Зависимость конверсии ЭХГ (красный) и селективности РС-С1 (черный) от давления CO_2 (а) и времени реакции (б). Условия реакции: а) $T = 90^\circ\text{C}$, концентрация катализатора = 2 мол%, $t = 2$ ч; б) $T = 90^\circ\text{C}$, концентрация катализатора = 2 мол%, $p(\text{CO}_2) = 2$ МПа.

Наконец, было исследовано влияние времени реакции на химическую фиксацию CO_2 и ЭХГ. Для этого реакции проводили при начальном давлении CO_2 2 МПа с 2 мол% [HVIm]I при 90°C в течение 0,5, 1, 2 и 3 ч. Как показано на рисунке 49б, при увеличении времени реакции с 0,5 до 1 ч конверсия ЭХГ увеличивается с 37 до 82 %. Однако дальнейшее увеличение времени реакции более чем на 1 ч не оказало заметного влияния на выход продукта или селективность. Полученные результаты показали, что при давлении 2 МПа и температуре 90°C продолжительность реакции 1 ч обеспечивает достижение высоких значений выхода и селективности по РС-С1 для исследуемого катализатора. Однако следует учитывать, что при варьировании условий катализа и использовании каталитических систем с более низкой активностью указанного времени может быть недостаточно для достижения сопоставимой степени превращения. В связи с этим для последующих исследований и сопоставительного анализа различных катализаторов продолжительность реакции была увеличена до 2 ч. Выбор данного времени обеспечивает более полную реализацию каталитического потенциала менее активных систем и позволяет корректно оценить влияние структурных факторов на показатели конверсии и селективности.

Результаты показали, что времени реакции в 1 ч было достаточно для получения высокого выхода и селективности РС-С1 при давлении 2 МПа и температуре 90°C . Однако, учитывая различия в других параметрах и использование катализатора с более низкой каталитической активностью, время реакции в 2 ч представляется оптимальным для дальнейших исследований.

3.5.1.2. Влияние структуры ионных мономеров на показатели катализа

После определения оптимальных параметров процесса (температура 90 °С, давление CO₂ 1 МПа, продолжительность реакции 2 ч, концентрация катализатора 2 мол%) была проведена оценка каталитической активности всей серии синтезированных ИМ в идентичных условиях. Проведение исследований при фиксированных параметрах позволило обеспечить корректность сравнительного анализа и выявить влияние природы катионного фрагмента, типа аниона и функциональных заместителей на показатели конверсии ЭХГ и селективности образования циклического карбоната. Результаты каталитических испытаний представлены в табл. 14.

Табл. 14. Каталитические данные конверсии ЭХГ и CO₂ с помощью ИМ

№	ИМ	^a Выход (%)	^b Селективность (%)	^b TON	^г TOF (ч ⁻¹)
1	[HVIm]Cl	76,4	91,1	35	17
2	[HVIm]Br	90,03	93,02	46	23
3	[HVIm]I	83,2	96,4	40	20
4	[OVIm]Cl	76,4	95,3	35	17
5	[CVIm]Cl	25,1	86,2	10	5
6	[AC ₂ VIm]Br	82,9	93,4	57	29
7	[AC ₃ VIm]Br	58,1	93,2	27	13
8	[C ₄ VIm]Cl	74,7	96,5	35	18
9	[C ₄ VIm]Br	78,2	93,3	35	18
10	[C ₄ VIm]I	81,8	99,7	36	18
11	[C ₆ VIm]I	91,4	94,5	40	20
12	[C ₂ dVIm]Br	65,9	98,3	32	16
13	[C ₄ dVIm]Br	82,1	99,3	40	20
14	[C ₈ dVIm]Br	87,9	99,8	43	22

^a Условия реакции: ЭХГ (0,5 г, 5,4 ммоль), ИМ 2 мол%, T = 90 °С, давление CO₂ = 1 МПа, время = 2 ч.

^b Конверсия ЭХГ и селективность PC-Cl определены с помощью ГХ-МС

^b TON = [моль (продукта)]/[моль (ИМ)], Ф.2.4.

^г TOF = TON/(время реакции)], Ф.2.5.

В серии гидрокси-функционализированных мономеров [HVIm]X (рис. 50a) установлено выраженное влияние природы противоиона на каталитические показатели процесса циклоприсоединения CO₂ к ЭХГ. При переходе от Cl⁻ к Br⁻ и I⁻ наблюдается увеличение конверсии и TOF, что согласуется с ранее опубликованными результатами для винилимидазолиевых систем [211]. Согласно концепции мультицентральной активации в катализе, реализуемой для данных соединений [212], процесс протекает при одновременном участии нескольких активных центров: (1) протона имидазолиевого катиона C₂-H, (2) функциональной гидроксильной группы, способной выступать донором водородной связи, и (3) галогенид-аниона как нуклеофильного агента. Гидроксильная группа способствует активации эпоксидного цикла посредством образования водородной

связи с атомом кислорода эпоксида, тогда как галоген инициирует нуклеофильную атаку с раскрытием цикла. Хорошо известно [213,214], что уходящая способность нуклеофила оказывает непосредственное влияние на каталитическую активность, поскольку облегчает стадию внутримолекулярной циклизации и способствует повышению общей скорости реакции. Для галогенид-анионов нуклеофильность соответствует порядку $F < Cl < Br < I$, который в данном случае также соответствует относительной силе их уходящих групп. Эффективный галоидный анион должен сочетать достаточную нуклеофильность, чтобы способствовать раскрытию эпоксидного кольца, и достаточной «уходящую способность» для последующей внутримолекулярной циклизации. Таким образом, значительно более высокая каталитическая эффективность ионных соединений, содержащих Br^- и I^- , может быть объяснена сбалансированным взаимодействием между этими двумя свойствами.

Таким образом, для $[HVIm]X$ реализуется синергетический эффект «донор водородной связи ($-OH$, C_2-N имидазола) + нуклеофильный центр», обеспечивающий эффективную координацию субстрата по нескольким каналам. Наиболее выраженная каталитическая активность наблюдается для Br^- , что может быть связано с оптимальным балансом нуклеофильности, поляризуемости и степени ионной ассоциации в реакционной среде, обеспечивающим максимальную скорость раскрытия эпоксидного цикла при сохранении высокой селективности. О такой тенденции также свидетельствуют другие исследования [215,216].

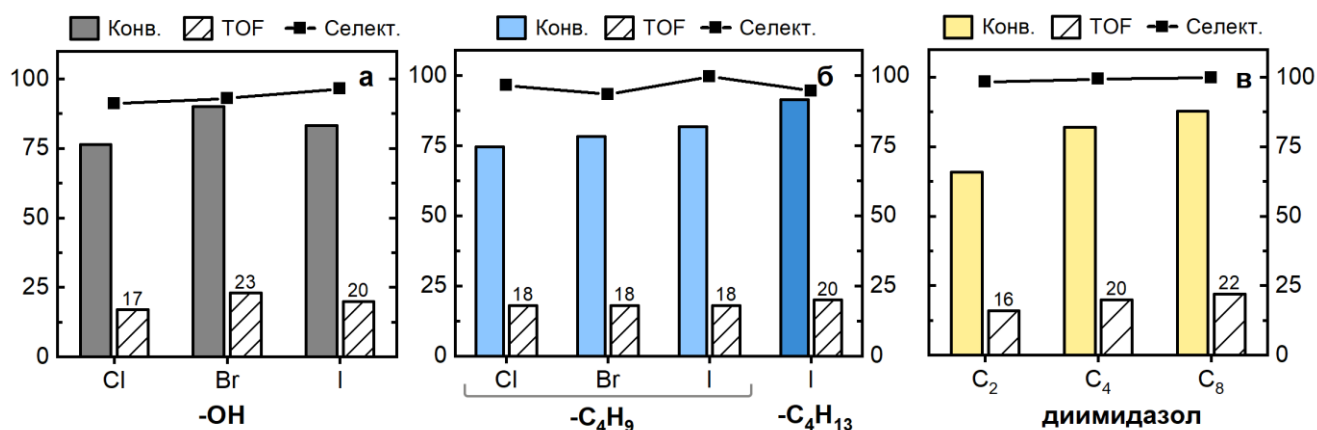


Рис. 50. Зависимость конверсии ЭХГ (%), селективности PC-Cl (%) и TOF (ч⁻¹) от: (а) противоиона в ряду гидроксилсодержащих ИМ $[HVIm]^+$; (б) противоиона в ряду ИМ $[C_4VIm]^+$; (в) длины алкильного линкера в ряду диимидазолиевых ИМ

Для ИМ с катионом $[C_4VIm]^+$ (рис. 50б) влияние природы аниона выражено существенно слабее: TOF остаётся практически постоянным при округлении, а рост конверсии при переходе к I^- носит умеренный характер. Такое поведение свидетельствует о снижении чувствительности каталитической системы к нуклеофильности галогенид-

аниона. В отсутствие дополнительного Н-донорного центра ($-\text{OH}$) активация эпоксидного цикла осуществляется преимущественно за счёт взаимодействия с анионом, и скорость процесса в большей степени определяется доступностью свободного галогенида в реакционной среде. Таким образом, для ряда $[\text{C}_4\text{VIm}]\text{X}$ решающим фактором становится не столько природа аниона как нуклеофила, сколько степень диссоциации ионной пары и, соответственно, доступность свободного галогенид-аниона в реакционной среде, что приводит к сглаживанию различий в TOF при замене галогенида.

В ряду диимидазольных ИМ увеличение длины алкильного заместителя сопровождается ростом конверсии и TOF при сохранении высокой селективности. Данный эффект может быть связан с ослаблением катион-анионного взаимодействия при увеличении объёма катионного фрагмента, что приводит к повышению степени диссоциации и увеличению концентрации свободного Br^- в реакционной среде. Аналогичные эффекты влияния длины линкера на каталитическую эффективность диимидазольных систем в реакциях циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам отмечались в литературе [217]. Как показано в систематическом исследовании органических галогенидов [218], каталитическая активность в реакциях конверсии CO_2 коррелирует с константой диссоциации соли: более слабое катион-анионное взаимодействие (более высокая константа диссоциации) способствует повышению выхода циклического карбоната за счёт увеличения доступности нуклеофильного аниона для атаки на эпоксидный цикл. Таким образом, рост активности при удлинении алкильной цепи может быть обусловлен снижением энергии ионной ассоциации, что приводит к увеличению доли свободных и, соответственно, каталитически активных анионов в растворе. Аналогичная ситуация прослеживается и для ИМ $[\text{C}_4\text{Im}]\text{I}$ и $[\text{C}_6\text{VIm}]\text{I}$, которых увеличение длины алкильной цепи в имидазоле с C_4 до C_6 способствует повышению конверсии ЭХГ на 10 %.

Примечательно, что $[\text{OVIm}]\text{Cl}$ показал количественные каталитические результаты, сходные с результатами $[\text{HVIm}]\text{Cl}$. Поскольку в структуре $[\text{OVIm}]\text{Cl}$ присутствует кетогруппа (заместитель при пиридиноподобном атоме азота в имидазоле), можно предположить, что в ходе каталитической реакции кето-енольное равновесие смещается в сторону образования енола (Рис. 51а). Этот сдвиг приводит к образованию реакционноспособного енола, который быстро вступает в реакцию с электрофилами. Стабильность этого соединения обеспечивается р-π-сопряжением двойной углеродной связи с пиридинподобным атомом азота в имидазольной группе. В процессе катализа кето-енольное равновесие постоянно смещается в сторону образования енола, который расходуется в каталитическом цикле, что обеспечивает высокую скорость каталитической реакции и обуславливает сходство результатов, полученных для гидроксизамещённых ИМ.

Чтобы проверить эту гипотезу, был проведен эксперимент, в котором ЭХГ взаимодействовал с ИМ [OVIm]Cl в мольном соотношении 1:1. Сравнение ИК-спектров ЭХГ (рис. 51б, синий), [OVIm]Cl (черный) и их эквимольной смеси (красный) показало, что пики при 2864 и 2943 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $-\text{CH}_2-$ группы, исчезли в смеси [OVIm]Cl + ЭХГ (рис. 51б и в). Полосы при 2927 и 3003 см^{-1} в смеси ИМ + ЭХГ могут быть отнесены к ЭХГ. Кроме того, в смеси [OVIm]Cl + ЭХГ появляется пик при 895 см^{-1} , указывающий на неплоские колебания группы $\delta_{\text{C-H}}$ при $\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{H}$. Другой пик при 905 см^{-1} связан с молекулой ЭХГ. Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает существование кето-енольного равновесия. Сходное каталитическое поведение [OVIm]Cl и [HVIm]Cl (см. табл. 16) позволяет предположить, что они содержат фрагменты одинаковой природы в своих катионах, включая подвижный водород и OH-группы в [OVIm]Cl.

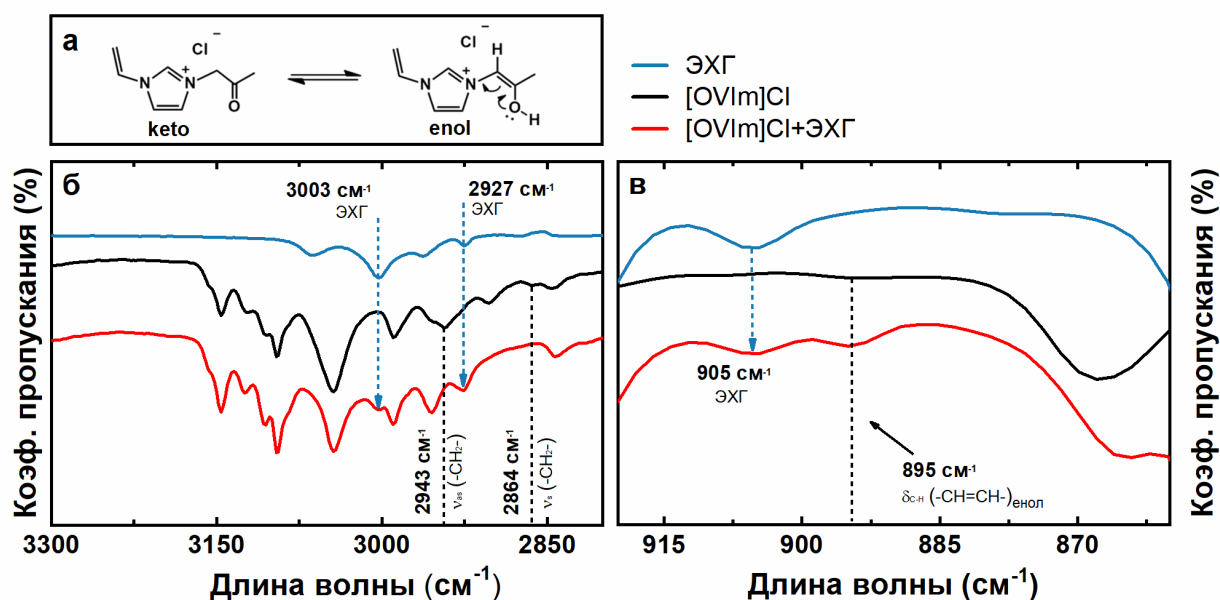


Рис. 51. Кето-енольная таутомерия [OVIm]Cl: а) предложенный механизм, б–в) сравнение ИК-спектров ЭХГ, [OVIm]Cl и их смеси

Далее были рассмотрены ИМ с одинаковыми протиоинами и разными функциональными группами-заместителями в имидазольном катионе. Для ИМ с хлорид-анионом влияние природы функциональной группы катиона проявляется преимущественно в изменении скорости процесса. Для $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ и алкильного $-\text{C}_4\text{H}_9$ производных наблюдаются сопоставимые значения конверсии и TOF, что указывает на близкий характер активации эпоксидного цикла в данных системах. В то же время карбоксильное производное ($-\text{COOH}$) характеризуется резким снижением каталитической активности. Вероятно, наличие карбоксильной группы усиливает внутримолекулярные ион-дипольные и водородные взаимодействия, что приводит к снижению доступности нуклеофильного аниона и уменьшению скорости раскрытия эпоксидного цикла [219] (рис. 52а).

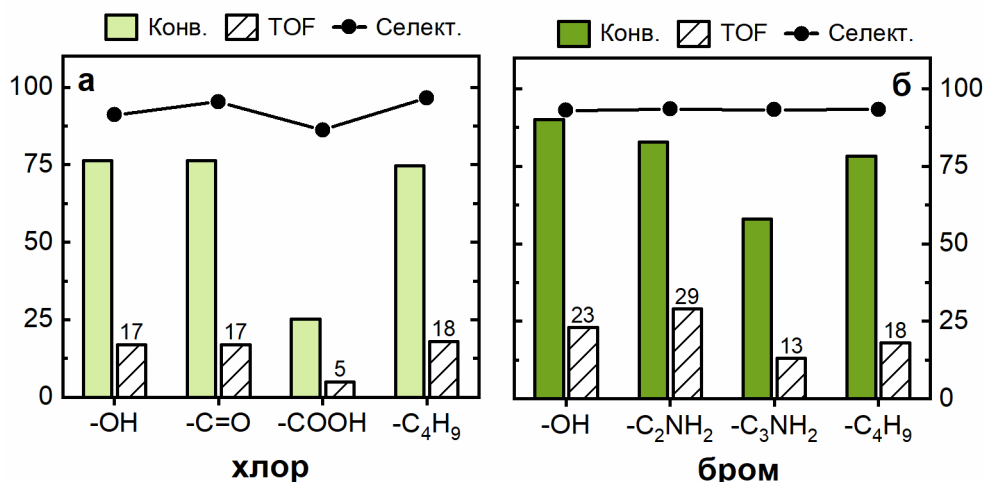


Рис. 52. Зависимость конверсии ЭХГ (%), селективности PC-Cl (%) и TOF (ч⁻¹) от: (а) функциональной группы ИМ с анионом хлором; (б) функциональной группы ИМ с анионом бромом

При использовании более нуклеофильного Br⁻ влияние функциональной группы проявляется более отчётливо. Наибольшие значения конверсии и TOF достигаются для ИМ с функциональными группами -OH и -C₂NH₂, что свидетельствует о реализации кооперативного механизма активации эпоксида с участием Н-донорных или основных центров. Снижение активности для -C₃NH₂ по сравнению с -C₂NH₂ указывает на роль пространственного фактора в реализации кооперативного механизма «донор водородной связи/основание + Br⁻». Удлинение спейсера увеличивает эффективную дистанцию и изменяет взаимную ориентацию функциональной группы. Алкильное производное (-C₄H₉), не содержащее дополнительных донорно-акцепторных центров, демонстрирует промежуточную активность, что подтверждает роль функциональных групп в повышении скорости реакции при фиксированной нуклеофильности аниона.

Таким образом, проведённый сравнительный анализ показал, что каталитическая активность синтезированных ионных мономеров в реакции циклоприсоединения CO₂ к ЭХГ определяется совокупностью трёх структурных факторов: природы аниона, строения катионного фрагмента и наличия функциональных заместителей. Установлено, что в системах, содержащих Н-донорные группы (-OH), реализуется выраженный синергетический механизм активации, при котором нуклеофильный галогенид-анион и донор водородной связи действуют кооперативно. В этом случае активность возрастает в ряду Cl⁻ < I⁻ ≈ Br⁻, причём Br⁻ обеспечивает оптимальный баланс нуклеофильности, поляризуемости и степени ионной диссоциации. В отсутствие дополнительных Н-донорных центров (ряд [C₄VIm]X) влияние природы аниона сглаживается, и скорость процесса определяется главным образом степенью высвобождения свободного галогенида

из ионной пары. Для диимидазолиевых систем показано, что увеличение длины алкильного линкера приводит к росту конверсии и TOF, что связано с ослаблением катион–анионного взаимодействия и увеличением концентрации каталитически активного аниона в растворе. Аналогичный эффект также наблюдается для [C₄VIm]I и [C₆VIm]I. Функциональные группы в катионном фрагменте существенно влияют на кинетику реакции: Н-донорные и основные заместители способствуют повышению скорости за счёт кооперативной активации эпоксида, тогда как карбоксильная группа снижает активность вследствие усиления внутримолекулярных водородных и ион-дипольных взаимодействий.

Полученные закономерности позволяют целенаправленно конструировать ионные мономеры с прогнозируемой каталитической активностью в реакциях конверсии CO₂ и подтверждают реализуемость мультицентрового механизма активации в винилимидазолиевых системах.

3.5.2. Каталитическая активность СП

После установления закономерностей влияния природы ионной пары и функциональных заместителей на каталитическую активность мономеров целесообразно перейти к исследованию соответствующих полимерных систем. Полимеризация ионных фрагментов позволяет объединить химическую природу активных центров с развитой пористой структурой, что потенциально может усилить каталитический эффект за счёт локального концентрирования CO₂ и повышения доступности реакционных центров.

3.5.2.1. Подбор параметров

Основываясь на результатах каталитической конверсии ЭХГ и CO₂ с участием ИМ в качестве катализаторов (90 °С, давление CO₂ 1 МПа и 2 ч), необходимо проверить эффективность полимерных аналогов ИМ в тех же условиях. Так как в блоке обсуждения каталитической эффективности ИМ обсуждалась эффективность конверсии CO₂ для СП, в составе которых есть гидроксильная функциональная группа и различные противоионы – рDHC1/Vr/I – для базовой проверки каталитических свойств СП были использованы полимеры на основе этих мономеров. Результаты представлены в табл. 15. Однако, учитывая принципиально различную природу катализаторов – ионных мономеров, которые растворяются в реакционной среде и действуют как гомогенные катализаторы, и сшитых полимеров, являющихся гетерогенными катализаторами, а также неравномерное распределение ионных центров в сшитой полимерной структуре, использование мольной доли ионных центров в качестве параметра нормализации нецелесообразно.

Табл.15. Проверка каталитической активности СП на параметрах катализа, установленных для ИМ

№	СП	^а Сим, ммоль/г	^б Выход (%)	^в Селективность (%)
1	pDHC1	3,96	26,3	99,9
2	pDNBr	3,25	43,3	99,9
3	pDHI	2,93	46,6	99,4

Поэтому в последующих экспериментах оптимизацию циклоприсоединения CO₂ к ЭХГ проводили путем изменения массовой доли полимерного катализатора, как это принято в гетерогенном катализе [220]. Далее представлено систематическое изучение каталитических параметров, начиная с определения оптимальной загрузки катализатора по массе. Конверсия, возможные продукты реакции CO₂ и ЭХГ, а также селективность продукта PC-C1 были проанализированы с помощью ГХ-МС.

Для изучения влияния загрузки катализатора, температуры, давления и времени на выход и селективность PC-C1 в реакции CO₂–ЭХГ был выбран pDHC1. Этот полимер содержит хлорид в качестве противоиона – наименее нуклеофильный и наименее активный на стадии раскрытия цикла анион в серии Cl/Br/I, а также обладает промежуточными значениями удельной поверхности и поглощения CO₂. Выбор катализатора с умеренным уровнем активности позволяет более корректно оценить влияние условий реакции, поскольку исключает их маскирование вследствие высокой скорости процесса, характерной для более активных систем.

Сначала, чтобы оценить влияние загрузки катализатора, реакции проводили при температуре 90 °С и начальном давлении CO₂ 1 МПа в течение 2 ч с добавлением 0,5, 1, 2 и 3 мас% pDHC1. На рис. 53а показано увеличение конверсии ЭХГ с увеличением концентрации катализатора. При увеличении с 0,5 до 3 мас% конверсия ЭХГ повышается с 0,4 до 17,9 % при высокой селективности PC-C1, составляющей ≥97 %. Максимальная концентрация в 3 мас% соответствует приблизительно 0,5–1 мол% ионных центров (ИЦ), в зависимости от состава полимера. Однако степень конверсии ЭХГ остается на относительно низком уровне, что подчеркивает необходимость определения наиболее эффективных каталитических условий. Таким образом, для дальнейшего подбора параметров каталитической реакции была выбрана концентрация 3 мас%.

Для оценки влияния температуры каталитические реакции проводили при начальном давлении CO₂ 1 МПа, в течение 2 ч, с добавлением 3 мас% pDHC1, при 50, 70, 90 и 110 °С. Количество катализатора 3 мас% было выбрано из-за высокой конверсии и селективности при относительно низком содержании ионного компонента – около 1 мол%. Как показано на рис. 53б, во время каталитической реакции при 50 и 70 °С конверсия ЭХГ и

селективность остаются на низком уровне. При дальнейшем повышении температуры до 90 °С каталитическая активность обеспечивает конверсию ЭХГ 18 %. Повышение температуры до 110 °С способствует увеличению конверсии ЭХГ в 3 раза по сравнению с результатами при 90 °С и составляет 59 %. При этом селективность образования РС-С1 немного снижается что, вероятно, можно объяснить повышенным содержанием побочных продуктов [143].

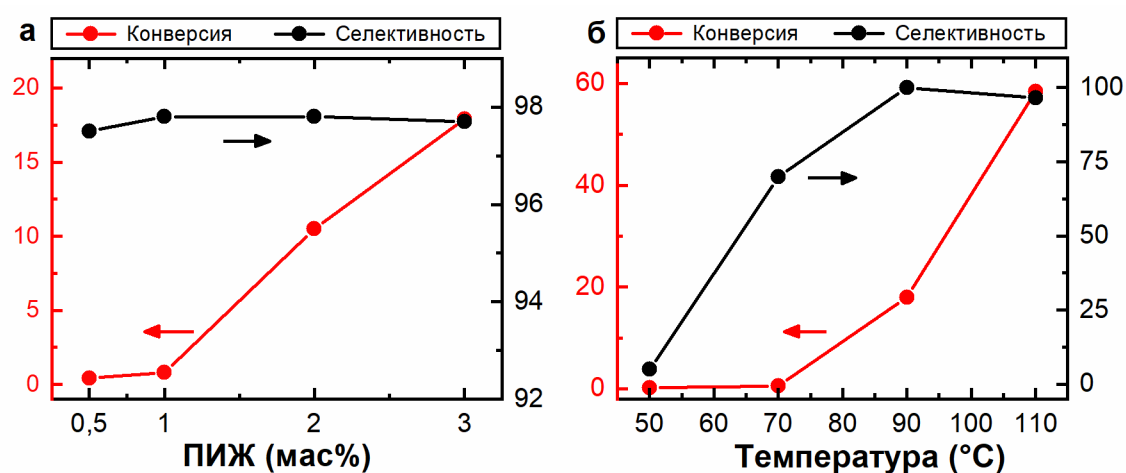


Рис. 53. Зависимость конверсии ЭХГ (красный) и селективности основного продукта (черный) от загрузки катализатора (а) и температуры (б). Условия реакции: а) $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ ч}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ МПа}$; б) концентрация катализатора = 3 мас%, $t = 2\text{ ч}$, $p(\text{CO}_2) = 1\text{ МПа}$

Далее оценка влияния давления CO_2 на протекание реакции циклоприсоединения эксперименты была проведена при температуре 110 °С, 3 мас% катализатора и различных начальных давлениях CO_2 (0,5, 1 и 2 МПа) в течение 2 ч. Как следует из данных, представленных на рис. 54а, увеличение начального давления CO_2 с 0,5 до 1 МПа сопровождается ростом конверсии ЭХГ. Данный эффект может быть обусловлен повышением растворимости CO_2 в ЭХГ при увеличении давления, что приводит к росту его концентрации в реакционной среде и ускорению стадии взаимодействия с промежуточным алкоксидным интермедиатом [43]. В то же время повышение давления с 1 до 2 МПа не приводит к существенному увеличению конверсии, что свидетельствует о достижении предела влияния растворённого CO_2 на общую скорость процесса. Это подтверждает, что лимитирующей стадией реакции в данных условиях является раскрытие эпоксидного кольца, а не стадия присоединения CO_2 [221]. Кроме того, по мере повышения давления CO_2 в системе локальная концентрация эпоксида вблизи активных центров уменьшается, вследствие повышения концентрации растворенного CO_2 , что потенциально влияет на конверсию и селективность ЭХГ.

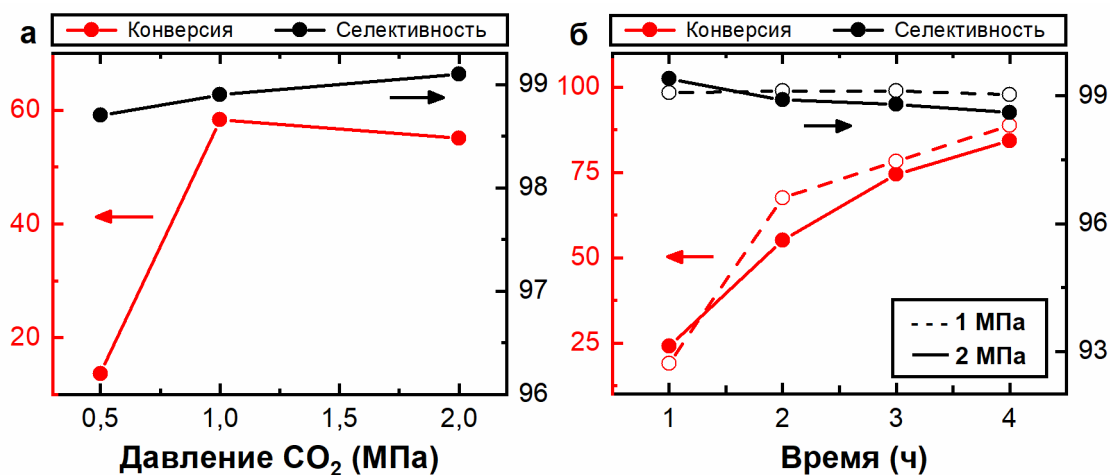


Рис. 54. Зависимость конверсии ЭХГ (красный) и селективности основного продукта (черный) от давления CO₂ (а) и времени реакции (б). Условия реакции: а) концентрация катализатора = 3 мас%, T = 110 °C, t = 2 ч; б) концентрация катализатора = 3 мас%, T = 110 °C, p(CO₂) = 1 и 2 МПа соответственно

Наконец, было исследовано влияние времени реакции на химическую фиксацию CO₂ и ЭХГ в PC-CI. С целью определения влияния времени реакции на конверсию ЭХГ эксперименты проводили при начальном давлении CO₂ 2 МПа с добавлением 3 мас% рДНСI при 110 °C в течение 1, 2, 3 и 4 ч. Как показано на рис. 53б, при увеличении времени реакции с 1 до 3 ч конверсия ЭХГ увеличивается с 24 до 74 %. Однако дальнейшее увеличение времени реакции более чем на 1 ч не оказало заметного влияния на выход продукта, он увеличился всего на 10 % (с 74 до 84 %). Результаты показали, что времени реакции 4 ч было достаточно для получения высокого выхода и селективности PC-CI при давлении 2 МПа и 110 °C. Однако, учитывая различия в других параметрах и использование катализаторов с различной каталитической активностью, время реакции 3 ч представляется оптимальным для дальнейших исследований.

На основании результатов, полученных при систематическом варьировании температуры, давления CO₂, концентрации катализатора и времени реакции, были определены оптимальные условия проведения процесса каталитической конверсии CO₂ с использованием СП. При выборе оптимальных параметров учитывали необходимость достижения высокой конверсии ЭХГ при сохранении селективности по целевому продукту и одновременной минимизации энергетических и ресурсных затрат. Оптимальными считали такие условия, при которых обеспечивается максимальный выход PC-CI за минимально возможное время реакции без избыточного повышения температуры и давления. Установлено, что при загрузке катализатора 3 мас%, температуре 110 °C и начальном давлении CO₂ 1 МПа достигается наилучшее соотношение конверсии ЭХГ и селективности по PC-CI в течение 3 ч. Дальнейшее увеличение давления или концентрации

катализатора не приводило к существенному росту выхода продукта, что свидетельствует о достижении рационального баланса кинетических и термодинамических факторов процесса. Таким образом, для дальнейших сравнительных исследований каталитической активности полимерных систем в качестве оптимизированных условий были приняты следующие параметры: загрузка катализатора 3 мас%, температура 110 °С, начальное давление CO₂ 1 МПа и продолжительность реакции 3 ч.

3.5.2.2. Каталитические реакции для СП

Учитывая наличие множества кислотно-основных центров, хорошее сродство к CO₂ и высокую стабильность, каталитическая активность всех СП, разработанных в этом исследовании, была протестирована в качестве катализаторов при синтезе циклических карбонатов из CO₂ и эпоксидных смол. Результаты представлены в табл.16.

Табл. 16. Каталитические данные конверсии ЭХГ и CO₂ с помощью СП

№	СП	^а Сиц, ммоль · г ⁻¹	^б Выход (%)	^в Селективность (%)	^г TON	^д TOF (ч ⁻¹)	^е УАК · 10 ³ (моль · м ⁻² · ч ⁻¹)
1	pDHCl	3,96	67,5	91,1	59,3	19,8	4,1
2	pDHBr	3,25	79,9	93,0	87,1	29,03	4,2
3	pDHI	2,93	81,6	96,4	95,8	31,9	5,4
4	pDOCl	3,64	50,5	95,3	68,7	19,5	9,1
5	pDCCl	3,61	73,6	86,2	154	22,9	2,9
6	pDAC ₂ Br	1,93	85,2	93,4	68,7	51,3	5,2
7	pDAC ₃ Br	2,17	95,0	96,9	159	53,0	6,9
8	pDC ₄ Cl	2,93	88,5	97,6	106	35,2	6,1
9	pDC ₄ Br	2,39	90,8	99,8	136	45,5	4,6
10	pDC ₄ I	2,25	91,3	99,9	146	48,8	1,7
11	pDC ₆ I	1,85	90,3	94,5	233	77,8	5,5
12	pDC ₂ dVBr	3,93*	80,2	99,9	74,4	24,8	0,9
13	pDC ₄ dVBr	3,89*	88,8	99,9	82,3	27,4	2,1
14	pDC ₈ dVBr	3,61*	90,6	99,7	91,8	30,6	1,6

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

^б Условия реакции: ЭХГ (0,5 г, 5,4 ммоль), полимер 3 мас%, T = 110 °С, давление CO₂ = 1 МПа, время = 3 ч.

^в Конверсия ЭХГ и селективность PC-Cl определены с помощью ГХ-МС

^г TON = [моль (продукта)]/[моль (ИМ)], Ф.2.5.

^д TOF = TON/(время реакции)], Ф.2.6.

^е УАК – кажущаяся удельная активность, нормированная на S_{вет}, Ф.2.7

* Содержание ИЦ рассчитывалось на основе количества ионных центров N⁺

Каталитическая активность синтезированных СП была исследована в реакции циклоприсоединения CO₂ к ЭХГ при оптимизированных условиях (110 °С, 1 МПа CO₂, 3 мас% СП, 3 ч). Все исследованные СП проявляют высокую каталитическую активность и обеспечивают селективность образования PC-Cl в диапазоне 90–99 %, что подтверждает эффективность иммобилизованных ионных центров в составе полимерной матрицы. При этом величина конверсии варьируется в широком диапазоне от 50 до 95 %, что

свидетельствует о существенном влиянии как химической природы активных центров, так и структурных характеристик полимеров. Для выявления определяющих факторов активности проведён сравнительный анализ влияния: природы аниона (Cl^- , Br^- , I^-), функциональной группы катионного фрагмента, концентрации ионных центров, удельной поверхности и пористой структуры.

Ранее при исследовании ионных мономеров было показано, что каталитическая активность определяется природой аниона и функциональной группы катионного фрагмента. При переходе к полимерным системам дополнительно вступают в действие структурные факторы – удельная поверхность, микропористость и пространственная доступность ионных центров. В связи с этим проведён сравнительный анализ активности СП с целью установить, сохраняются ли выявленные закономерности в условиях при переходе от индивидуальных соединений к полимерам и какие дополнительные параметры начинают играть определяющую роль.

Для исключения влияния природы аниона и обеспечения корректного сравнения функциональной группы проведён анализ пар $-\text{OH}/-\text{C}_4\text{H}_9$ при одинаковом противоионе $\text{Cl}^-/\text{Br}^-/\text{I}^-$, что позволяет интерпретировать различия как результат изменения микросреды и доступности активных центров в полимерной матрице. Для ионных мономеров в гомогенной фазе (ИМ) наличие гидроксильной группы обеспечивает более высокие значения выхода/ТОФ по сравнению с алкильными производными при сопоставимых противоионах, что соответствует кооперативному механизму «донор водородной связи + нуклеофильный галогенид», облегчающему раскрытие эпоксидного цикла. Однако при переходе к полимерным системам наблюдается изменение соотношения активностей: для СП с алкильной группой $-\text{C}_4\text{H}_9$ конверсия ЭХГ оказывается на $\sim 10\%$ выше по сравнению с $-\text{OH}$ -аналогами при одинаковом анионе (рис. 55). Данное различие связано с тем, что в полимерной матрице, помимо химической природы активных центров, существенную роль играют факторы доступности ионных участков и массопереноса. Гидроксильные группы способны усиливать ион-дипольные и водородные взаимодействия, что может приводить к частичному экранированию галогенид-аниона и снижению доли свободного нуклеофила, лимитирующего стадию раскрытия эпоксидного кольца. В то же время алкильные заместители повышают гидрофобность микросреды и могут способствовать локальному обогащению эпоксидного субстрата в области активных центров, а также снижать степень ионной ассоциации, увеличивая доступность ионов галогенов. При сравнении ТОФ также можно заметить существенно высокие значения при меньшей концентрации ионных центров. Так, для хлор-анионов ТОФ возрастает с $19,8 \text{ ч}^{-1}$ (pDnCl) до $35,2 \text{ ч}^{-1}$ (pDC_4Cl), для бром-анионов – с $29,0$ до $45,5 \text{ ч}^{-1}$, для иод-анионов – с $31,9$ до $48,8 \text{ ч}^{-1}$. В совокупности эти

эффекты приводят к более высоким значениям конверсии для алкил-содержащих СП по сравнению с гидроксил-содержащими аналогами.

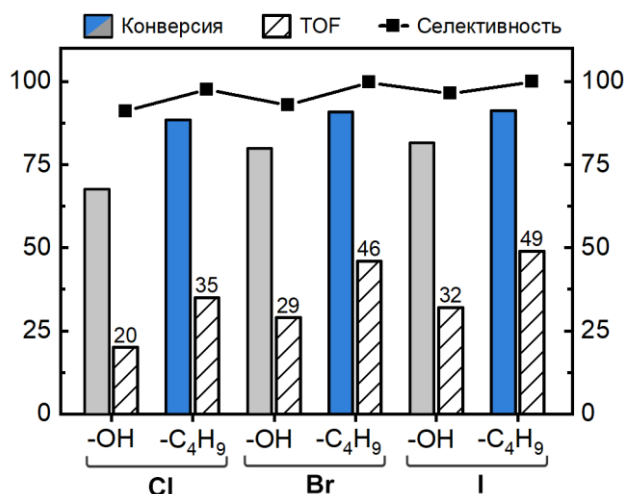


Рис. 55. Зависимость конверсии ЭХГ (%), селективности PC-Cl (%) и TOF (ч⁻¹) от противоиона и функциональной группы в ряду ИМ [HVIm]⁺ и [C₄VIm]⁺

Таким образом, при переходе от ИМ к СП вклад структурно-диффузионных факторов становится сопоставимым по значимости с химической природой активного центра и способен модифицировать (вплоть до инверсии) молекулярные тренды.

На рис. 56 приведено сопоставление конверсии ЭХГ (%) с концентрацией ионных центров $S_{иц}$ (ммоль · г⁻¹) и $S_{вет}$ (м² · г⁻¹) для серии СП. Такой формат позволяет оценить, коррелирует ли каталитическая активность с количеством активных центров или со структурными характеристиками.

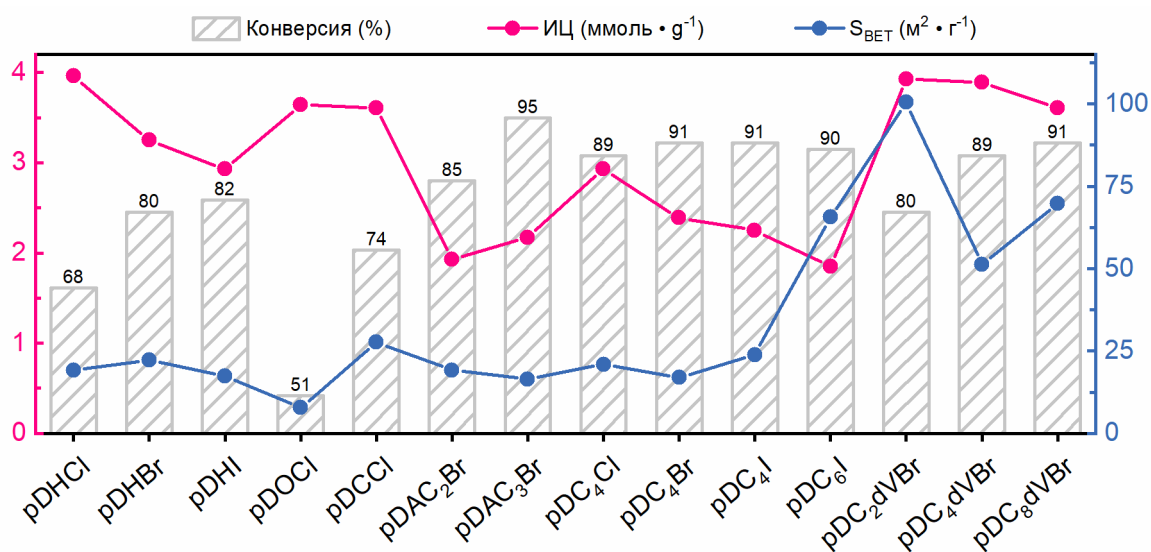


Рис. 56. Зависимость между площадью поверхности, концентрацией ИЦ и конверсией ЭХГ для СП

Максимальные значения концентрации ИМ ($\approx 3,8\text{--}4,0$ ммоль \cdot г $^{-1}$) наблюдаются для pDHCl и pDC₂dVBr, однако их конверсия составляет лишь 68 и 80 % соответственно, что значительно ниже по сравнению с рядом других образцов. Значит увеличение концентрации ионных центров само по себе не обеспечивает максимальной каталитической эффективности. Это указывает на то, что не все центры являются одинаково доступными или каталитически активными.

Наибольшая площадь поверхности характерна для pDC₂dVBr (>100 м 2 \cdot г $^{-1}$), тогда как конверсия у него составляет ~ 80 %, что ниже, чем у pDC₄Br, pDC₄dVBr или pDC₈dVBr (89–91 %), обладающих аналогичным противоионом, отсутствием специальных функциональных групп и меньшей $S_{\text{ВЕТ}}$. Это означает, что увеличение $S_{\text{ВЕТ}}$ также не приводит к пропорциональному росту активности. Следовательно, ключевым фактором является не площадь поверхности, а совокупность влияния морфологии поверхности и химической природы активного центра. Вероятно, в случае pDC₂dVBr часть ионных центров локализована в микропорах или в участках с ограниченной диффузионной доступностью, что снижает степень их участия в каталитическом цикле. Кроме того, высокая плотность заряженных фрагментов может усиливать катион–анионные взаимодействия, уменьшая подвижность нуклеофильного брома и тем самым лимитируя стадию раскрытия эпоксидного кольца.

Для полимеров, содержащих анион хлор pDHCl, pDCCl и pDOCl, в целом фиксируются одни из наиболее низких конверсий: 68, 51, 74 %, соответственно. Это может указывать на возможное ограничение скорости из-за недостаточной подвижности и/или эффективной нуклеофильности хлорида в условиях полимерной матрицы. Данный эффект особенно выражен для карбоксильного производного pDCCl, где возможны дополнительные Н-связанные взаимодействия между –COOH и Cl $^-$, уменьшающие доступность активных центров [222].

Полученные результаты вновь подтверждают факт того, что каталитическая активность определяется не абсолютным значением $S_{\text{ВЕТ}}$, а сочетанием характеристик поверхности и химической природы ионного фрагмента, обеспечивающим оптимальную доступность каталитических центров.

Анализ зависимости TOF от концентрации ионных центров (рис. 57) показывает отсутствие положительной корреляции между $S_{\text{ИМ}}$ и удельной активностью. Напротив, с увеличением концентрации ионных центров наблюдается снижение TOF, что свидетельствует о снижении эффективности каждого отдельного каталитического центра, обусловленной, по-видимому, высокой плотностью заряженных фрагментов. Данный эффект может быть связан с усилением катион–анионной ассоциации, снижением

подвижности нуклеофильного аниона и частичным экранированием активных центров в полимерной матрице. Наиболее высокие значения TOF достигаются для систем с умеренной концентрацией центров (≈ 2 ммоль \cdot г $^{-1}$), что указывает на существование оптимального структурного баланса между плотностью активных центров и их пространственной доступностью. Выбывающее положение pDC6I на зависимости TOF–С_{ИМ} может быть связано с влиянием длины алкильного заместителя –С₆Н₁₃ на формирование микроструктуры полимера. Длинная алкильная цепь может уменьшать «сгущенность» ионных центров в полимерной матрице и ослаблять их взаимное притяжение. Это повышает подвижность I $^-$ и делает каталитический центр более активным, что и объясняет высокое значение TOF при невысоком содержании ИЦ.

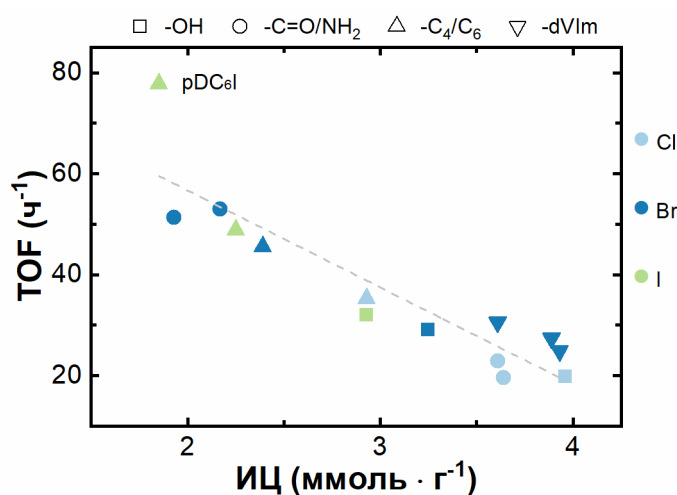


Рис. 57. Зависимость TOF от концентрации ионных центров в полимерной структуре СП

Таким образом, для серии СП установлено, что каталитическая эффективность определяется сочетанием химической природы ионного центра (тип противоиона, функциональные группы катиона) и морфологии поверхности полимерной матрицы (доступность ионных центров, массоперенос, поверхностные характеристики). При этом прямые корреляции активности с С_{ИЦ} и S_{ВЕТ} в общем случае отсутствуют, что указывает на комплексный характер влияния структуры на каталитические свойства. Для проверки универсальности выявленных закономерностей и оценки влияния удельной поверхности и пористости далее рассмотрены ионные гиперсшитые полимеры (ГСП), характеризующиеся более развитой морфологией пористой поверхности и меньшей концентрацией ионных центров по сравнению со СП.

3.5.3. Каталитическая активность ГСП

ГСП, в отличие от СП, характеризуются более жёсткой пространственно-сшитой матрицей с развитой пористой поверхностью и фиксированной организацией ионных фрагментов. Более выраженная структурная неоднородность может существенно влиять на диффузию реагентов, локальную концентрацию CO₂ и эпоксида вблизи ионных участков, а следовательно – на кинетику каталитического процесса.

В предыдущем разделе для СП были определены оптимальные параметры реакции циклоприсоединения CO₂ к ЭХГ, обеспечивающие баланс между конверсией и селективностью. Поскольку как СП, так и ГСП содержат идентичные по химической природе имидазолиевые ионные фрагменты и функционируют по одному и тому же механизму раскрытия эпоксидного кольца, проведение отдельной оптимизации условий для каждого класса материалов не представляется целесообразным. Такой подход позволяет выделить вклад структурных факторов – пористости, плотности и распределения ионных центров – в наблюдаемую каталитическую эффективность.

В связи с этим все ГСП были протестированы при условиях, ранее определённых как оптимальные для СП: (3 мас% полимера, 110 °С, давление CO₂ 1 МПа, 3 ч). Это обеспечивает корректность межклассового сравнения и позволяет оценить универсальность выявленных закономерностей. Результаты представлены в табл. 17.

Табл. 17. Каталитические данные конверсии ЭХГ и CO₂ с использованием ГСП в качестве катализатора

№	ГСП	^а Сиц, ммоль · г ⁻¹	^б Выход (%)	^в Селективность (%)	^г TON	^д TOF (ч ⁻¹)	^е УАК · 10 ⁴ (моль · м ⁻² · ч ⁻¹)
1	pDVHCl	1,93	51,3	96,4	111	37,0	8,3
2	pDVHBr	1,43	66,1	96,4	164	54,6	2,4
3	pDVHI	1,95	92,1	99,8	181	60,4	1,4
4	pDVOC1	1,61	29,0	97,8	75,9	25,3	0,9
5	pDVCC1	1,52	35,5	93,9	82,3	27,4	1,6
6	pDVAC ₂ Br	1,62	94,9	93,8	184	61,4	10
7	pDVAC ₃ Br	1,52	59,9	97,1	158	52,6	3,1
8	pDVC ₄ Cl	1,38	88,7	99,9	226	75,2	1,4
9	pDVC ₄ Br	1,29	95,2	99,9	253	84,3	0,9
10	pDVC ₄ I	1,15	93,2	98,6	292	97,2	1,1
11	pDVC ₆ I	0,86	90,3	99,6	304	101	2,3
12	pDVC ₂ dVBr	3,38 ^з	71,0	98,1	64,2	21,2	2,4
13	pDVC ₄ dVBr	3,23 ^з	74,5	97,5	84,7	28,2	2,1
14	pDVC ₈ dVBr	2,95 ^з	85,8	98,2	102	33,8	3,8

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

^б Условия реакции: ЭХГ (0,5 г, 5,4 ммоль), полимер 3 мас%, T = 110 °С, давление CO₂ = 1 МПа, время = 3 ч.

^в Конверсия ЭХГ и селективность PC-Cl определены с помощью ГХ-МС

^г TON = [моль (продукта)]/[моль (ИЦ)], Ф.2.5.

^д TOF = TON/(время реакции)], Ф.2.6.

^е УАК – кажущаяся удельная активность, нормированная на S_вет, Ф.2.7

* Содержание ИЦ рассчитывалось на основе количества ионных центров N⁺

Все ГСП демонстрируют высокую каталитическую активность при выбранных условиях, обеспечивая конверсию 66–95 % и селективность до 99,9 %, за исключением некоторых образцов. Это подтверждает эффективность фиксированных имидазолиевых центров в гетерогенной системе без применения дополнительных сокатализаторов.

Анализ данных внутри однотипных серий показывает, что влияние природы противоиона сохраняется и для ГСП. В ряду $pDVHCl-pDVHBr-pDVHI$ наблюдается рост TOF от 37,0 до 60,4 $ч^{-1}$, а в ряду $pDVC_4Cl-pDVC_4Br-pDVC_4I$ – от 75,2 до 97,2 $ч^{-1}$. Таким образом, активность возрастает в порядке: $Cl < Br < I$, что полностью согласуется с ранее установленными закономерностями для ИМ и СП. Данный тренд обусловлен увеличением нуклеофильности и поляризуемости галогенид-аниона, а также его более благоприятным сочетанием нуклеофильных и «уходящих» свойств в каталитическом цикле раскрытия эпоксидного кольца. Следовательно, переход к более сшитой и микропористой структуре не влияет на природу лимитирующей стадии реакции, а именно нуклеофильной атаки галогенида на эпоксидный цикл.

При рассмотрении зависимости TOF от концентрации ионных центров ($C_{иц}$) прямая положительная корреляция отсутствует (рис. 58). Напротив, для ряда образцов с повышенным содержанием ИЦ (например, pDC_2dVBr , $C_{им} = 3,38$ ммоль \cdot г $^{-1}$) наблюдаются сравнительно низкие значения TOF (21,2 $ч^{-1}$), тогда как полимеры с умеренной или даже низкой концентрацией центров (pDC_4I , $C_{им} = 1,15$ ммоль \cdot г $^{-1}$; pDC_6I , $C_{им} = 0,86$ ммоль \cdot г $^{-1}$) демонстрируют максимальные значения TOF (97,2 и 101,3 $ч^{-1}$ соответственно). Данный результат указывает на то, что увеличение числа ионных центров не приводит к пропорциональному росту удельной активности. Более того, чрезмерная плотность заряженных фрагментов может сопровождаться усилением катион–анионной ассоциации и снижением подвижности нуклеофильного аниона, что ограничивает скорость раскрытия эпоксидного кольца. Таким образом, для ГСП, как и для СП, существует оптимальный диапазон концентрации ионных центров, обеспечивающий максимальную эффективность каждого каталитического участка.

В отличие от СП, ГСП характеризуются жёстко-сшитой трёхмерной структурой и развитой пористой поверхностью. Это приводит к иной пространственной организации ионных фрагментов и существенно влияет на массоперенос в системе «газ–жидкость–твёрдое тело». Высокие значения TOF для pDC_4I и pDC_6I , несмотря на их относительно низкое содержание ИЦ, могут быть связаны с сочетанием следующих факторов: (1) пространственная разреженность ионных центров; (2) снижение локальной плотности заряда и ослабление катион–анионного взаимодействия; (3) улучшенная диффузионная

доступность активных участков; (4) локальное концентрирование CO_2 и эпоксида в пористой матрице.

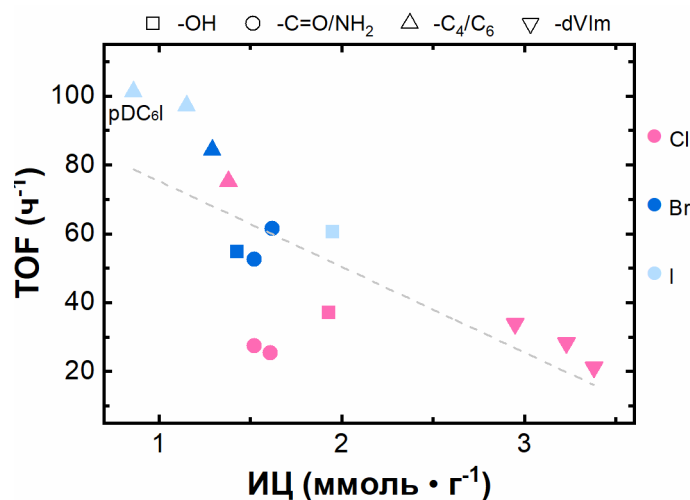


Рис. 58. Зависимость параметра TOF от концентрации ионных центров ГСП

На рис. 59 представлена совмещённая зависимость конверсии ЭХГ от содержания ионных центров и удельной поверхности ГСП.

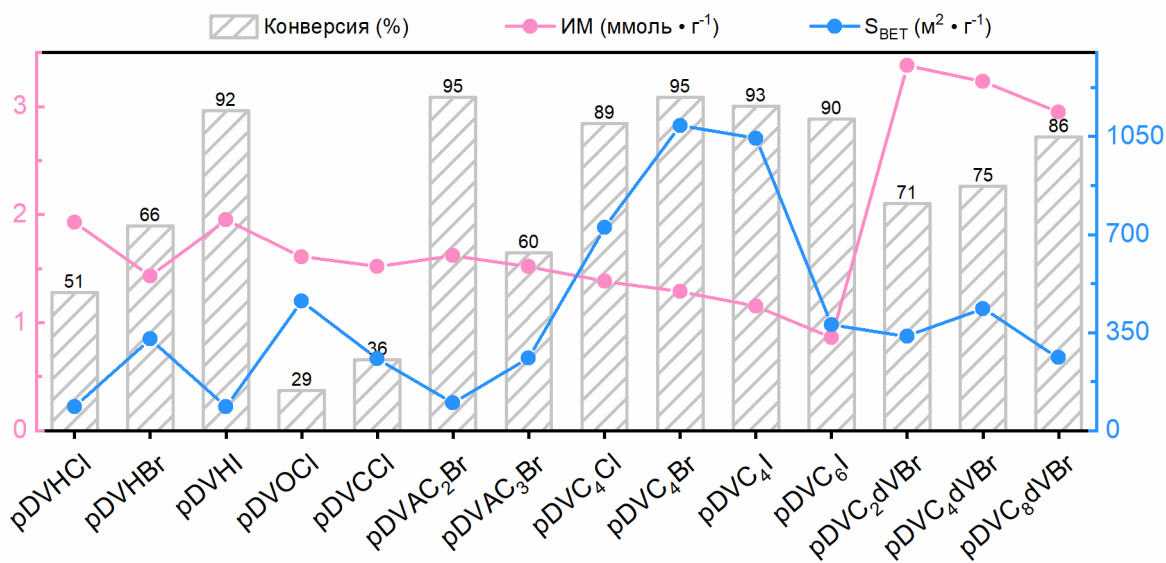


Рис. 59. Корреляция между конверсией ЭХГ, содержанием ионных центров и удельной поверхностью ГСП

Анализ полученных данных показывает отсутствие прямой корреляции между концентрацией ионных центров, значениями S_{BET} и каталитической активностью образцов. В частности, высокая концентрация ионных центров и развитая поверхность не гарантируют достижения максимальной конверсии, что указывает на более сложный характер зависимости «структура–активность» в данных системах. Подобное поведение отмечалось и для других пористых полимерных катализаторов в реакциях фиксации CO_2 ,

где показано, что высокая активность определяется не только ионной ёмкостью и удельной поверхностью, но и согласованностью этих параметров, а также доступностью активных центров в поровой структуре [223,224]. В свёрхсшитых полимерах ионные группы могут быть частично экранированы или локализованы в труднодоступных участках, что ограничивает их участие в каталитическом процессе. Кроме того, пространственно неоднородное распределение пор и различия в их размерах могут приводить к диффузионным ограничениям и неравномерному распределению реагентов в объёме материала. Таким образом, для ГСП определяющую роль играет не столько общее содержание ионных центров или величина удельной поверхности, сколько их пространственная доступность и организация в пористой сетчатой матрице.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что архитектура полимерной матрицы оказывает значимое влияние на реализацию каталитического потенциала ионных фрагментов. Для установления общих закономерностей и выявления определяющих факторов каталитической активности представляется целесообразным провести сопоставительный анализ СП и ГСП при идентичных условиях реакции.

3.5.4. Сравнение каталитических свойств СП и ГСП

В данном разделе основной акцент сделан на сопоставлении активности ГСП с СП при одинаковых условиях (3 мас% полимера, 110 °С, давление CO₂ 1 МПа, 3 ч) и на выявлении общих факторов, определяющих ТОФ и селективность.

На рис. 60 представлено сопоставление значений ТОФ для СП и ГСП с идентичной природой функциональной группы и противоионов при одинаковых условиях реакции. Во всех рассмотренных сериях наблюдается систематическое увеличение удельной каталитической активности при переходе от СП к ГСП. В хлоридных системах значения ТОФ для ГСП превышают соответствующие показатели СП на 20–40 %, тогда как для бромидных и, особенно, йодидных образцов различие становится более выраженным. Так, для йодсодержащих полимеров рост ТОФ достигает практически двукратного значения (например, для pDC₄I и pDC₆I). При этом последовательность активности Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ сохраняется для обоих классов материалов, что свидетельствует о неизменности механизма каталитического процесса и доминирующей роли стадии раскрытия эпоксидного кольца с помощью нуклеофила.

Следовательно, повышение активности ГСП по сравнению с СП обусловлено не изменением химической природы активных центров, а особенностями морфологии полимерного каркаса, обеспечивающими лучшую пространственную изоляцию ионных фрагментов и более эффективный массоперенос в системе «газ–жидкость–твёрдое тело».

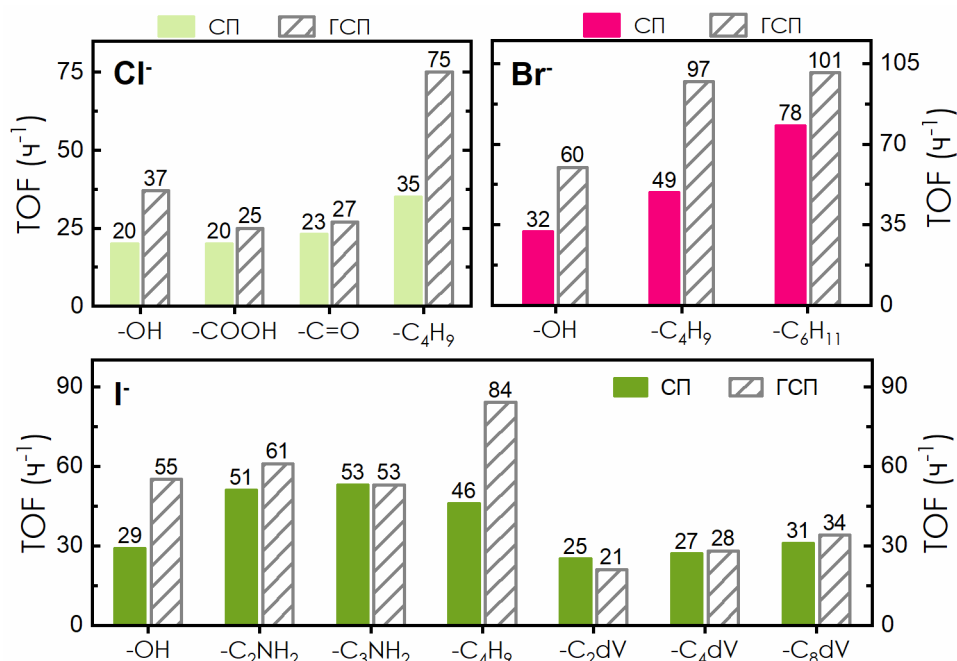


Рис. 60. Сравнение показателя TOF для ГСП и СП

Для выявления влияния распределения активных центров в полимере на каталитическую эффективность была рассмотрена зависимость удельной активности (TOF) от плотности ионных центров на поверхности ($C_{ИЦ}/S_{ВЕТ}$). Как видно на рис. 61, для обоих классов полимеров наблюдается отрицательная корреляция между плотностью ИЦ и TOF: при увеличении плотности заряженных фрагментов удельная активность снижается. Данный эффект может быть связан с усилением катион–анионной ассоциации и уменьшением доли каталитически доступного нуклеофильного аниона при высокой локальной концентрации центров.

Полученные результаты показывают, что более низкая плотность ионных центров и их разреженное распределение в трёхмерной сетчатой структуре способствуют повышению эффективности каталитических участков. При меньшей локальной концентрации заряженных фрагментов анион оказывается более подвижным и доступным для нуклеофильной атаки на эпоксид, что приводит к увеличению параметра TOF. Таким образом, более развитая пористая структура ГСП обеспечивает более благоприятные условия для работы активных центров и уменьшает негативное влияние их чрезмерной «скупенности», характерной для систем с высокой плотностью ионных групп.

Следовательно, различия в каталитической активности СП и ГСП обусловлены не изменением механизма реакции, а различиями в пространственной организации активных центров. Для оценки универсальности выявленных закономерностей была исследована каталитическая активность избранных представителей обоих классов на ряде эпоксидных субстратов.

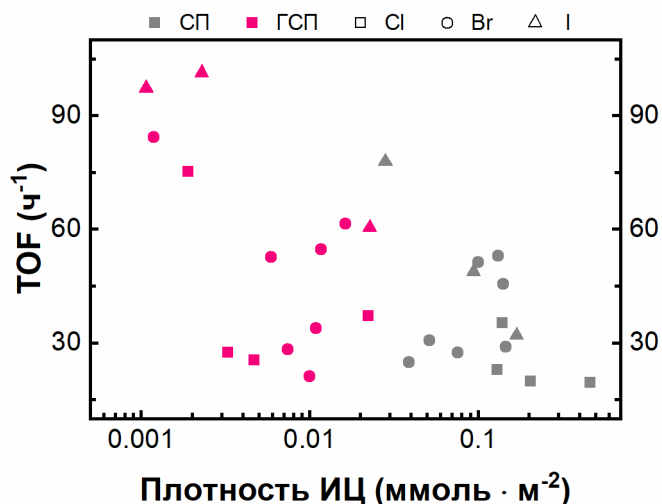





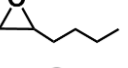

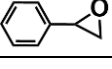



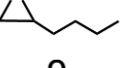

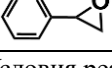
Рис. 61. Зависимость удельной активности TOF от плотности ионных центров на поверхности ($C_{\text{ИЦ}}/S_{\text{ВЕТ}}$)

3.5.4.1. Катализ на различных субстратах

В табл. 18 представлены каталитические данные реакции циклоприсоединения CO_2 к различным эпоксидам в присутствии pDC4I (СП) и pDVC4I (ГСП), синтезированных на основе одного и того же ионного мономера $[\text{C}_4\text{VIm}]\text{I}$. Это позволяет корректно оценить влияние морфологии поверхности полимера и реакционной природы субстрата при сохранении химической природы ионного центра.

Для обоих катализаторов наблюдается выраженная зависимость активности от структуры эпоксида. Максимальная активность полимеров отмечается для реакции конверсии ЭХГ. Это связано с высокой реакционной способностью эпоксида, обусловленной электроноакцепторным влиянием атома Cl и повышенной поляризацией эпоксидного кольца [225]. Вследствие этого, раскрытие эпоксидного цикла посредством нуклеофильной атаки галогенид-иона протекает легче, что согласуется с общепринятым механизмом, где лимитирующей стадией является атака галогенид-аниона на менее замещённый атом углерода эпоксидного кольца. Средняя активность проявляется для 1,2-эпоксибутана, оксида стирола и 1,2-эпоксигексана. Для данных субстратов скорость реакции определяется балансом стерических и электронных факторов. Для оксида стирола повышенная активность может быть связана с электронным влиянием фенильного заместителя, который способствует поляризации эпоксидного кольца и стабилизации переходного состояния при нуклеофильной атаке галогенид-аниона, что приводит к сравнительно высоким значениям TOF и конверсии.

Табл. 18 – Каталитические данные конверсии CO₂ с различными субстратами с использованием рDC₄I и рDVC₄I

Субстрат	Название	^a Время реакции, ч	^b Выход (%)	^b Селект. (%)	^b TON	^c TOF (ч ⁻¹)	^d УАК · 10 ⁵ (моль · м ⁻² · ч ⁻¹)
рDC₄I (СИ)							
	эпокси-пропан	6	50,5	97,9	81,2	13,5	46,4
	1,2-эпоксибутан	4	23,4	95,3	35,7	8,93	30,6
	ЭХГ	3	91,3	99,9	146	48,8	170
	1,2-эпоксигексан	8	36,7	74,6	46,1	5,76	19,8
	эпокси-циклогексан	8	8,86	48,1	6,88	0,86	2,91
	оксид стирола	4	40,1	99,9	64,2	16,0	55,0
рDVC₄I (ГСИ)							
	эпокси-пропан	6	50,9	86,0	150	25,1	3,62
	1,2-эпоксибутан	4	81,3	89,2	246	61,6	6,59
	ЭХГ	3	93,2	98,6	292	97,2	1,12
	1,2-эпоксигексан	8	51,5	91,6	147	18,4	1,92
	эпокси-циклогексан	8	12,7	85,4	34,6	4,33	4,64
	оксид стирола	4	42,4	99,9	133	33,3	3,58

^a Условия реакции: ЭХГ (0,5 г, 5,4 ммоль), полимер 3 мас%, T = 110 °C, p(CO₂) = 1 МПа.

^b Конверсия субстрата и селективность продукта определены с помощью ГХ-МС

^b TON = [моль (продукта)]/[моль (ИЦ)], Ф.2.5.

^c TOF = TON/(время реакции)], Ф.2.6.

^d УАК – кажущаяся удельная активность, нормированная на S_{свет}, Ф.2.7

Интерес к превращению более сложных эпоксидов, таких как оксид стирола или оксид циклогексена, в настоящее время обусловлен как практической значимостью получаемых функционализированных циклокарбонатов, так и необходимостью понимания влияния стерических и электронных факторов на механизм реакции [226]. Минимальная активность зафиксирована для оксида циклогексена. Низкая конверсия связана со стерической жёсткостью субстрата, отсутствием электроноакцепторных заместителей и, как следствие, затруднённым раскрытием менее напряжённого эпоксидного кольца [227]. Таким образом, при анализе каталитической активности по значениям TOF для обоих катализаторов наиболее реакционноспособным субстратом является эпихлоргидрин, тогда

как дальнейший порядок зависит от природы катализатора. В целом снижение активности в ряду: ЭХГ >> алифатические эпоксиды > оксид стирола > циклический эпоксид. Полученные данные согласуются с механизмом нуклеофильного раскрытия эпоксидного цикла, в котором решающую роль играют электронные и стерические факторы.

Результаты сравнительного анализа ТОФ представлены на рис. 62. Для всех исследованных субстратов ГСП демонстрирует существенно более высокие значения ТОФ по сравнению с СП. Это объясняется меньшим содержанием ионного компонента в структуре ГСП и более развитой пористой поверхностью, обеспечивающей лучшую пространственную изоляцию активных центров и повышение их каталитической доступности. Таким образом, каталитическая активность определяется не только химическим составом, но и морфологией полимерной матрицы. Трёхмерная сетчатая структура ГСП способствует более равномерному распределению ионных центров и снижает эффект их взаимной ионной ассоциации. В результате возрастает доля каталитически активного аниона, что приводит к увеличению скорости реакции. Особенно выраженные различия между СП и ГСП наблюдаются для стерически затруднённых эпоксидов (1,2-эпоксигексан, эпоксициклогексан), где вклад диффузионных факторов и пространственной доступности активных центров становится более значимым.

Удельная каталитическая активность (УАК) для СП значительно выше, чем для ГСП. Это связано с тем, что СП имеют меньшую удельную поверхность, и при нормировании на $S_{\text{вс}}^{\text{в}}^{\text{т}}$ каталитическая активность «концентрируется» на меньшей площади. Важно подчеркнуть, что высокая УАК не означает более высокую молекулярную активность центра и более информативным параметром для сравнения химической эффективности остается ТОФ.

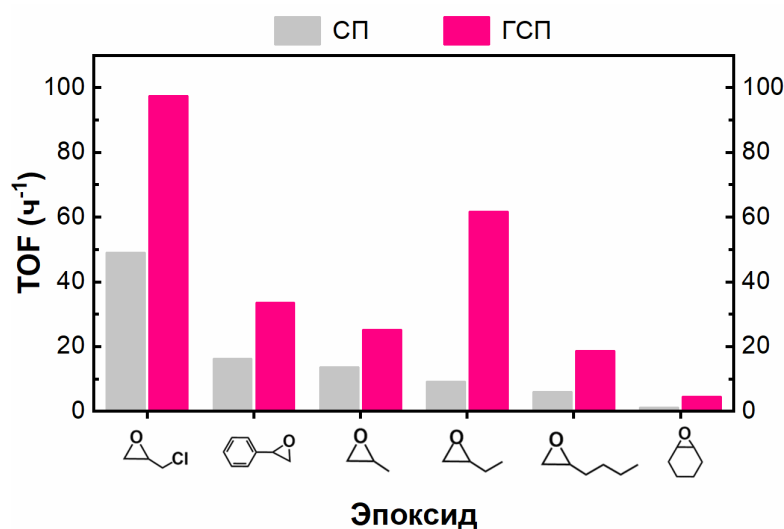


Рис. 62. Удельная каталитическая активность СП и ГСП для различных эпоксидов

3.5.4.2. Возможность многократного использования катализатора

Возможность повторного использования имеет важное значение для оценки промышленного применения гетерогенных катализаторов. В связи с этим полимерные катализаторы pDНBr (СП) и pDVНBr (ГСП) были исследованы в ходе многократной конверсии ЭХГ в условиях 3 мас% катализатора, 110 °С, $p(\text{CO}_2) = 1$ МПа и 3 ч. Как можно увидеть на рис. 63, в течение пяти последовательных циклов катализа конверсия ЭХГ и селективность образования РС-Cl практически не меняются. Снижение конверсии после пятого цикла не превышает нескольких процентов, что свидетельствует о высокой структурной стабильности и сохранении активности ионных центров.

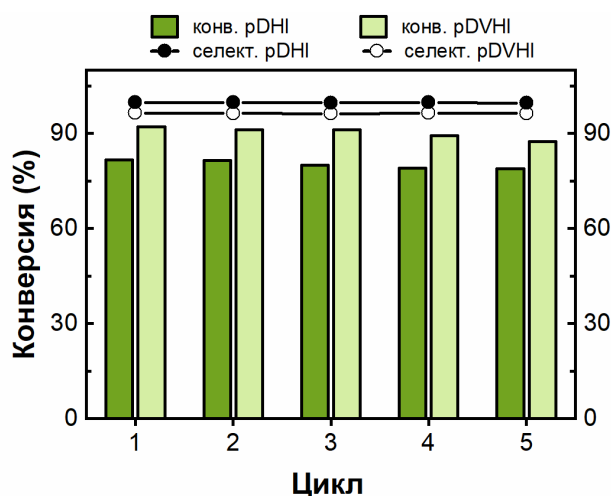


Рис. 63. Производительность повторного использования pDHI (СП) и pDVHI (ГСП)

Для оценки химической устойчивости катализаторов были проанализированы ИК-спектры образцов после пяти циклов использования (рис. 64).

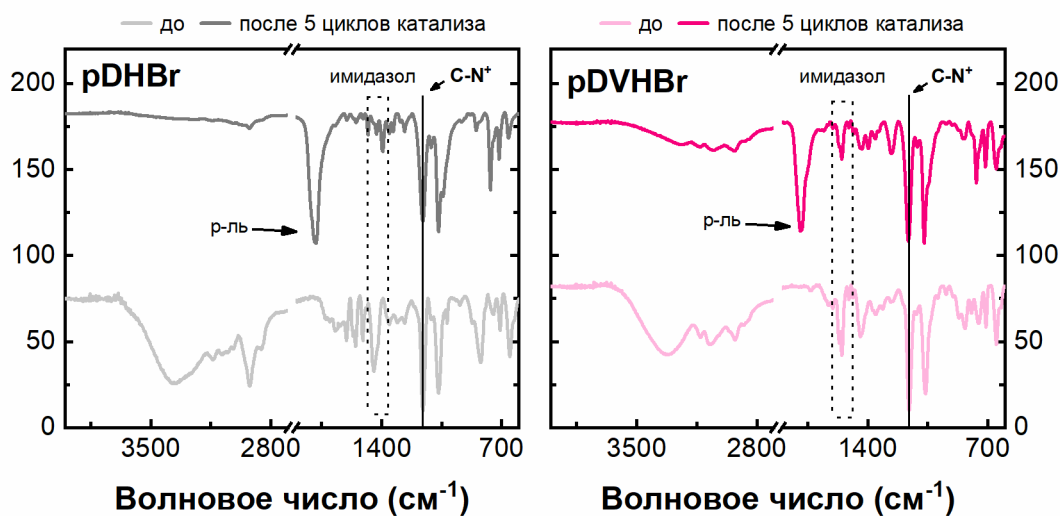


Рис. 64. ИК-спектры СП pDНBr и ГСП pDVНBr до и после 5 циклов каталитических реакций конверсии CO₂ и ЭХГ

Положение и интенсивность полос, соответствующих имидазолиевому кольцу и фрагменту C–N⁺, сохраняются без заметных изменений по сравнению со свежими образцами. Это подтверждает отсутствие разрушения катионной структуры и свидетельствует о высокой стабильности полимерной матрицы в условиях реакции.

Таким образом, СП и ГСП демонстрируют устойчивость к многократному использованию без существенной потери активности и селективности, что подтверждает их перспективность в качестве гетерогенных катализаторов процессов фиксации CO₂. Высокая устойчивость объясняется ковалентным закреплением ионных фрагментов в полимерной матрице, что исключает вымывание активных центров в реакционную среду.

Дополнительно была проведена оценка термической устойчивости синтезированных СП и ГСП путём выдерживания образцов при 150 °С в течение 8, 18, 24 и 48 ч с последующим анализом методом ИК-спектроскопии (рис. 65).

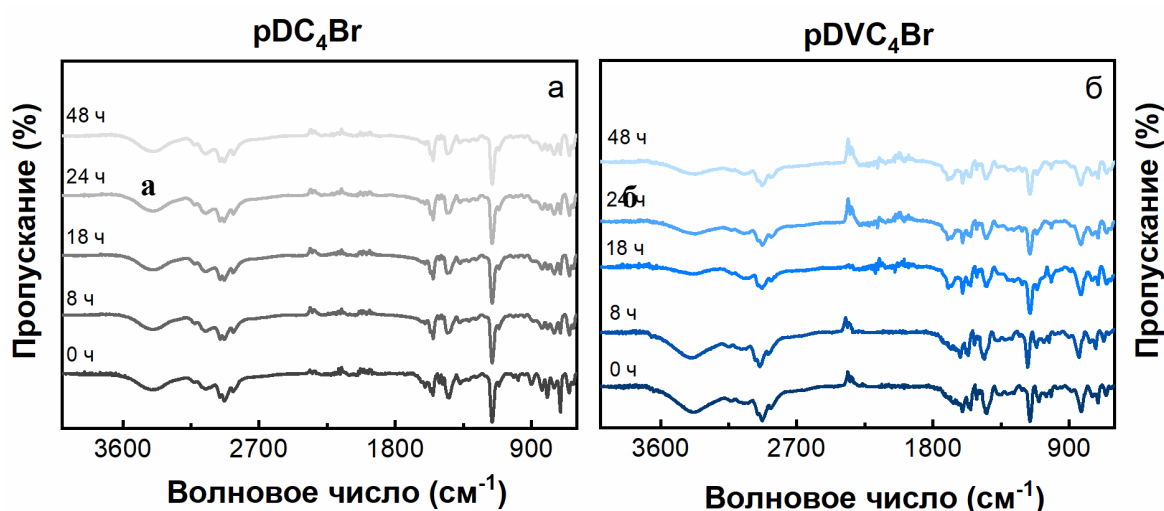


Рис. 65. Данные ИК-спектров для полимеров pDC₄Br (СП) и pDVC₄Br (ГСП) после выдерживания образцов при температуре 150 °С

Отсутствие новых полос в области карбонильных соединений или других продуктов деструкции свидетельствует о сохранности катионной структуры и отсутствии термоокислительного разрушения полимерной матрицы. Наблюдаемые незначительные изменения интенсивности в области широких полос могут быть связаны с удалением остаточной влаги и не указывают на химическую деградацию материала. Таким образом, СП и ГСП демонстрируют высокую термическую стабильность при температурах, превышающих рабочие условия катализа, что подтверждает их пригодность для многократного использования в процессах конверсии CO₂.

Заключение

1. Получены ионные мономеры на основе 1-винилимидазола 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 соотношением плотности ионных центров и развитости пористой структуры.

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 со стадией сверхсшивания по реакции Фриделя–Крафтса) определяют надмолекулярную организацию ионных полимеров. Показано, что изменение условий синтеза позволяет регулировать удельную поверхность, объём и распределение пор по размерам, а также степень развитости микропористой структуры, что определяет доступность ионных активных центров для молекул CO₂.

3. Показано, что СП характеризуются высокой концентрацией ионных центров при ограниченной удельной поверхности (до 100 м² · г⁻¹) и развитости мезопористой структуры, тогда как ГСП обладают значительно более развитой системой микропор и высокой удельной поверхностью (100–1000 м² · г⁻¹). Различия в архитектуре полимерной матрицы определяют степень доступности активных центров и особенности взаимодействия материалов с молекулами CO₂.

4. Установлено, что сорбционная способность ионных полимеров определяется совокупным влиянием химической природы ионных центров и параметров пористой структуры полимерной матрицы. 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 структурными характеристиками ионных полимеров (плотностью ионных центров и параметрами пористой структуры) и их каталитической активностью в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам.

Максимальная каталитическая активность ($\text{TOF} = 97\text{--}101$) достигается при оптимальном сочетании развитой микропористой структуры ($380\text{--}1090 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и достаточной плотности 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 сверхсшитых полимеров как мультифункциональных материалов для процессов сорбции и каталитической конверсии диоксида углерода.

Список сокращений и условных обозначений

BET	–	метод Брунауэра, Эммета и Теллера для описания полимолекулярной адсорбции азота
VН	–	метод расчёта распределения пор по размерам Barrett-Joyner-Halenda
CDCl ₃	–	хлороформ
DFT	–	метод расчёта электронной структуры систем многих частиц
DMCO-d ₆	–	диметилсульфоксид
EtOH	–	этанол
HBD	–	донор водородных связей
HCP	–	hyper-crosslinked polymers
МАЛДИ	–	матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация
МС	–	масс-спектрометр
PC-Cl	–	хлорпропиленкарбонат
POSS	–	сшитые полиэдрические олигомерные силсесквиоксановые наногбриды
PSA	–	короткоцикловая безнагревная адсорбция
TOF	–	число молекул продукта, образовавшихся на одном активном центре за единицу времени
TON	–	молей продукта образует один моль катализатора
TSA	–	адсорбция с изменением температуры
ВБХ	–	винилбензилхлорид
ГСП	–	гиперсшитый полимер
ДАК	–	азобисизобутиронитрил
ДВБ	–	дивинилбензол
ДТА	–	дифференциальный термический анализ
ИЖ	–	ионная жидкость
ИМ	–	ионный мономер
ИМ–м		модельный ионный мономер
ИМ–ф		функционализированный ионный мономер
ИПП	–	ионный пористый предшественник
МИЖ	–	мономеры ионных жидкостей
ПИЖ	–	полимеризованная ионная жидкость
ПЭМ	–	просвечивающая электронная микроскопия
СА	–	сшивающий агент

СМ	сшивающий мономер
СП	– сшитый полимер
ССП	– сверхсшитый полимер
ТГА	– термогравиметрический анализ
ТГФ	– тетрагидрофуран
УАК	– удельная активность катализатора
ЦК	– циклический карбонат
ЭА	– элементный анализ
ЭХГ	– эпихлоргидрин
ФА	– функционализирующий агент
ЯМР	– ядерный магнитного резонанса

Список литературы

1. Li G. и др. Synthesis of porous poly(ionic liquid)s for chemical CO₂ fixation with epoxides // *Green Chem.* 2022. Т. 24, № 9. С. 3433–3460.
2. Ohno H. Design of Ion Conductive Polymers Based on Ionic Liquids // *Macromolecular Symposia.* 2007. Т. 249–250, № 1. С. 551–556.
3. Li P. и др. Synthesis of copolyimides based on room temperature ionic liquid diamines // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2010. Т. 48, № 18. С. 4036–4046.
4. Lee M. и др. Imidazolium Polyesters: Structure–Property Relationships in Thermal Behavior, Ionic Conductivity, and Morphology // *Adv Funct Materials.* 2011. Т. 21, № 4. С. 708–717.
5. Lin B. и др. A Soluble and Conductive Polyfluorene Ionomer with Pendant Imidazolium Groups for Alkaline Fuel Cell Applications // *Macromolecules.* 2011. Т. 44, № 24. С. 9642–9649.
6. Gao R. и др. Polyurethanes Containing an Imidazolium Diol-Based Ionic-Liquid Chain Extender for Incorporation of Ionic-Liquid Electrolytes // *Macro Chemistry & Physics.* 2013. Т. 214, № 9. С. 1027–1036.
7. Bhavsar R. S. и др. Polybenzimidazole based film forming polymeric ionic liquids: synthesis and effects of cation–anion variation on their physical properties // *Polym. Chem.* 2014. Т. 5, № 13. С. 4083.
8. Kumbharkar S. C., Bhavsar R. S., Kharul U. K. Film forming polymeric ionic liquids (PILs) based on polybenzimidazoles for CO₂ separation // *RSC Adv.* 2014. Т. 4, № 9. С. 4500–4503.
9. Magalhães T. O. и др. Syntheses and characterization of new poly(ionic liquid)s designed for CO₂ capture // *RSC Adv.* 2014. Т. 4, № 35. С. 18164.
10. Zou Y. и др. Polyamine-functionalized imidazolyl poly(ionic liquid)s for the efficient conversion of CO₂ into cyclic carbonates // *Catal. Sci. Technol.* 2022. Т. 12, № 1. С. 273–281.
11. Castaldo R. и др. Microporous Hyper-Crosslinked Polystyrenes and Nanocomposites with High Adsorption Properties: A Review // *Polymers.* 2017. Т. 9, № 12. С. 651.
12. Lebedeva O., Kultin D., Kustov L. Polymeric ionic liquids: Here, there and everywhere // *European Polymer Journal.* 2024. Т. 203. С. 112657.

13. Yang H. и др. Preparation of imidazole-based polymeric ionic liquid catalysts and their catalysis in the copolymerization with sulfur dioxide // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024. Т. 692. С. 133986.
14. Yi Q. и др. One-step multiple-site integration strategy for CO₂ capture and conversion into cyclic carbonates under atmospheric and cocatalyst/metal/solvent-free conditions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. Т. 283. С. 119620.
15. Shaplov A. S., Marcilla R., Mecerreyes D. Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s // *Electrochimica Acta*. 2015. Т. 175. С. 18–34.
16. Yu Q. и др. Reversible phase transition poly(benzyl methacrylate)/ionic liquid electrolytes for effective overheating protection in lithium batteries // *Journal of Energy Chemistry*. 2025. Т. 101. С. 76–86.
17. Li S. и др. Experimental and kinetic investigation on the conversion of CO₂ and iodine adsorption performance by anion-adjustable polymers under mild conditions // *Journal of Molecular Structure*. 2025. Т. 1336. С. 142067.
18. Tang Visiting Ph.D. Student To The U J. и др. Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption // *Chem. Commun.* 2005. № 26. С. 3325.
19. Ghazali-Esfahani S. и др. Cycloaddition of CO₂ to epoxides catalyzed by imidazolium-based polymeric ionic liquids // *Green Chem.* 2013. Т. 15, № 6. С. 1584.
20. Leng Y. и др. A novel heteropolyanion-based amino-containing cross-linked ionic copolymer catalyst for epoxidation of alkenes with H₂O₂ // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Т. 445–446. С. 306–311.
21. Yi Q. и др. One-step multiple-site integration strategy for CO₂ capture and conversion into cyclic carbonates under atmospheric and cocatalyst/metal/solvent-free conditions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. Т. 283. С. 119620.
22. Patinha D. J. S., Silvestre A. J. D., Marrucho I. M. Poly(ionic liquids) in solid phase microextraction: Recent advances and perspectives // *Progress in Polymer Science*. 2019. Т. 98. С. 101148.
23. Zhou Y. и др. Amino Acid Anion Paired Mesoporous Poly(ionic liquids) as Metal-/Halogen-Free Heterogeneous Catalysts for Carbon Dioxide Fixation // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. Т. 7, № 10. С. 9387–9398.
24. Jia D. и др. Efficient CO₂ enrichment and fixation by engineering micropores of multifunctional hypercrosslinked ionic polymers // *Chemical Engineering Journal*. 2020. Т. 390. С. 124652.
25. Gao Y. и др. Complex polymer architectures through free-radical polymerization of multivinyl monomers // *Nat Rev Chem*. 2020. Т. 4, № 4. С. 194–212.

26. Yang H. и др. Synthesis of highly branched polymers by reversible complexation-mediated copolymerization of vinyl and divinyl monomers // *Polym. Chem.* 2017. Т. 8, № 14. С. 2137–2144.
27. Ying T. и др. Polymeric ionic liquids tailored by different chain groups for the efficient conversion of CO₂ into cyclic carbonates // *Green Chem.* 2019. Т. 21, № 9. С. 2352–2361.
28. Sun M. и др. Pyrolyzing soft template-containing poly(ionic liquid) into hierarchical N-doped porous carbon for electroreduction of carbon dioxide // *Chinese Journal of Chemical Engineering.* 2022. Т. 43. С. 192–201.
29. Lin H. и др. Poly(ionic liquid)s with engineered nanopores for energy and environmental applications // *Polymer.* 2020. Т. 202. С. 122640.
30. Xie Y. и др. Hypercrosslinked mesoporous poly(ionic liquid)s with high ionic density for efficient CO₂ capture and conversion into cyclic carbonates // *J. Mater. Chem. A.* 2018. Т. 6, № 15. С. 6660–6666.
31. Wang X. и др. Heterogeneous conversion of CO₂ into cyclic carbonates at ambient pressure catalyzed by ionothermal-derived meso-macroporous hierarchical poly(ionic liquid)s // *Chem. Sci.* 2015. Т. 6, № 12. С. 6916–6924.
32. Bobbink F. D. и др. Synthesis of Cross-linked Ionic Poly(styrenes) and their Application as Catalysts for the Synthesis of Carbonates from CO₂ and Epoxides // *ChemPlusChem.* 2017. Т. 82, № 1. С. 144–151.
33. Xie Y. и др. Sponge-like quaternary ammonium-based poly(ionic liquid)s for high CO₂ capture and efficient cycloaddition under mild conditions // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Т. 5, № 48. С. 25594–25600.
34. Bobbink F. D. и др. Functionalized Ionic (Poly)Styrenes and their Application as Catalysts in the Cycloaddition of CO₂ to Epoxides // *Helvetica Chimica Acta.* 2016. Т. 99, № 11. С. 821–829.
35. Gao C. и др. A hierarchical meso-macroporous poly(ionic liquid) monolith derived from a single soft template // *Chem. Commun.* 2015. Т. 51, № 24. С. 4969–4972.
36. Wang X. и др. Heterogeneous conversion of CO₂ into cyclic carbonates at ambient pressure catalyzed by ionothermal-derived meso-macroporous hierarchical poly(ionic liquid)s // *Chem. Sci.* 2015. Т. 6, № 12. С. 6916–6924.
37. Xie Y. и др. Hypercrosslinked mesoporous poly(ionic liquid)s with high ionic density for efficient CO₂ capture and conversion into cyclic carbonates // *J. Mater. Chem. A.* 2018. Т. 6, № 15. С. 6660–6666.

38. Hui W. и др. Highly efficient cycloaddition of diluted and waste CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by porous ionic copolymers // *Journal of CO₂ Utilization*. 2020. Т. 36. С. 169–176.
39. Qin L. и др. Poly(ionic liquid)s-Supported N-Heterocyclic Carbene Silver Complexes for the Cycloaddition of CO₂ with Epoxides // *Catal Lett*. 2020. Т. 150, № 4. С. 1196–1203.
40. Song H. и др. Design of Novel Poly(ionic liquids) for the Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonates under Mild Conditions without Solvent // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. Т. 7, № 10. С. 9489–9497.
41. He Y. и др. One-Pot Multiple-Step Integration Strategy for Efficient Fixation of CO₂ into Chain Carbonates by Azolide Anions Poly(ionic liquid)s // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021. Т. 9, № 20. С. 7074–7085.
42. Dai W.-L. и др. Cross-linked polymer grafted with functionalized ionic liquid as reusable and efficient catalyst for the cycloaddition of carbon dioxide to epoxides // *Journal of CO₂ Utilization*. 2013. Т. 3–4. С. 7–13.
43. Zhang R. и др. Tuning Functionalized Ionic Liquids for CO₂ Capture // *IJMS*. 2022. Т. 23, № 19. С. 11401.
44. Xu D., Guo J., Yan F. Porous ionic polymers: Design, synthesis, and applications // *Progress in Polymer Science*. 2018. Т. 79. С. 121–143.
45. Xie Y. и др. Poly(ionic liquid)s with high density of nucleophile /electrophile for CO₂ fixation to cyclic carbonates at mild conditions // *Journal of CO₂ Utilization*. 2019. Т. 32. С. 281–289.
46. Cai S. и др. Porous polymers bearing functional quaternary ammonium salts as efficient solid catalysts for the fixation of CO₂ into cyclic carbonates // *Nanoscale Res Lett*. 2016. Т. 11, № 1. С. 321.
47. Guo Z. и др. Tethering Dual Hydroxyls into Mesoporous Poly(ionic liquid)s for Chemical Fixation of CO₂ at Ambient Conditions: A Combined Experimental and Theoretical Study // *ACS Catal*. 2017. Т. 7, № 10. С. 6770–6780.
48. Leng Y. и др. Overcoming the phase separation within high-entropy metal carbide by poly(ionic liquid)s // *Chem. Commun*. 2021. Т. 57, № 30. С. 3676–3679.
49. Wang W. и др. Ionic Liquid/Zn-PPh₃ Integrated Porous Organic Polymers Featuring Multifunctional Sites: Highly Active Heterogeneous Catalyst for Cooperative Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonates // *ACS Catal*. 2016. Т. 6, № 9. С. 6091–6100.

50. Dai W. и др. Reusable and efficient polymer nanoparticles grafted with hydroxyl-functionalized phosphonium-based ionic liquid catalyst for cycloaddition of CO₂ with epoxides // *Applied Catalysis A: General*. 2016. Т. 514. С. 43–50.
51. Dai Z. и др. Combination of binary active sites into heterogeneous porous polymer catalysts for efficient transformation of CO₂ under mild conditions // *Chinese Journal of Catalysis*. 2021. Т. 42, № 4. С. 618–626.
52. Wang X. и др. Hierarchically nanoporous copolymer with built-in carbene-CO₂ adducts as halogen-free heterogeneous organocatalyst towards cycloaddition of carbon dioxide into carbonates // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Т. 403. С. 126460.
53. Li Y. и др. Tris-imidazolium-based porous poly(ionic liquid)s as an efficient catalyst for decarboxylation of cyclic carbonate to epoxide // *RSC Adv*. 2021. Т. 11, № 23. С. 14193–14202.
54. Yi Q. и др. One-step multiple-site integration strategy for CO₂ capture and conversion into cyclic carbonates under atmospheric and cocatalyst/metal/solvent-free conditions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. Т. 283. С. 119620.
55. Mao P. и др. Polymer nanoparticles grafted zinc-containing ionic liquids: A highly efficient and recyclable catalyst for cooperative cycloaddition of CO₂ with epoxides // *Journal of CO₂ Utilization*. 2018. Т. 28. С. 96–106.
56. Liang W. и др. Hydrophobic polyacrylonitrile membrane preparation and its use in membrane contactor for CO₂ absorption // *Journal of Membrane Science*. 2019. Т. 569. С. 157–165.
57. He Y. и др. Insight into the reversible behavior of Lewis–Brønsted basic poly(ionic liquid)s in one-pot two-step chemical fixation of CO₂ to linear carbonates // *Green Chem*. 2021. Т. 23, № 21. С. 8571–8580.
58. Shi T.-Y. и др. Efficient fixation of CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by hydroxyl-functionalized poly(ionic liquids) // *RSC Adv*. 2013. Т. 3, № 11. С. 3726.
59. Gou H. и др. Hydrogen bond donor functionalized poly(ionic liquid)s for efficient synergistic conversion of CO₂ to cyclic carbonates // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2021. Т. 23, № 3. С. 2005–2014.
60. Leng Y., Wang J., Jiang P. Amino-containing cross-linked ionic copolymer-anchored heteropoly acid for solvent-free oxidation of benzyl alcohol with H₂O₂ // *Catalysis Communications*. 2012. Т. 27. С. 101–104.
61. Feng X. и др. Pore structure controllable synthesis of mesoporous poly(ionic liquid)s by copolymerization of alkylvinylimidazolium salts and divinylbenzene // *RSC Adv*. 2014. Т. 4, № 45. С. 23389–23395.

62. Zhang Y. и др. Facile synthesis of crystalline viologen-based porous ionic polymers with hydrogen-bonded water for efficient catalytic CO₂ fixation under ambient conditions // RSC Adv. 2020. Т. 10, № 6. С. 3606–3614.
63. Jayakumar S. и др. Cationic Zn–Porphyrin Polymer Coated onto CNTs as a Cooperative Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Т. 10, № 3. С. 2546–2555.
64. Zhang Y. и др. Robust Cationic Calix[4]arene Polymer as an Efficient Catalyst for Cycloaddition of Epoxides with CO₂ // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Т. 59, № 15. С. 7247–7254.
65. Calabrese C. и др. Efficient Conversion of Carbon Dioxide by Imidazolium-Based Cross-Linked Nanostructures Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Building Blocks // ChemPlusChem. 2019. Т. 84, № 10. С. 1536–1543.
66. Zhang Y. и др. Two-in-one: construction of hydroxyl and imidazolium-bifunctionalized ionic networks in one-pot toward synergistic catalytic CO₂ fixation // Chem. Commun. 2020. Т. 56, № 22. С. 3309–3312.
67. Wang Y. и др. Imidazolium-based polymeric ionic liquids for heterogeneous catalytic conversion of CO₂ into cyclic carbonates // Microporous and Mesoporous Materials. 2020. Т. 292. С. 109751.
68. Zhong W. и др. Polyimidazolium Salts: Robust Catalysts for the Cycloaddition of Carbon Dioxide into Carbonates in Solvent-Free Conditions // ChemSusChem. 2017. Т. 10, № 13. С. 2728–2735.
69. Zhang Y. и др. Facile syntheses of ionic polymers for efficient catalytic conversion of CO₂ to cyclic carbonates // Journal of CO₂ Utilization. 2020. Т. 42. С. 101301.
70. Zhang Y. и др. Facile synthesis of crystalline viologen-based porous ionic polymers with hydrogen-bonded water for efficient catalytic CO₂ fixation under ambient conditions // RSC Adv. 2020. Т. 10, № 6. С. 3606–3614.
71. Zhong W. и др. Polyimidazolium Salts: Robust Catalysts for the Cycloaddition of Carbon Dioxide into Carbonates in Solvent-Free Conditions // ChemSusChem. 2017. Т. 10, № 13. С. 2728–2735.
72. Wang Y. и др. Imidazolium-based polymeric ionic liquids for heterogeneous catalytic conversion of CO₂ into cyclic carbonates // Microporous and Mesoporous Materials. 2020. Т. 292. С. 109751.
73. Zhang Y. и др. Robust Cationic Calix[4]arene Polymer as an Efficient Catalyst for Cycloaddition of Epoxides with CO₂ // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Т. 59, № 15. С. 7247–7254.

74. Yu X. и др. One-pot synthesis of an ionic porous organic framework for metal-free catalytic CO₂ fixation under ambient conditions // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Т. 350. С. 867–871.
75. Zhang Y. и др. Two-in-one: construction of hydroxyl and imidazolium-bifunctionalized ionic networks in one-pot toward synergistic catalytic CO₂ fixation // *Chem. Commun.* 2020. Т. 56, № 22. С. 3309–3312.
76. Li J. и др. Porous Metallosalen Hypercrosslinked Ionic Polymers for Cooperative CO₂ Cycloaddition Conversion // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Т. 59, № 2. С. 676–684.
77. Li J. и др. Cobalt–Salen-Based Porous Ionic Polymer: The Role of Valence on Cooperative Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonate // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. Т. 12, № 1. С. 609–618.
78. Zhang W. и др. Imidazolium-Functionalized Ionic Hypercrosslinked Porous Polymers for Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates from Simulated Flue Gas // *ChemSusChem*. 2020. Т. 13, № 2. С. 341–350.
79. Song H. и др. Conferring Poly(ionic liquid)s with High Surface Areas for Enhanced Catalytic Activity // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021. Т. 9, № 5. С. 2115–2128.
80. Zhang W. и др. Imidazolium-Functionalized Ionic Hypercrosslinked Porous Polymers for Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates from Simulated Flue Gas // *ChemSusChem*. 2020. Т. 13, № 2. С. 341–350.
81. Li J. и др. Porous Metallosalen Hypercrosslinked Ionic Polymers for Cooperative CO₂ Cycloaddition Conversion // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Т. 59, № 2. С. 676–684.
82. Wang J. и др. Imidazolium salt-modified porous hypercrosslinked polymers for synergistic CO₂ capture and conversion // *Chem. Commun.* 2015. Т. 51, № 60. С. 12076–12079.
83. Sang Y., Huang J. Benzimidazole-based hyper-cross-linked poly(ionic liquid)s for efficient CO₂ capture and conversion // *Chemical Engineering Journal*. 2020. Т. 385. С. 123973.
84. Wang J. и др. Imidazolium salt-modified porous hypercrosslinked polymers for synergistic CO₂ capture and conversion // *Chem. Commun.* 2015. Т. 51, № 60. С. 12076–12079.
85. Li J. и др. Imidazolinium based porous hypercrosslinked ionic polymers for efficient CO₂ capture and fixation with epoxides // *Green Chem.* 2017. Т. 19, № 11. С. 2675–2686.
86. Zhang W. и др. Imidazolium-Functionalized Ionic Hypercrosslinked Porous Polymers for Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates from Simulated Flue Gas // *ChemSusChem*. 2020. Т. 13, № 2. С. 341–350.
87. Chen J. и др. Hierarchical mesoporous organic polymer with an intercalated metal complex for the efficient synthesis of cyclic carbonates from flue gas // *Green Chem.* 2016. Т. 18, № 24. С. 6493–6500.

88. Dai Z. и др. A Hierarchical Bipyridine-Constructed Framework for Highly Efficient Carbon Dioxide Capture and Catalytic Conversion // *ChemSusChem*. 2017. Т. 10, № 6. С. 1186–1192.
89. Qu R. и др. Solvent-Free cycloaddition of carbon dioxide and epichlorohydrin catalyzed by surface-attached imidazolium-type poly(ionic liquid) monolayers // *Journal of CO2 Utilization*. 2020. Т. 38. С. 168–176.
90. Jayakumar S. и др. Cocatalyst-Free Hybrid Ionic Liquid (IL)-Based Porous Materials for Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates through a Cooperative Activation Pathway // *Chemistry An Asian Journal*. 2017. Т. 12, № 5. С. 577–585.
91. Watile R. A. и др. Efficient synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using polymer anchored diol functionalized ionic liquids as a highly active heterogeneous catalyst // *Catal. Sci. Technol.* 2012. Т. 2, № 5. С. 1051.
92. Kim D. и др. Polymer-Supported Zn-Containing Imidazolium Salt Ionic Liquids as Sustainable Catalysts for the Cycloaddition of CO₂: A Kinetic Study and Response Surface Methodology // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. Т. 6, № 11. С. 14743–14750.
93. Wang X. и др. Poly(4-vinylphenol)/tetra- *n* -butylammonium iodide: Efficient organocatalytic system for synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides // *J of Applied Polymer Sci.* 2017. Т. 134, № 33. С. 45189.
94. Taheri M., Ghiaci M., Shchukarev A. Cross-linked chitosan with a dicationic ionic liquid as a recyclable biopolymer-supported catalyst for cycloaddition of carbon dioxide with epoxides into cyclic carbonates // *New J. Chem.* 2018. Т. 42, № 1. С. 587–597.
95. Besse V. и др. A Chitosan Derivative Containing Both Carboxylic Acid and Quaternary Ammonium Moieties for the Synthesis of Cyclic Carbonates // *ChemSusChem*. 2016. Т. 9, № 16. С. 2167–2173.
96. Rodrigues D. M. и др. Harnessing CO₂ into Carbonates Using Heterogeneous Waste Derivative Cellulose-Based Poly(ionic liquids) as Catalysts // *Catal Lett.* 2019. Т. 149, № 3. С. 733–743.
97. Choi H.-J., Selvaraj M., Park D.-W. Catalytic performance of immobilized ionic liquid onto PEG for the cycloaddition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether // *Chemical Engineering Science*. 2013. Т. 100. С. 242–248.
98. Zhang W. и др. Highly tunable periodic imidazole-based mesoporous polymers as cooperative catalysts for efficient carbon dioxide fixation // *Catal. Sci. Technol.* 2019. Т. 9, № 4. С. 1030–1038.
99. Rojas M. F. и др. Poly(ionic liquid)s as efficient catalyst in transformation of CO₂ to cyclic carbonate // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014. Т. 392. С. 83–88.

100. Chen X. и др. Polystyrene-bound diethanolamine based ionic liquids for chemical fixation of CO₂ // *Tetrahedron Letters*. 2012. Т. 53, № 22. С. 2684–2688.
101. Saptal V. B., Bhanage B. M. Bifunctional Ionic Liquids for the Multitask Fixation of Carbon Dioxide into Valuable Chemicals // *ChemCatChem*. 2016. Т. 8, № 1. С. 244–250.
102. Dai W. и др. Commercial Polymer Microsphere Grafted TBD-Based Ionic Liquids as Efficient and Low-Cost Catalyst for the Cycloaddition of CO₂ with Epoxides // *Catal Lett*. 2019. Т. 149, № 3. С. 699–712.
103. Liu Y. и др. Corrigendum to “Modified polyether glycols supported ionic liquids for CO₂ adsorption and chemical fixation” [*Mol. Catal.* 492 (2020) 111008-111016] // *Molecular Catalysis*. 2020. Т. 493. С. 111068.
104. Grollier K. и др. A Thermomorphic Polyethylene-Supported Imidazolium Salt for the Fixation of CO₂ into Cyclic Carbonates // *Adv Synth Catal*. 2020. Т. 362, № 8. С. 1696–1705.
105. Dai W.-L. и др. High-Efficiency Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂ over Hydroxyl Ionic Liquid Catalyst Grafted onto Cross-Linked Polymer // *Catal Lett*. 2010. Т. 137, № 1–2. С. 74–80.
106. Zhang W. и др. A highly ordered mesoporous polymer supported imidazolium-based ionic liquid: an efficient catalyst for cycloaddition of CO₂ with epoxides to produce cyclic carbonates // *Green Chem*. 2014. Т. 16, № 11. С. 4767–4774.
107. Zhang W. и др. Direct synthesis of ordered imidazolyl-functionalized mesoporous polymers for efficient chemical fixation of CO₂ // *Chem. Commun*. 2015. Т. 51, № 4. С. 682–684.
108. Chen Q. и др. Cellulosic poly(ionic liquid)s: synthesis, characterization and application in the cycloaddition of CO₂ to epoxides // *RSC Adv*. 2015. Т. 5, № 55. С. 44598–44603.
109. Liu Y. и др. Controllable preparation of phosphonium-based polymeric ionic liquids as highly selective nanocatalysts for the chemical conversion of CO₂ with epoxides // *Green Chem*. 2017. Т. 19, № 9. С. 2184–2193.
110. Chen Y. и др. Click-Based Porous Ionic Polymers with Intercalated High-Density Metalloporphyrin for Sustainable CO₂ Transformation // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2020. Т. 59, № 46. С. 20269–20277.
111. Lei Y. и др. Phosphonium-Based Porous Ionic Polymer with Hydroxyl Groups: A Bifunctional and Robust Catalyst for Cycloaddition of CO₂ into Cyclic Carbonates // *Polymers*. 2020. Т. 12, № 3. С. 596.
112. Jacobson M. Z. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security // *Energy Environ. Sci*. 2009. Т. 2, № 2. С. 148–173.

113. Kenarsari S. D. и др. Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture // RSC Adv. 2013. Т. 3, № 45. С. 22739.
114. Zulfiqar S., Sarwar M. I., Mecerreyes D. Polymeric ionic liquids for CO₂ capture and separation: potential, progress and challenges // Polym. Chem. 2015. Т. 6, № 36. С. 6435–6451.
115. Jana A., Modi A. Recent progress on functional polymeric membranes for CO₂ separation from flue gases: A review // Carbon Capture Science & Technology. 2024. Т. 11. С. 100204.
116. Ioannidi A. и др. Synthesis and properties of Polymeric ionic liquids (PILs) bearing hydrophilic PEO groups: Evaluation of gas and water vapor separation performance // Separation and Purification Technology. 2022. Т. 280. С. 119790.
117. Zhang X. и др. Carbon capture with ionic liquids: overview and progress // Energy Environ. Sci. 2012. Т. 5, № 5. С. 6668.
118. Hu Y.-F. и др. The molecular characteristics dominating the solubility of gases in ionic liquids // Chem. Soc. Rev. 2011. Т. 40, № 7. С. 3802.
119. Yuan J., Mecerreyes D., Antonietti M. Poly(ionic liquid)s: An update // Progress in Polymer Science. 2013. Т. 38, № 7. С. 1009–1036.
120. Puthiaraj P. и др. CO₂ adsorption and conversion into cyclic carbonates over a porous ZnBr₂-grafted N-heterocyclic carbene-based aromatic polymer // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. Т. 251. С. 195–205.
121. Gu J. и др. Microporous triazine-based ionic hyper-crosslinked polymers for efficient and selective separation of H₂S/CH₄/N₂ // Separation and Purification Technology. 2022. Т. 285. С. 120377.
122. Ghafari M., Atkinson J. D. Tailoring the pore size distribution of self-cross-linked 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl polymers using reactive and non-reactive co-solvents // Polymer. 2018. Т. 143. С. 331–335.
123. Liu C. и др. One-pot synthesis of pyridine-based ionic hyper-cross-linked polymers with hierarchical pores for efficient CO₂ capture and catalytic conversion // Chemical Engineering Journal. 2022. Т. 427. С. 131633.
124. Barreto M. K., Oliveira C. T. A., Henry-Silva G. G. Greenhouse gas emission flux (CO₂, CH₄, N₂O) from marine shrimp (*Litopenaeus vannamei*) monoculture cultures in the Brazilian semi-arid region // Aquaculture. 2024. Т. 582. С. 740536.
125. Ye R.-P. и др. CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis // Nat Commun. 2019. Т. 10, № 1. С. 5698.

126. Kim C. и др. Review of carbon dioxide utilization technologies and their potential for industrial application // *Journal of CO₂ Utilization*. 2022. Т. 65. С. 102239.
127. Zhang Y. и др. Melem based mesoporous metal-free catalyst for cycloaddition of CO₂ to cyclic carbonate // *Journal of CO₂ Utilization*. 2022. Т. 64. С. 102173.
128. Sang Y., Huang J. Benzimidazole-based hyper-cross-linked poly(ionic liquid)s for efficient CO₂ capture and conversion // *Chemical Engineering Journal*. 2020. Т. 385. С. 123973.
129. Yan S. и др. Recent research progress of metal-organic frameworks (MOFs) based catalysts for CO₂ cycloaddition reaction // *Molecular Catalysis*. 2023. Т. 550. С. 113608.
130. Guo L., Lamb K. J., North M. Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates // *Green Chem.* 2021. Т. 23, № 1. С. 77–118.
131. Valluri S., Claremboux V., Kawatra S. Opportunities and challenges in CO₂ utilization // *Journal of Environmental Sciences*. 2022. Т. 113. С. 322–344.
132. Liu Y. и др. Imidazolium-based deep eutectic solvents as multifunctional catalysts for multisite synergistic activation of epoxides and ambient synthesis of cyclic carbonates // *Journal of CO₂ Utilization*. 2021. Т. 53. С. 101717.
133. Wang K. и др. Heterogeneous catalytic conversion of carbon dioxide and epoxides to cyclic carbonates // *Surfaces and Interfaces*. 2024. Т. 45. С. 103845.
134. Wang Q. и др. N-doping of β -ketoenamine based covalent organic frameworks for catalytic conversion of CO₂ to cyclic carbonate and Knoevenagel condensation // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2024. Т. 364. С. 112872.
135. Cabral B. N. и др. Facile synthesis of InIII-salen complexes from indium metal and their use as catalysts for the chemical fixation of carbon dioxide in mild conditions // *Inorganic Chemistry Communications*. 2023. Т. 156. С. 111315.
136. Zhao T. и др. One-pot synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO₂ catalyzed by silica-supported imidazolium hydrogen carbonate ionic liquids // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2023. Т. 356. С. 112576.
137. Cai H. и др. N-doped porous polymer with protonated ionic liquid sites for efficient conversion of CO₂ to cyclic carbonates // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2023. Т. 350. С. 112447.
138. Podrojková N. и др. On the role of multifunctional ionic liquids for the oxidative carboxylation of olefins with carbon dioxide // *Catalysis Today*. 2023. Т. 418. С. 114128.
139. Zhou X., Weber J., Yuan J. Poly(ionic liquid)s: Platform for CO₂ capture and catalysis // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2019. Т. 16. С. 39–46.

140. Song Q.-W., Zhou Z.-H., He L.-N. Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide // *Green Chem.* 2017. T. 19, № 16. С. 3707–3728.
141. Jia D. и др. Efficient CO₂ enrichment and fixation by engineering micropores of multifunctional hypercrosslinked ionic polymers // *Chemical Engineering Journal.* 2020. Т. 390. С. 124652.
142. Wang J. и др. Imidazolium salt-modified porous hypercrosslinked polymers for synergistic CO₂ capture and conversion // *Chem. Commun.* 2015. Т. 51, № 60. С. 12076–12079.
143. Golovacheva A. A. и др. Multisite-Active Site Ionic Monomers for Catalytic CO₂ Conversion: Synthesis and Comprehensive Characterization of Basic Units for Further Rational Design of Functional Materials // *Arab J Sci Eng.* 2025.
144. Chen X. и др. Progress of CO₂ fixation using cycloaddition reaction // *Environmental Functional Materials.* 2024. С. S2773058124000310.
145. Dai W. и др. Novel isothiuronium ionic liquid as efficient catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides // *Journal of CO₂ Utilization.* 2017. Т. 17. С. 256–262.
146. Bobbink F. D. и др. Intricacies of Cation–Anion Combinations in Imidazolium Salt-Catalyzed Cycloaddition of CO₂ Into Epoxides // *ACS Catal.* 2018. Т. 8, № 3. С. 2589–2594.
147. Yue S., Wang P., Hao X. Synthesis of cyclic carbonate from CO₂ and epoxide using bifunctional imidazolium ionic liquid under mild conditions // *Fuel.* 2019. Т. 251. С. 233–241.
148. Mujmule R. B., Kim H. Efficient imidazolium ionic liquid as a tri-functional robust catalyst for chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates // *Journal of Environmental Management.* 2022. Т. 314. С. 115045.
149. Wang S. и др. Synthesis cyclic carbonates with BmimCl-based ternary deep eutectic solvents system // *Journal of CO₂ Utilization.* 2020. Т. 40. С. 101250.
150. Leu M. K. и др. On the real catalytically active species for CO₂ fixation into cyclic carbonates under near ambient conditions: Dissociation equilibrium of [BMIm][Fe(NO)₂Cl₂] dependant on reaction temperature // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2019. Т. 245. С. 240–250.
151. Li P.-Z. и др. A Triazole-Containing Metal–Organic Framework as a Highly Effective and Substrate Size-Dependent Catalyst for CO₂ Conversion // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Т. 138, № 7. С. 2142–2145.
152. Armarego W. L. F. Purification of laboratory chemicals. – Butterworth-Heinemann, 2017.

153. Cai M. и др. Two Ln-MOFs containing abundant Lewis acid sites as the efficient and heterogeneous catalyst to activate epoxides for cycloaddition of CO₂ // *Journal of Molecular Structure*. 2024. Т. 1299. С. 137314.
154. Ge Y., Cheng G., Ke H. Triethanolamine borate as bifunctional Lewis pair catalyst for the cycloaddition of CO₂ with epoxides // *Journal of CO₂ Utilization*. 2022. Т. 57. С. 101873.
155. Alves M. и др. Organocatalytic promoted coupling of carbon dioxide with epoxides: a rational investigation of the cocatalytic activity of various hydrogen bond donors // *Catal. Sci. Technol.* 2015. Т. 5, № 9. С. 4636–4643.
156. Liu M. и др. Squaramide functionalized ionic liquids with well-designed structures: Highly-active and recyclable catalyst platform for promoting cycloaddition of CO₂ to epoxides // *Journal of CO₂ Utilization*. 2020. Т. 37. С. 39–44.
157. Cha S. и др. Structures of ionic liquid–water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Т. 16, № 20. С. 9591–9601.
158. Grondin J. и др. Revisited vibrational assignments of imidazolium-based ionic liquids // *J Raman Spectroscopy*. 2011. Т. 42, № 4. С. 733–743.
159. Shukla M., Srivastava N., Saha S. Theoretical and spectroscopic studies of 1-butyl-3-methylimidazolium iodide room temperature ionic liquid: Its differences with chloride and bromide derivatives // *Journal of Molecular Structure*. 2010. Т. 975, № 1–3. С. 349–356.
160. Zhao W. и др. One-Pot synthesis and interfacial activity of imidazolium ionic liquid surfactants with double-chain hydrophobic // *Journal of Molecular Liquids*. 2024. Т. 401. С. 124586.
161. Guo Z. и др. Hydroxyl-Exchanged Nanoporous Ionic Copolymer toward Low-Temperature Cycloaddition of Atmospheric Carbon Dioxide into Carbonates // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. American Chemical Society, 2016. Т. 8, № 20. С. 12812–12821.
162. Chen Y. и др. Thermal decomposition and volatility of ionic liquids: Factors, evaluation and strategies // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Т. 366. С. 120336.
163. Voronov V. K., Ushakov I. A., Dambinova A. S. Peculiarities of molecular structure of 1-vinylimidazole: High resolution NMR study // *Journal of Molecular Structure*. 2013. Т. 1048. С. 210–213.
164. Sun Y. и др. Facile Approach to Graft Ionic Liquid into MOF for Improving the Efficiency of CO₂ Chemical Fixation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. Т. 10, № 32. С. 27124–27130.
165. Guo Z. и др. Hydroxyl-Exchanged Nanoporous Ionic Copolymer toward Low-Temperature Cycloaddition of Atmospheric Carbon Dioxide into Carbonates // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Т. 8, № 20. С. 12812–12821.

166. Maton C., De Vos N., Stevens C. V. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Т. 42, № 13. С. 5963.
167. Saadatkah N. и др. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA // *Can J Chem Eng.* 2020. Т. 98, № 1. С. 34–43.
168. Bevis J. et al. Principles and applications of thermal analysis. – Wiley Online Library, 2008. – С. 88-97.
169. Kovacs A., Varga Z. Halogen acceptors in hydrogen bonding // *Coordination Chemistry Reviews.* 2006. Т. 250, № 5–6. С. 710–727.
170. Efimova A., Pfützner L., Schmidt P. Thermal stability and decomposition mechanism of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides // *Thermochimica Acta.* 2015. Т. 604. С. 129–136.
171. Zeng S. и др. Ionic-Liquid-Based CO₂ Capture Systems: Structure, Interaction and Process // *Chem. Rev.* 2017. Т. 117, № 14. С. 9625–9673.
172. Diabate P. D. и др. Synthesis and characterization of amide-Functionalized analogues of glycine-betaine based ionic liquids and an exemplified use for the separation of copper(II) and cobalt(II) // *Separation Science and Technology.* 2023. Т. 58, № 9. С. 1689–1702.
173. Kawai R. и др. Physicochemical and solution properties of quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic gemini ionic liquids with spacers containing oxygen or nitrogen // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2020. Т. 603. С. 125218.
174. Dai Z. и др. Melting points of ionic liquids: Review and evaluation // *Green Energy & Environment.* 2024. Т. 9, № 12. С. 1802–1811.
175. Mohamed M. H., Wilson L. D. Porous Copolymer Resins: Tuning Pore Structure and Surface Area with Non Reactive Porogens // *Nanomaterials.* 2012. Т. 2, № 2. С. 163–186.
176. Zhang L., Yang H., Zhang H. Hyper-crosslinked dicationic ionic liquid porous polymers for nitrophenol adsorption // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2022. Т. 342. С. 112118.
177. Kang W. и др. Ionic Liquid-Modified Porous Organic Polymers as Efficient Metallocene Catalyst Supports // *Catalysts.* 2022. Т. 12, № 3. С. 270.
178. Chen K. и др. Synthesis of Three-Dimensional Porous Porphyrin Poly(ionic liquid)s via the Menshutkin Reaction: Designing Metal-Free and Metal-Based Catalysts for Efficient Conversion of CO₂ into Cyclic Carbonates // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2025. Т. 64, № 2. С. 939–947.
179. Mujmule R. B., Kim H. Efficient imidazolium ionic liquid as a tri-functional robust catalyst for chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates // *Journal of Environmental Management.* 2022. Т. 314. С. 115045.

180. Thommes, M., et al. «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution», *Pure & Appl. Chem.*, 2015, Vol. 87, No. 9-10, pp. 1051-1069.
181. Thommes M. и др. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2015. Т. 87, № 9–10. С. 1051–1069.
182. Chang S.-S. и др. Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees // *Journal of Experimental Botany*. 2009. Т. 60, № 11. С. 3023–3030.
183. Han W. и др. Experimental analysis of the pore structure and fractal characteristics of different metamorphic coal based on mercury intrusion-nitrogen adsorption porosimetry // *Powder Technology*. 2020. Т. 362. С. 386–398.
184. Wang M. и др. Method Selection for Analyzing the Mesopore Structure of Shale—Using a Combination of Multifractal Theory and Low-Pressure Gas Adsorption // *Energies*. 2023. Т. 16, № 5. С. 2464.
185. Van Soest H. L. и др. Early action on Paris Agreement allows for more time to change energy systems // *Climatic Change*. 2017. Т. 144, № 2. С. 165–179.
186. Bardestani R., Patience G. S., Kaliaguine S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT // *Can J Chem Eng*. 2019. Т. 97, № 11. С. 2781–2791.
187. Li L. и др. Spatial control of palladium nanoparticles in flexible click-based porous organic polymers for hydrogenation of olefins and nitrobenzene // *Nano Res*. 2015. Т. 8, № 3. С. 709–721.
188. Fu S.-Q. и др. Synergy between Ionic Capacity and Intrinsic Porosity in Imidazolium-Based Cationic Organic Polymers and Its Effect on Anionic Dye Adsorption // *Macromolecules*. 2022. Т. 55, № 19. С. 8784–8794.
189. Seiffert S., Sprakel J. Physical chemistry of supramolecular polymer networks // *Chem. Soc. Rev*. 2012. Т. 41, № 2. С. 909–930.
190. Du H. и др. Experimental and theoretical study on dicationic imidazolium derived poly(ionic liquid)s for catalytic cycloaddition of CO₂-epoxide // *Journal of CO2 Utilization*. 2023. Т. 67. С. 102325.
191. Li J. и др. A comparison of experimental methods for describing shale pore features — A case study in the Bohai Bay Basin of eastern China // *International Journal of Coal Geology*. 2015. Т. 152. С. 39–49.

192. Kuila U., Prasad M. Application of nitrogen gas-adsorption technique for characterization of pore structure of mudrocks // *The Leading Edge*. 2013. Т. 32, № 12. С. 1478–1485.
193. Klimakow M. и др. Characterization of mechanochemically synthesized MOFs // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. Т. 154. С. 113–118.
194. Altarawneh S. S. Combustion characteristics and thermal degradation kinetics of microporous triazine-based organic polymers: the role of organic linkers // *Polym. Bull.* 2024. Т. 81, № 17. С. 15791–15821.
195. Rezaeian M., Izadyar M. Theoretical investigation of the thermal decomposition of imidazolium ionic liquids with different halides ions // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Т. 224. С. 460–465.
196. Zhou Y. и др. Amino Acid Anion Paired Mesoporous Poly(ionic liquids) as Metal-/Halogen-Free Heterogeneous Catalysts for Carbon Dioxide Fixation // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. Т. 7, № 10. С. 9387–9398.
197. Jayakumar S. и др. Cocatalyst-Free Hybrid Ionic Liquid (IL)-Based Porous Materials for Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates through a Cooperative Activation Pathway // *Chemistry An Asian Journal*. 2017. Т. 12, № 5. С. 577–585.
198. Huang J., Turner S. R. Hypercrosslinked Polymers: A Review // *Polymer Reviews*. 2018. Т. 58, № 1. С. 1–41.
199. Koler A. и др. Influence of Functional Group Concentration on Hypercrosslinking of Poly(vinylbenzyl chloride) PolyHIPEs: Upgrading Macroporosity with Nanoporosity // *Polymers*. 2021. Т. 13, № 16. С. 2721.
200. Zhang B. и др. Dense Hydrogen-Bonding Network Boosts Ionic Conductive Hydrogels with Extremely High Toughness, Rapid Self-Recovery, and Autonomous Adhesion for Human-Motion Detection // *Research*. 2021. Т. 2021. С. 2021/9761625.
201. Zhang S.-Y. и др. Poly(ionic liquid) composites // *Chem. Soc. Rev.* 2020. Т. 49, № 6. С. 1726–1755.
202. Sing K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // *Pure and applied chemistry*. – 1985. – Т. 57. – №. 4. – С. 603-619.
203. Martín C. F. и др. Hypercrosslinked organic polymer networks as potential adsorbents for pre-combustion CO₂ capture // *J. Mater. Chem.* 2011. Т. 21, № 14. С. 5475.
204. Fan C. и др. Novel approach to the characterization of the pore structure and surface chemistry of porous carbon with Ar, N₂, H₂O and CH₃OH adsorption // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. Т. 209. С. 79–89.

205. Davankov V., Tsyurupa M. Hypercrosslinked Polymers – A Novel Class of Polymeric Materials // *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, 2011. Т. 56. С. 315–358.
206. Liao Q. и др. Rational design of hyper-crosslinked polymers for biomedical applications // *Journal of Polymer Science*. 2024. Т. 62, № 8. С. 1517–1535.
207. Gor G. Yu. и др. Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption // *Carbon*. 2012. Т. 50, № 4. С. 1583–1590.
208. Vyazovkin S. и др. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochimica Acta*. 2011. Т. 520, № 1–2. С. 1–19.
209. Liu M. и др. O-containing hyper-cross-linked polymers and porous carbons for CO₂ capture // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. Т. 264. С. 104–111.
210. Liu F. и др. N-hydroxysuccinimide based deep eutectic catalysts as a promising platform for conversion of CO₂ into cyclic carbonates at ambient temperature // *Journal of CO₂ Utilization*. 2019. Т. 33. С. 419–426.
211. Golovacheva A. A. и др. Optimization of CO₂ Cycloaddition to Epoxides Using Vinylimidazole-Based Ionic Compounds: Influence of Reaction Parameters on Catalytic Performance // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2025. Т. 64, № 24. С. 11695–11707.
212. Golovacheva A. A. и др. Multisite-Active Site Ionic Monomers for Catalytic CO₂ Conversion: Synthesis and Comprehensive Characterization of Basic Units for Further Rational Design of Functional Materials // *Arab J Sci Eng.* 2025.
213. Mishra V., Peter S. C. A comprehensive overview of the catalytic pathway for CO₂ utilization with epoxide to cyclic carbonate // *Chem Catalysis*. 2024. Т. 4, № 1. С. 100796.
214. Bento A. P., Bickelhaupt F. M. Nucleophilicity and Leaving-Group Ability in Frontside and Backside S_N 2 Reactions // *J. Org. Chem.* 2008. Т. 73, № 18. С. 7290–7299.
215. Bobbink F. D. и др. Intricacies of Cation–Anion Combinations in Imidazolium Salt-Catalyzed Cycloaddition of CO₂ Into Epoxides // *ACS Catal.* 2018. Т. 8, № 3. С. 2589–2594.
216. Ju H.-Y. и др. Catalytic performance of quaternary ammonium salts in the reaction of butyl glycidyl ether and carbon dioxide // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008. Т. 14, № 2. С. 157–160.
217. Lee E.-H. и др. Cycloaddition of carbon dioxide to epichlorohydrin using ionic liquid as a catalyst // *Korean J. Chem. Eng.* 2007. Т. 24, № 3. С. 547–550.
218. Hernández E. и др. Dissociation role on the catalytic activity of organic halides in CO₂ conversion to cyclic carbonates: Experimental and computational study // *Journal of CO₂ Utilization*. 2024. Т. 88. С. 102929.

219. Liu M. и др. Insights into hydrogen bond donor promoted fixation of carbon dioxide with epoxides catalyzed by ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Т. 17, № 8. С. 5959–5965.
220. Sanoja-Lopez K. A. и др. A Practical Guide to Heterogeneous Catalysis in Hydrocarbon Transformations // *Chemistry An Asian Journal*. 2025. Т. 20, № 20. С. e00635.
221. Deacy A. C. и др. Insights into the Mechanism of Carbon Dioxide and Propylene Oxide Ring-Opening Copolymerization Using a Co(III)/K(I) Heterodinuclear Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Т. 144, № 39. С. 17929–17938.
222. Wang Y. и др. Poly(ionic liquid) materials tailored by carboxyl groups for the gas phase-conversion of epoxide and CO₂ into cyclic carbonates // *Journal of CO₂ Utilization*. 2022. Т. 60. С. 101976.
223. Song K. S., Fritz P. W., Coskun A. Porous organic polymers for CO₂ capture, separation and conversion // *Chem. Soc. Rev.* 2022. Т. 51, № 23. С. 9831–9852.
224. Sun Q. и др. Porous Ionic Polymers as a Robust and Efficient Platform for Capture and Chemical Fixation of Atmospheric CO₂ // *ChemSusChem*. 2017. Т. 10, № 6. С. 1160–1165.
225. Huang K. и др. Synthesis of Porous Polymeric Catalysts for the Conversion of Carbon Dioxide // *ACS Catal.* 2018. Т. 8, № 10. С. 9079–9102.
226. Pescarmona P. P. Cyclic carbonates synthesised from CO₂: Applications, challenges and recent research trends // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021. Т. 29. С. 100457.
227. Guo L., Lamb K. J., North M. Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates // *Green Chem.* 2021. Т. 23, № 1. С. 77–118.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Характеризация мономеров ионных жидкостей

А1. ИК-спектры мономеров

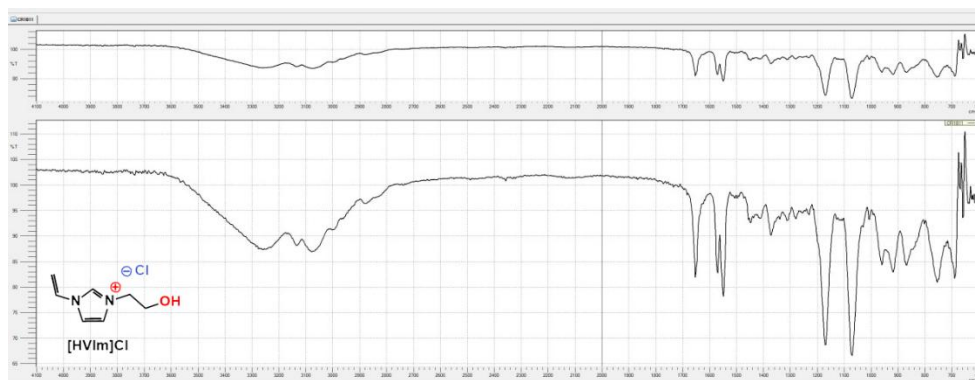


Рис. А1.1. ИК-спектр ионного мономера [HVIm]Cl

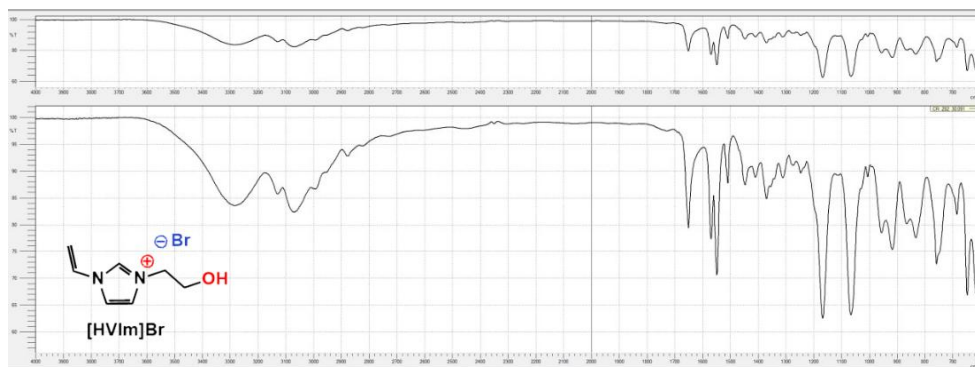


Рис. А1.2. ИК-спектр ионного мономера [HVIm]Br

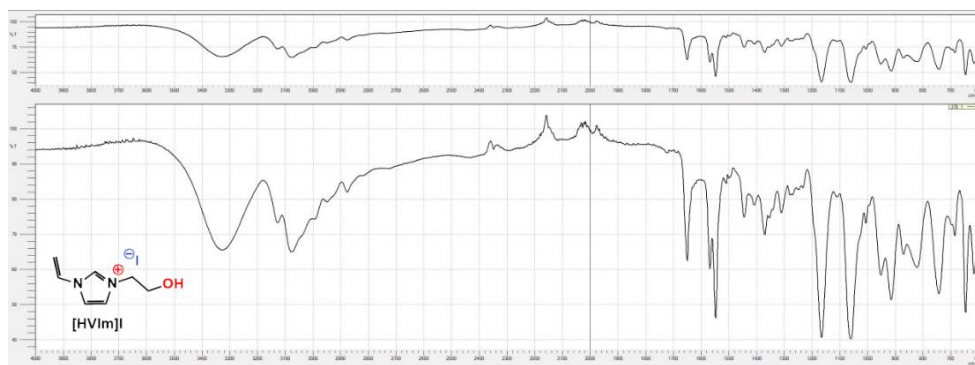


Рис. А1.3. ИК-спектр ионного мономера [HVIm]I

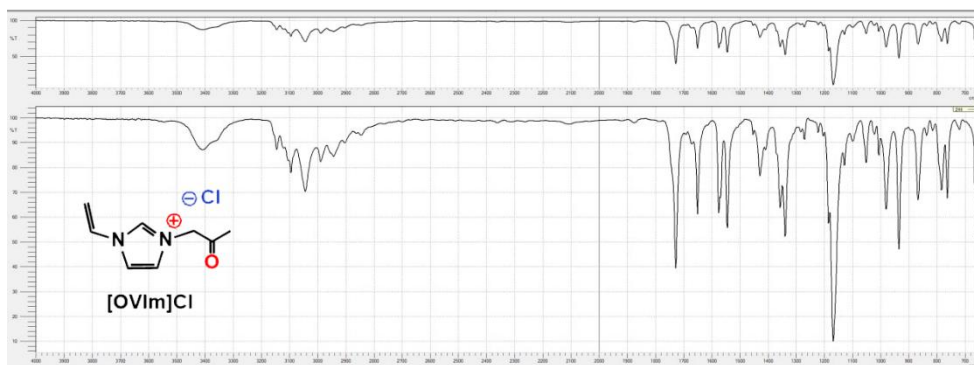


Рис. А1.4. ИК-спектр ионного мономера [OVIm]Cl

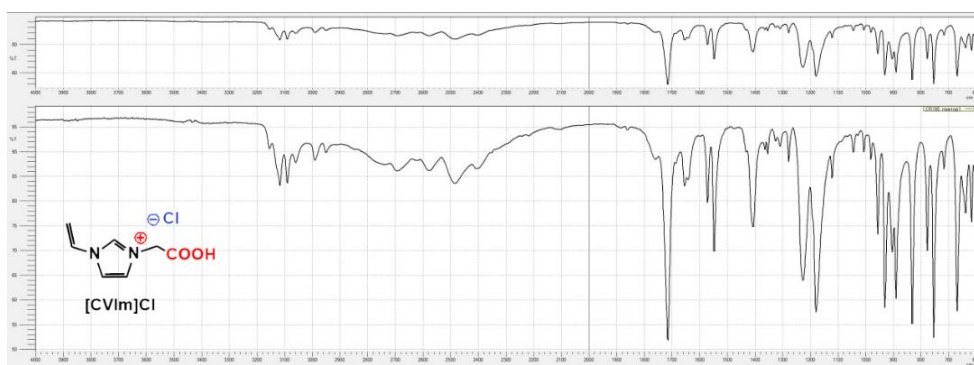


Рис. А1.5. ИК-спектр ионного мономера [CVIm]Cl

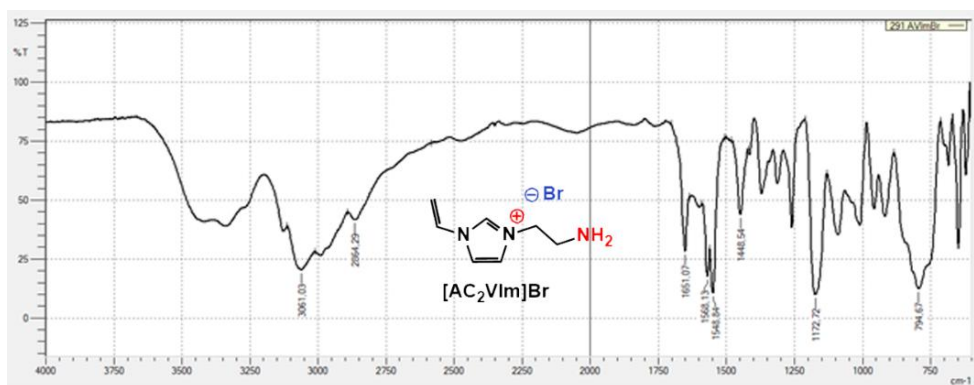


Рис. А1.6. ИК-спектр ионного мономера [AC₂VIm]Br

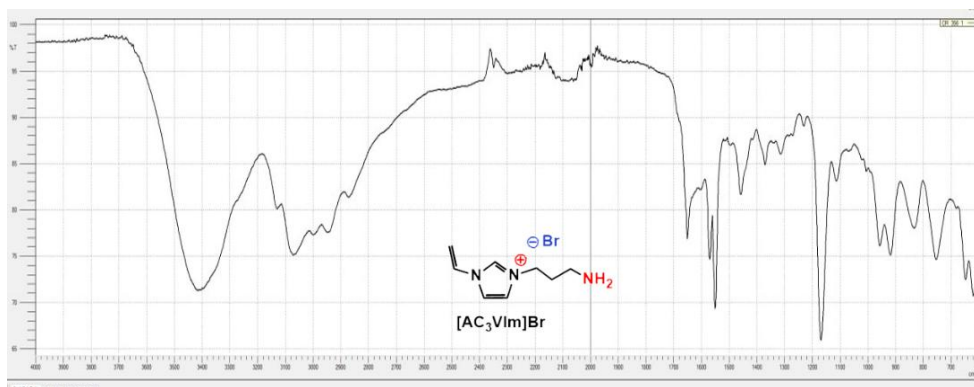


Рис. А1.7. ИК-спектр ионного мономера [AC₃VIm]Br

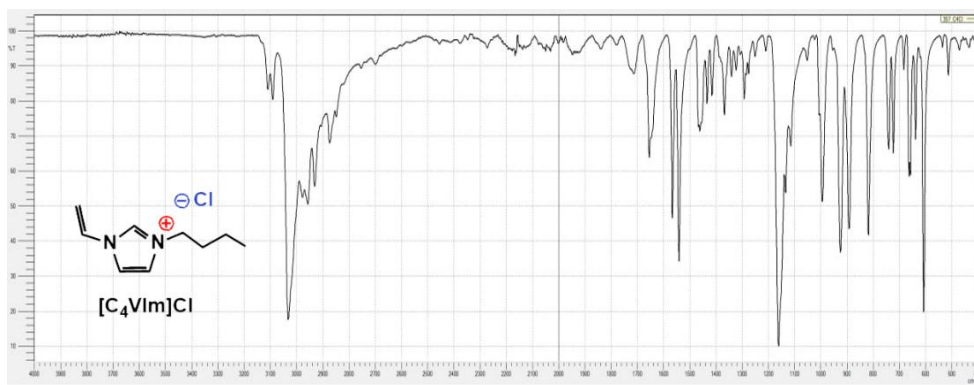


Рис. А1.8. ИК-спектр ионного мономера [C₄VIm]Cl

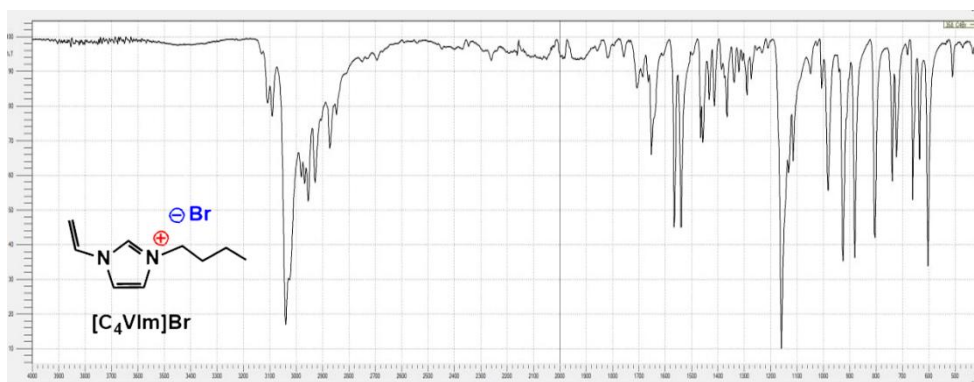


Рис. А1.9. ИК-спектр ионного мономера [C₄VIm]Br

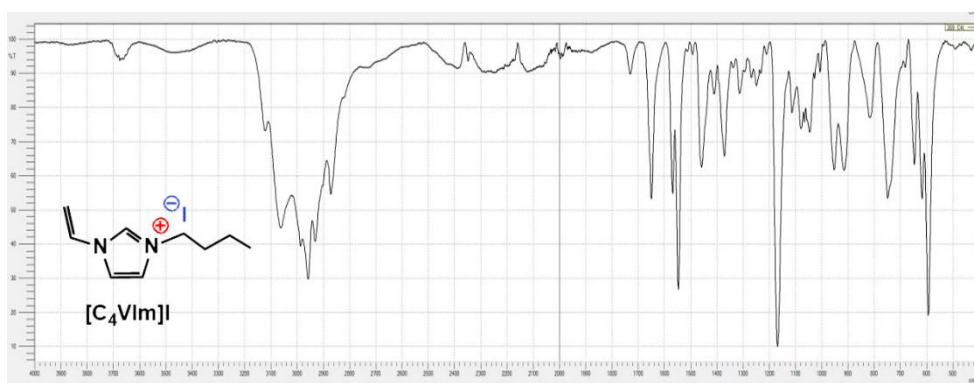


Рис. А1.10. ИК-спектр ионного мономера [C₄VIm]I

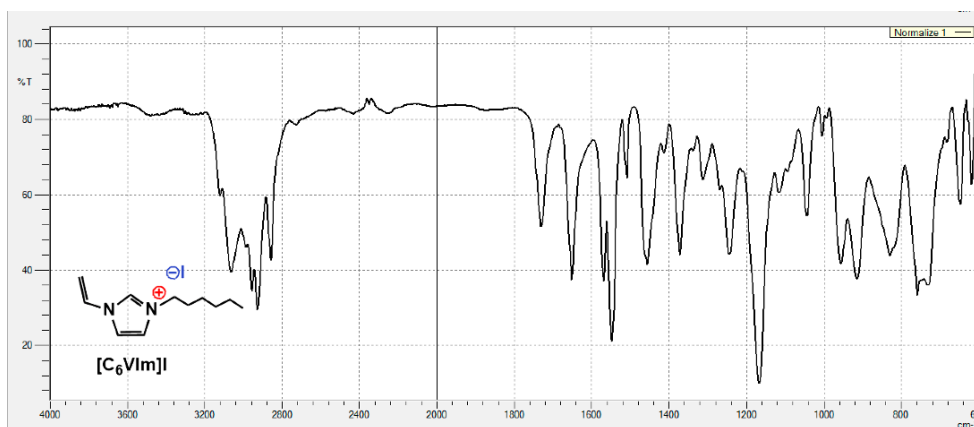


Рис. А1.11. ИК-спектр ионного мономера [C₆VIm]I

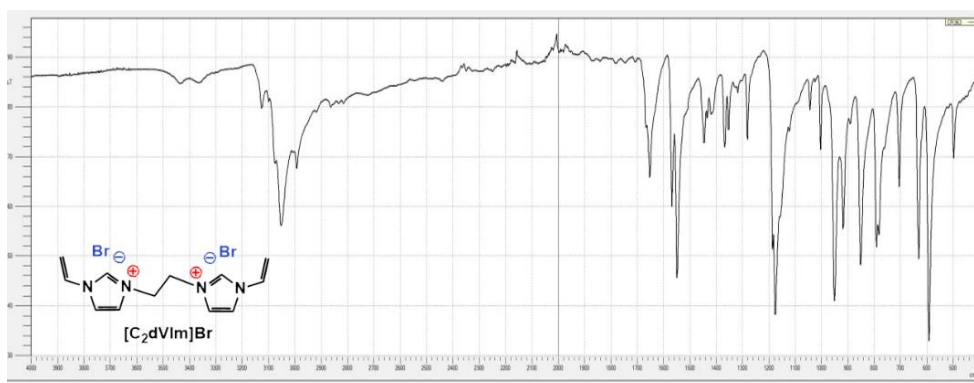


Рис. А1.12. ИК-спектр ионного мономера [C₂dVIm]Br

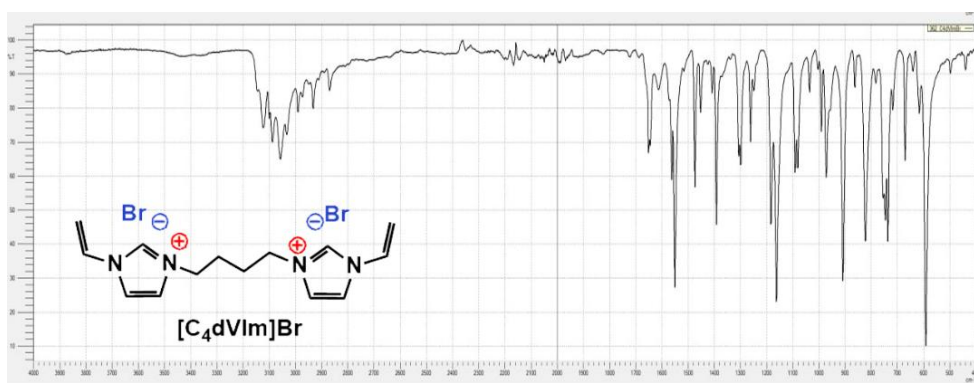


Рис. А1.13. ИК-спектр ионного мономера [C₄dVIm]Br

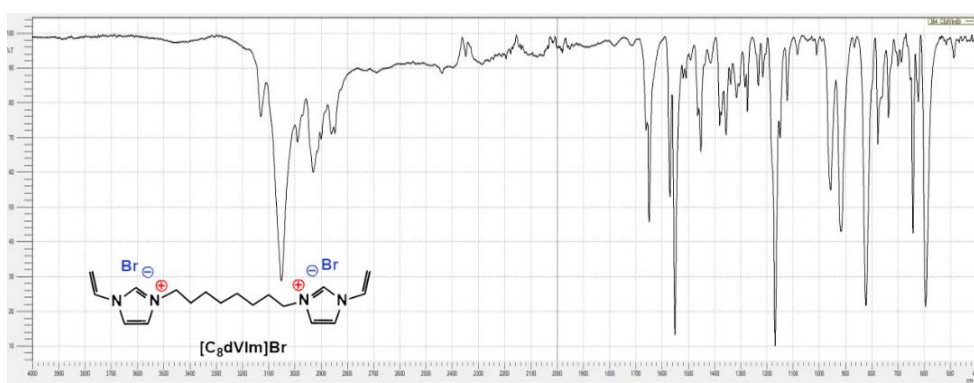


Рис. А1.15. ИК-спектр ионного мономера [C₈dVIm]Br

А2. ¹H и ¹³C ЯМР спектры мономеров

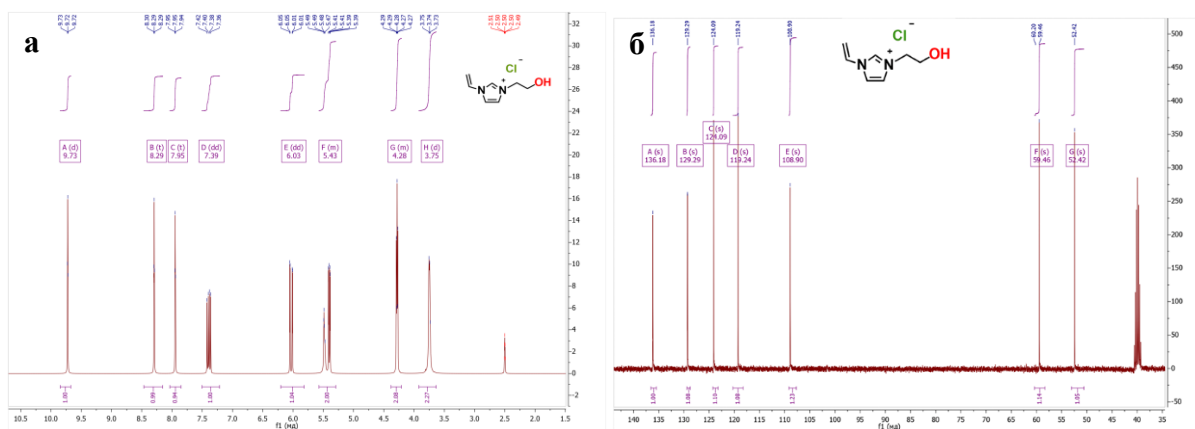


Рис. А2.1. ¹H (а) и ¹³C (б) ЯМР спектры [HVIm]Cl

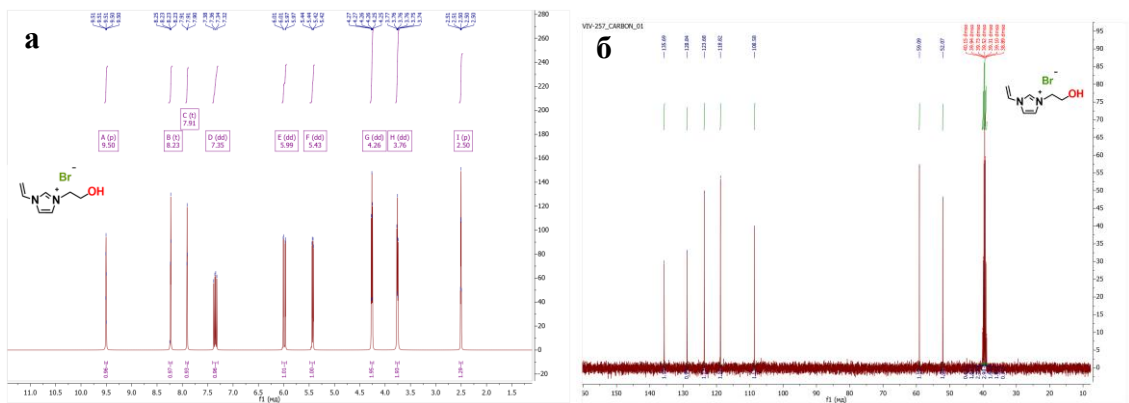


Рис. А2.2. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры [HVIm]Br

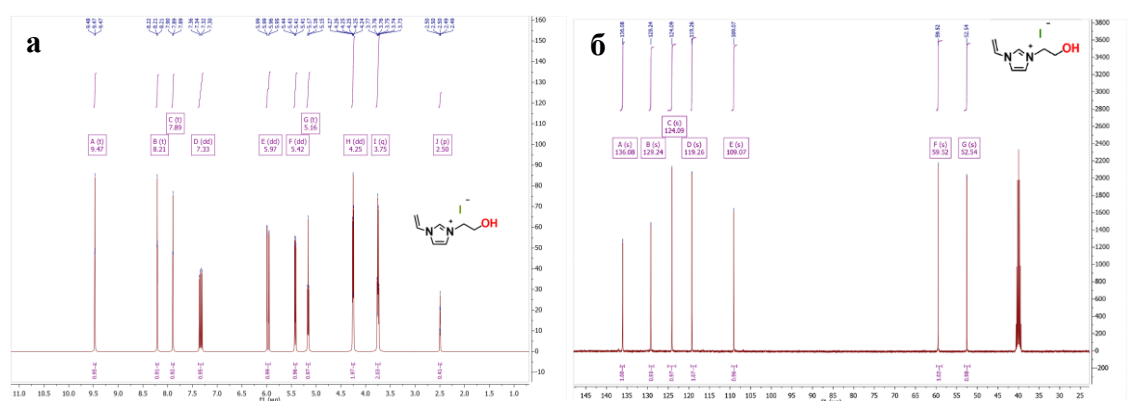


Рис. А2.3. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры [HVIm]I

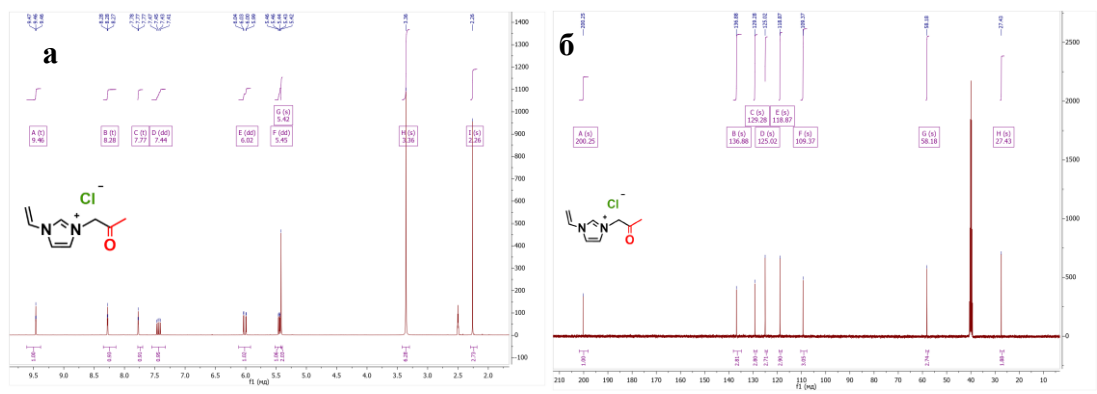


Рис. А2.4. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры [OVIm]Cl

б

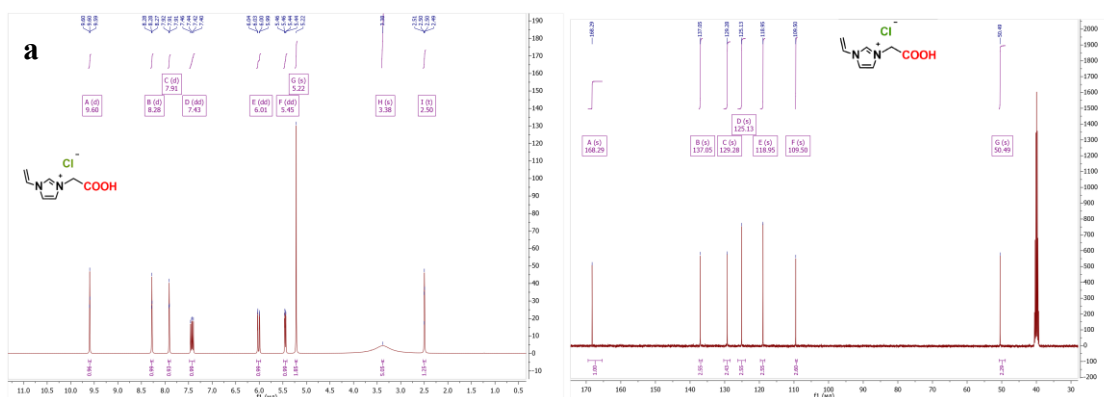


Рис. A2.5. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры [CVIm]Cl

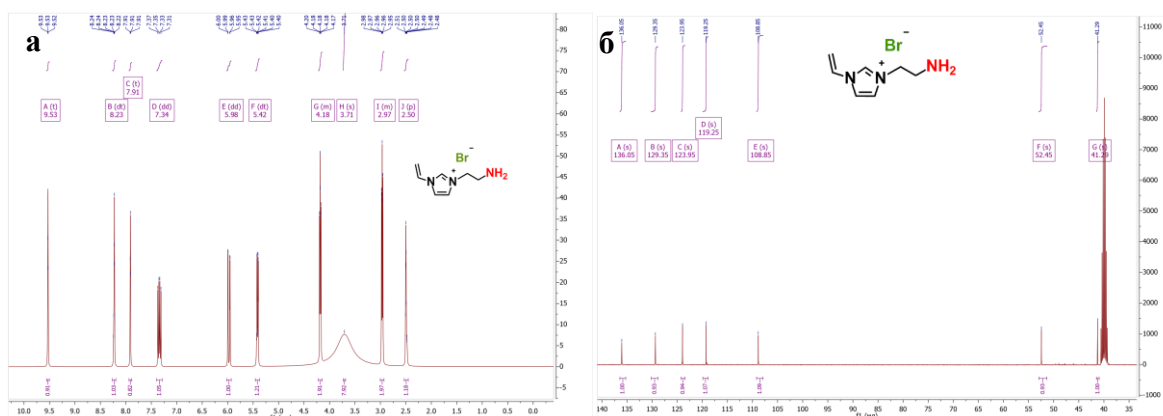


Рис. A2.6. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры [AC₂VIm]Br

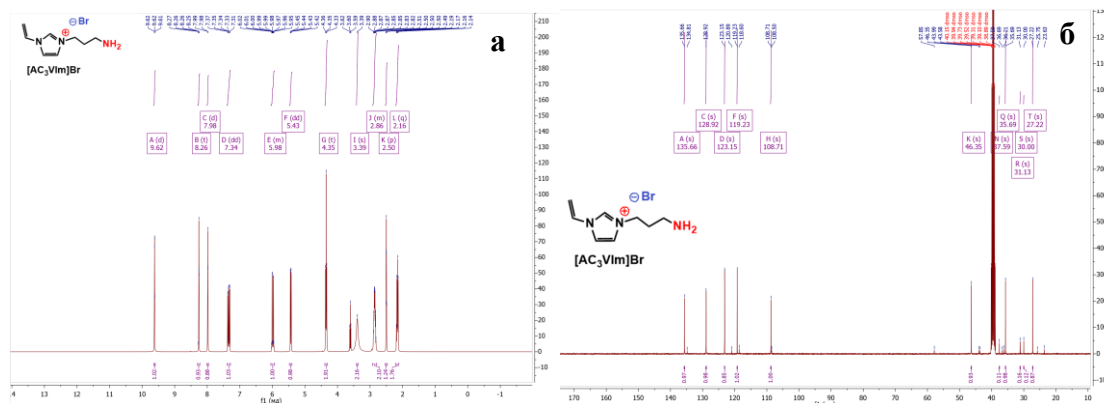


Рис. A2.7. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры [AC₃VIm]Br

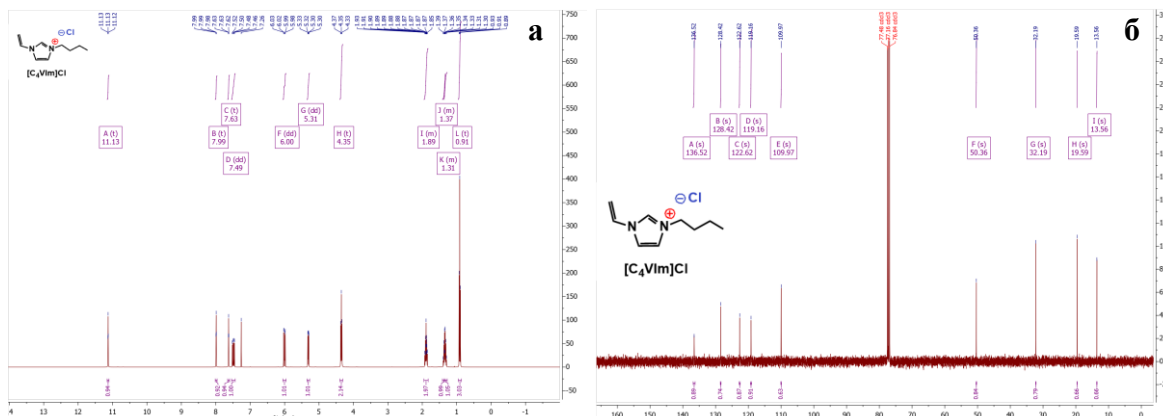


Рис. A2.8. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры [C₄VIm]Cl

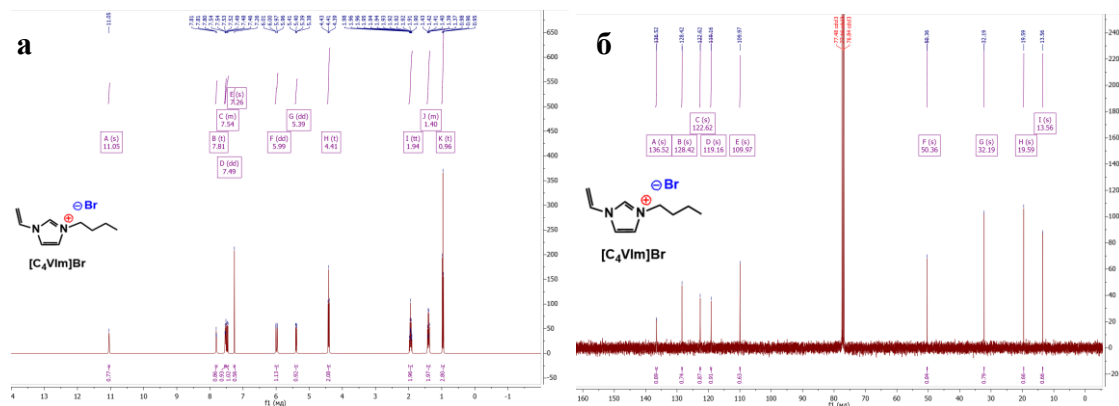


Рис. А2.9. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры $[\text{C}_4\text{Vim}]\text{Br}$

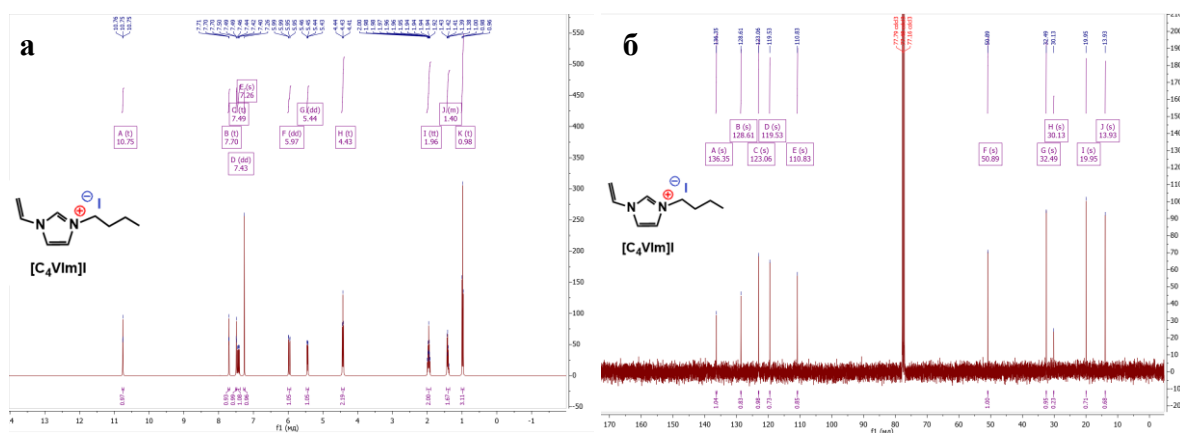


Рис. А2.10. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры $[\text{C}_4\text{Vim}]\text{I}$

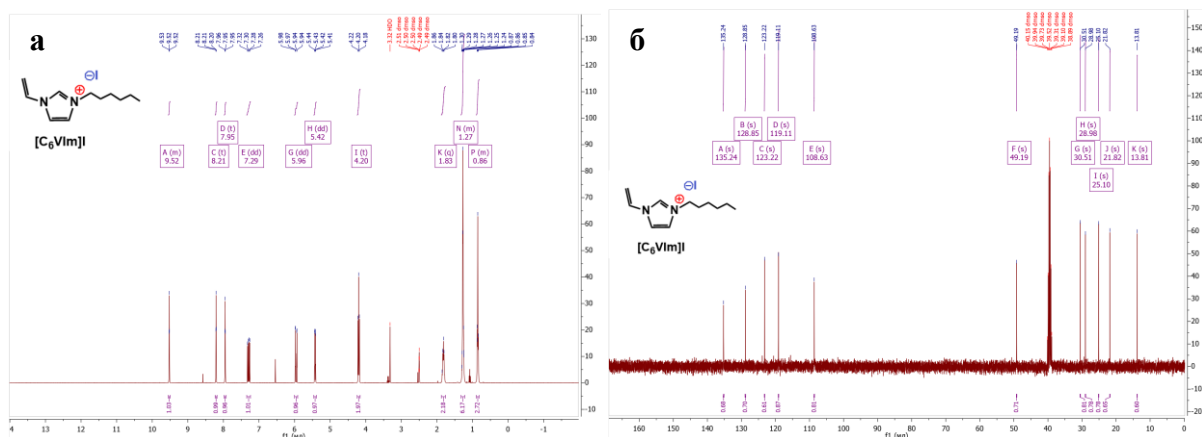


Рис. А2.11. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры $[\text{C}_6\text{Vim}]\text{I}$

а

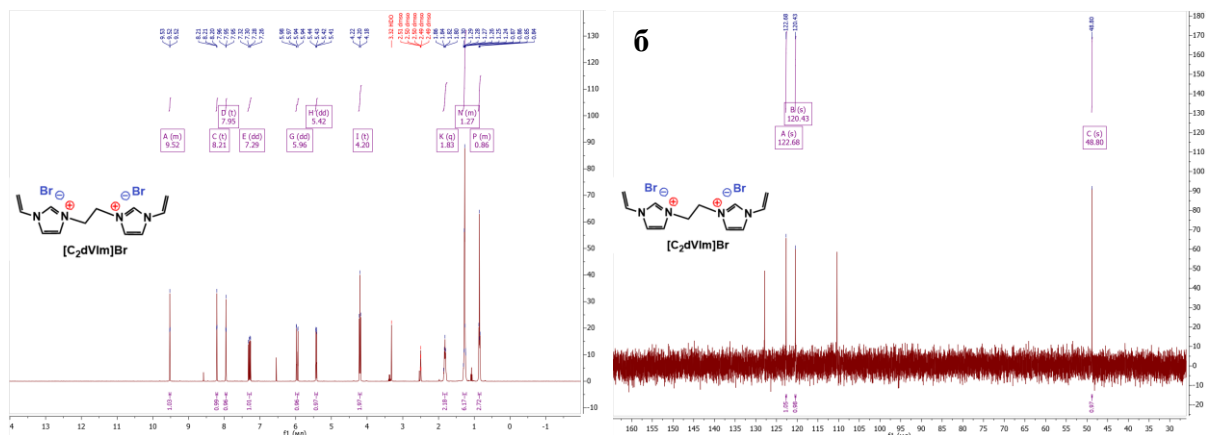


Рис. А2.12. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры $[\text{C}_2\text{dVIm}]\text{Br}$

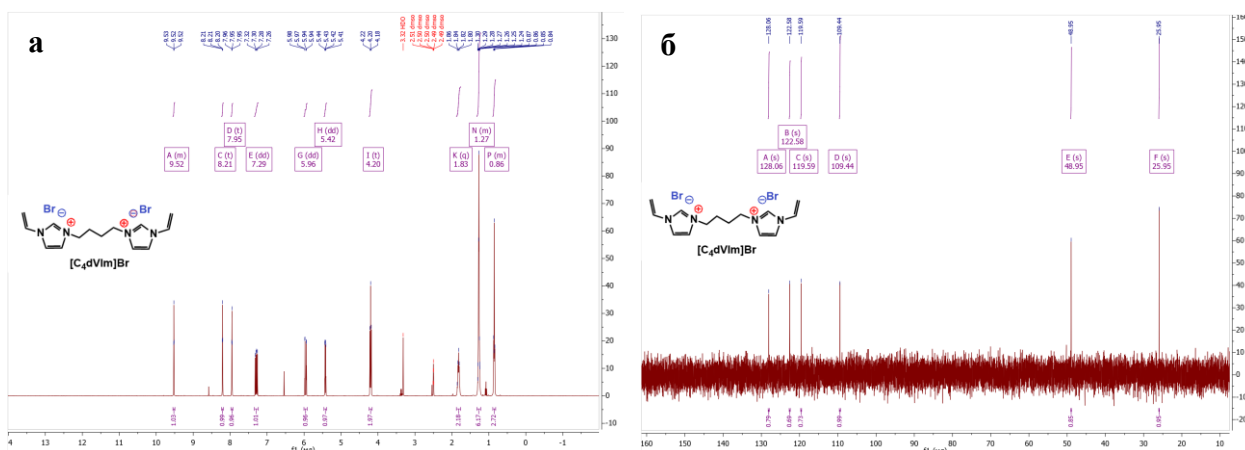


Рис. А2.13. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры $[\text{C}_4\text{dVIm}]\text{Br}$

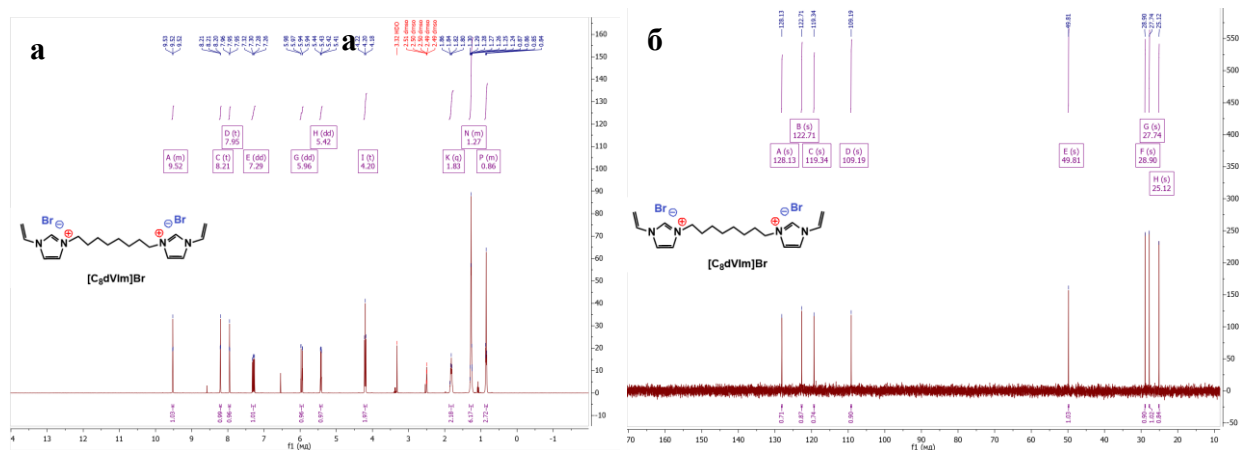


Рис. А2.14. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры $[\text{C}_8\text{dVIm}]\text{Br}$

А3. МАЛДИ-ТОФ спектры мономеров

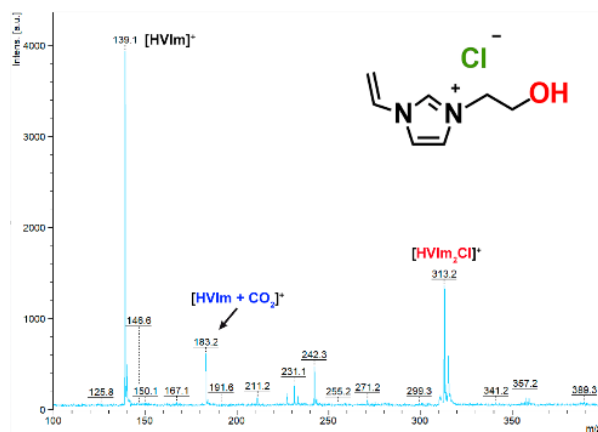


Рис. А3.1. МАЛДИ-ТОФ спектр [HVIm]Cl

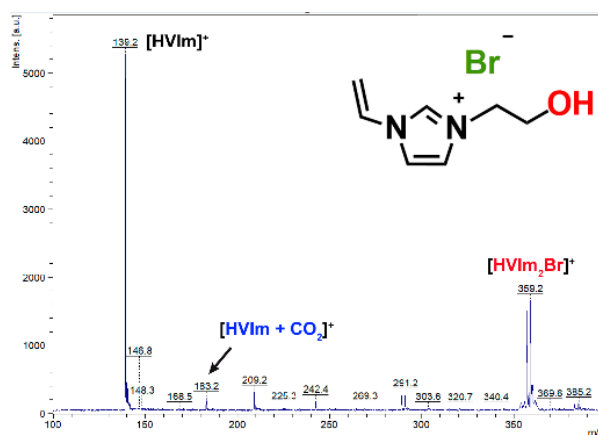


Рис. А3.2. МАЛДИ-ТОФ спектр [HVIm]Br

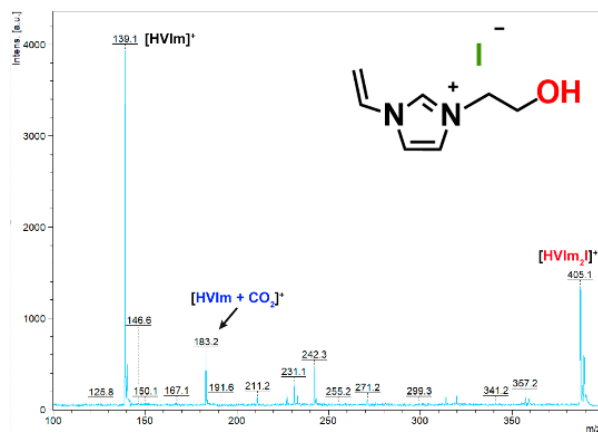


Рис. А3.3. МАЛДИ-ТОФ спектр [HVIm]I

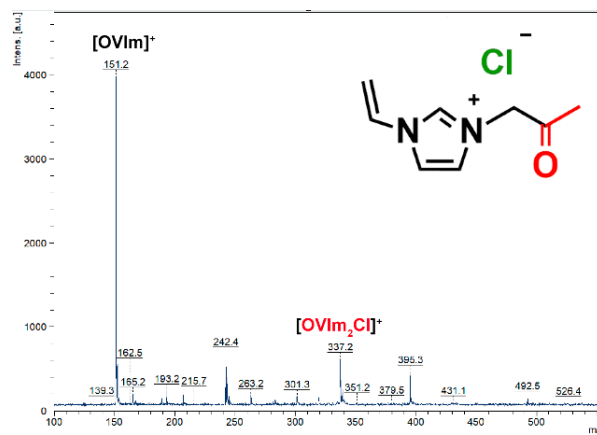


Рис. А3.4. МАЛДИ- TOF спектр [OVIm]Cl

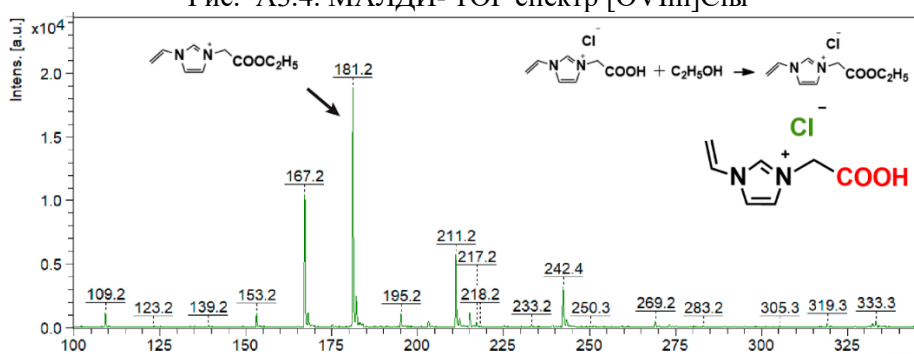


Рис. А3.5. МАЛДИ- TOF спектр [CVIm]Cl

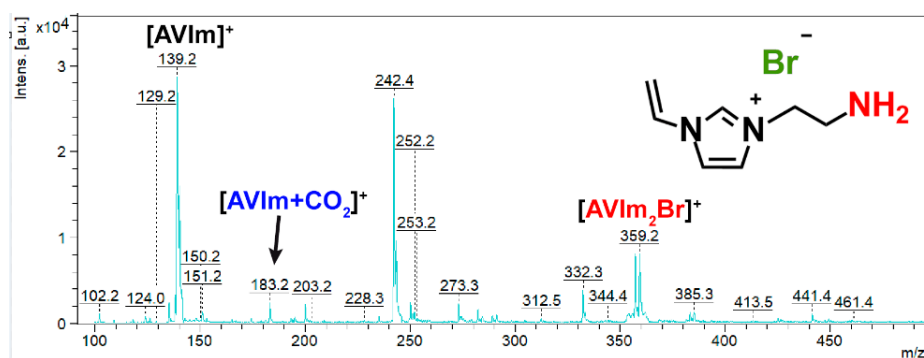


Рис. А3.6. МАЛДИ- TOF S спектр [AC₂VIm]Br

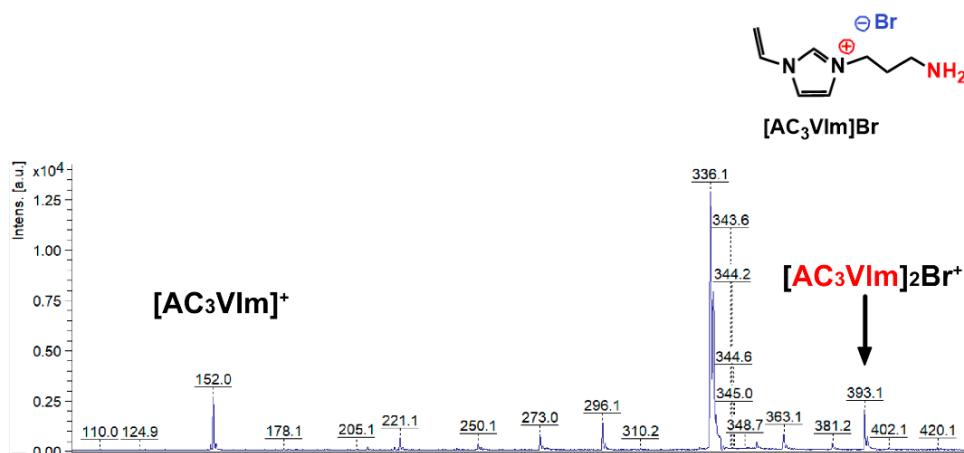


Рис. А3.7. МАЛДИ- TOF спектр [AC₃VIm]Br

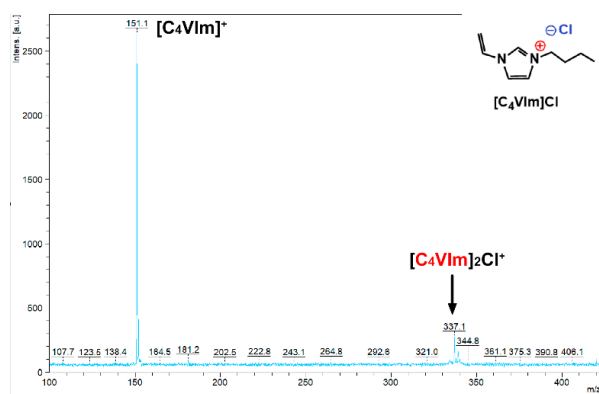


Рис. АЗ.8. МАЛДИ- TOF спектр $[C_4VIm]Cl$

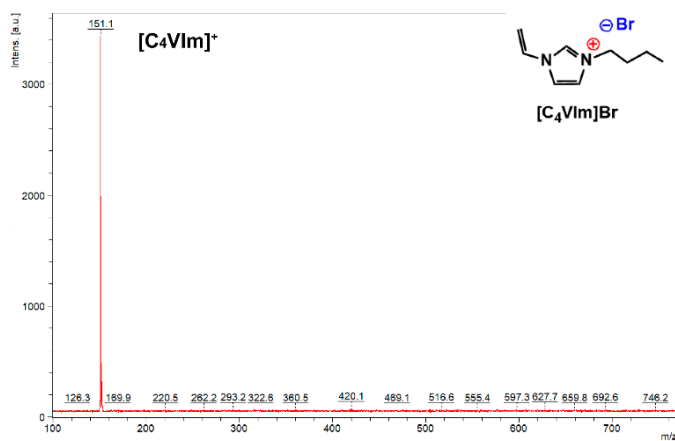


Рис. АЗ.9. МАЛДИ- TOF спектр $[C_4VIm]Br$

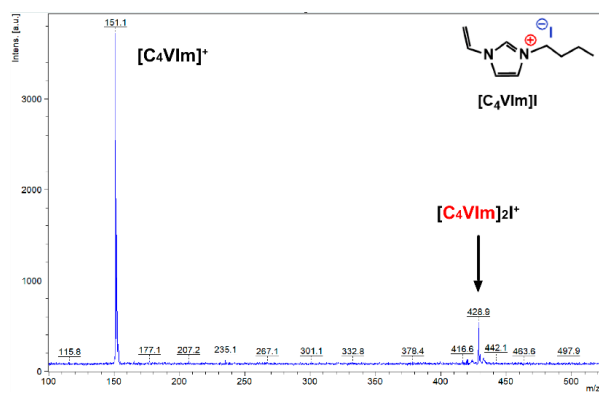


Рис. АЗ.10. МАЛДИ-TOF спектр $[C_4VIm]I$

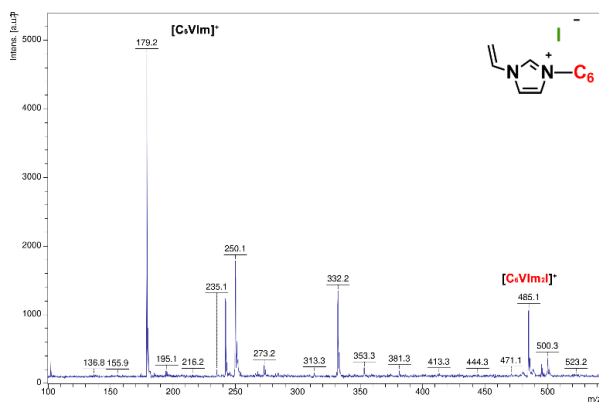


Рис. АЗ.11. МАЛДИ-TOF спектр $[C_6VIm]I$

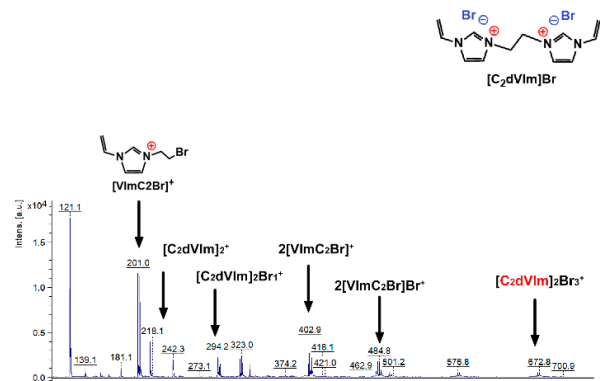


Рис. А3.12. МАЛДИ- TOF спектр $[C_2dVIm]Br$

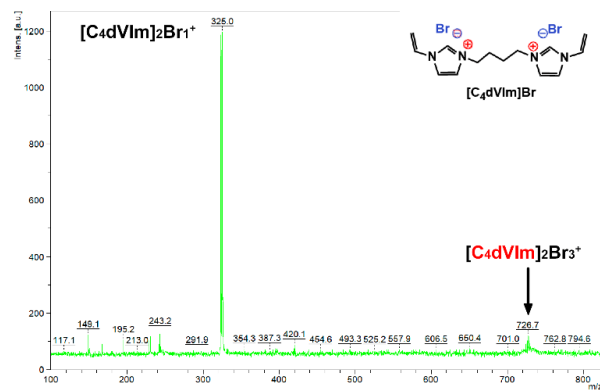


Рис. А3.13. МАЛДИ-М TOF спектр $[C_4dVIm]Br$

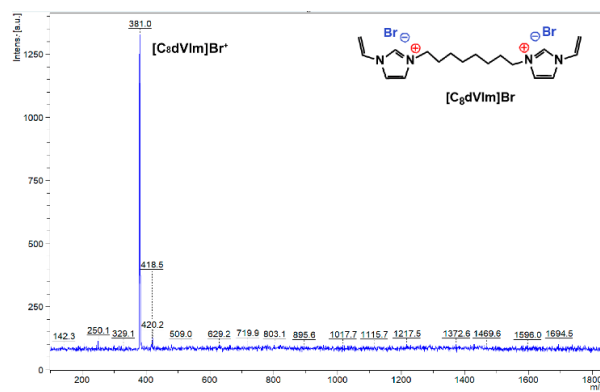


Рис. А3.14. МАЛДИ- TOF спектр $[C_8dVIm]Br$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Характеризация ионных сшитых полимеров (СП)

Б.1 Изотермы низкотемпературной адсорбции азота [HVI_m]Br:ДВБ-1-6/6-1

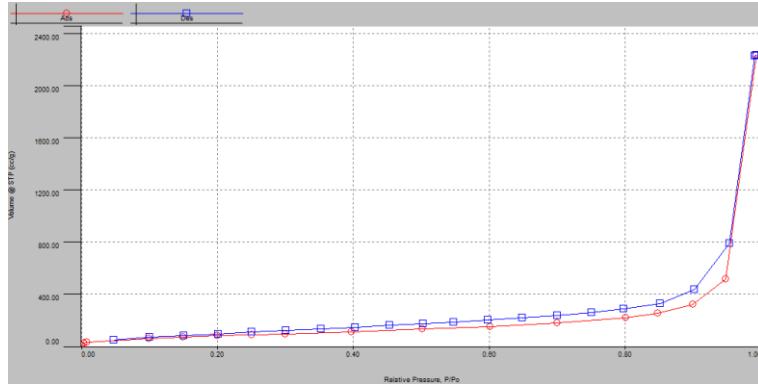


Рис. Б.1.1. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVI_m]Br:ДВБ=3/1

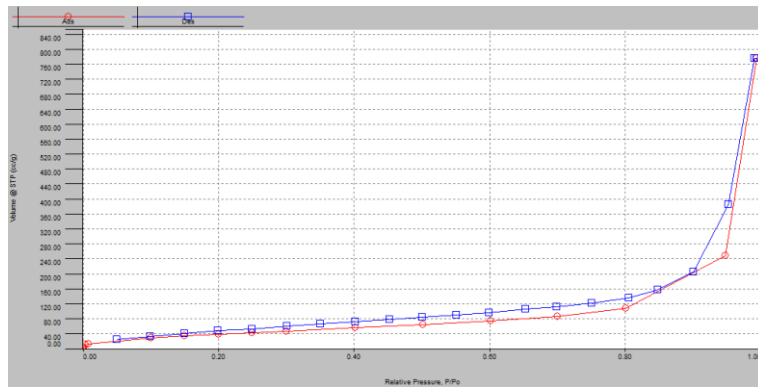


Рис. Б.1.2. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVI_m]Br:ДВБ=2/1

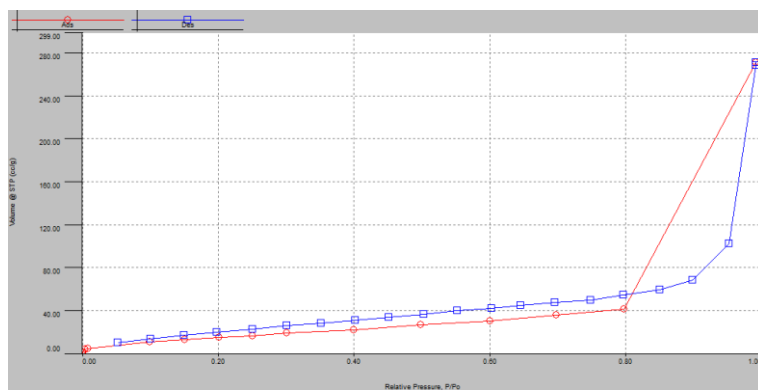


Рис. Б.1.3. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVI_m]Br:ДВБ=1/1

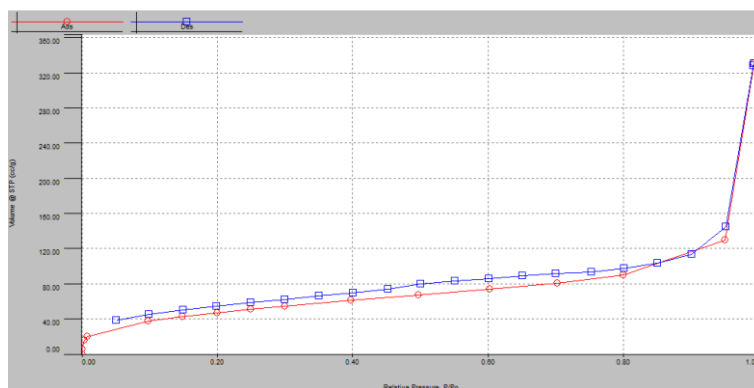


Рис. Б.1.4. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIm]Br:ДВБ=1/2

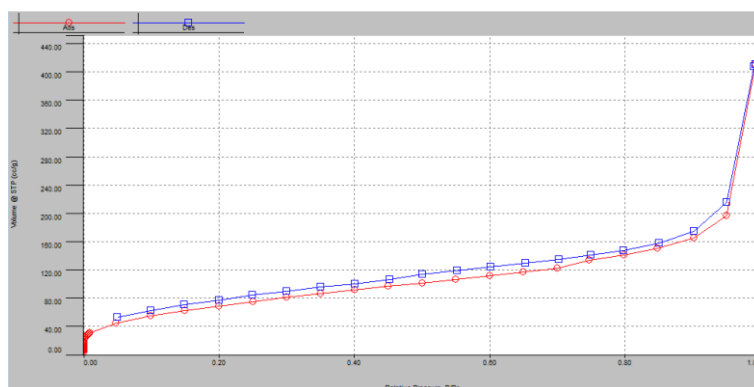


Рис. Б.1.5. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIm]Br:ДВБ=1/3

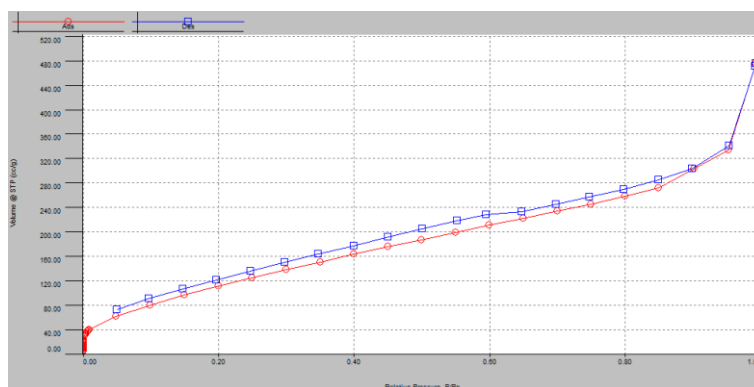


Рис. Б.1.6. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIm]Br:ДВБ=1/6

Б.2 Данные элементного анализа СП с различным составом мономерной смеси [HVIm]Br:ДВБ-1-6/6-1

Табл. Б.2. ЭА СП с различным составом мономерной смеси [HVIm]Br:ДВБ-1-6/6-1

[HVIm]Br: ДВБ	^a ИЦ, ммоль · г ⁻¹	[C], %	[H], %	[N], %
6:1	0,09	91,20 ± 9,1	7,69 ± 0,77	0,25 ± 0,03
3:1	1,53	74,20 ± 7,4	6,84 ± 0,68	4,28 ± 0,43
2:1	1,94	69,36 ± 7,0	6,60 ± 0,66	5,43 ± 0,54
1:1	2,66	60,86 ± 6,1	6,18 ± 0,62	7,45 ± 0,75

[HVIIm]Br: ДВБ	^a ИЦ, ммоль · г ⁻¹	[C], %	[H], %	[N], %
1:2	3,28	53,54 ± 5,4	5,82 ± 0,58	9,19 ± 0,92
1:3	3,54	50,47 ± 5,0	5,66 ± 0,57	9,92 ± 0,99
1:6	3,86	46,69 ± 4,7	5,47 ± 0,55	10,8 ± 1,1

^a Содержание ИМ рассчитано по данным ЭА по формуле Ф.2.1

Б.3 Изотермы низкотемпературной адсорбции азота СП с различной концентрацией ДАК

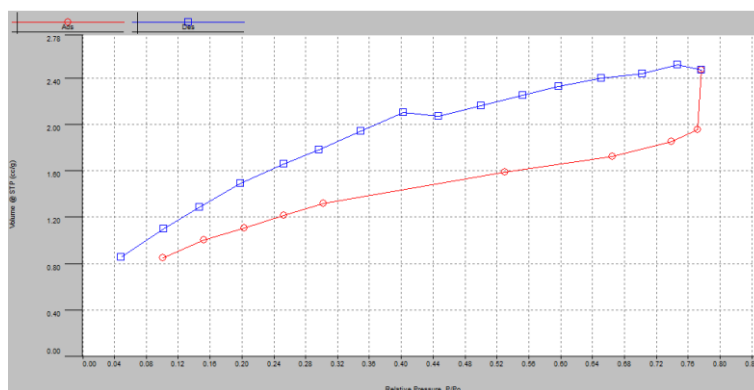


Рис. Б.3.1. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIIm]Br:ДВБ=2/1 и концентрации ДАК 2%

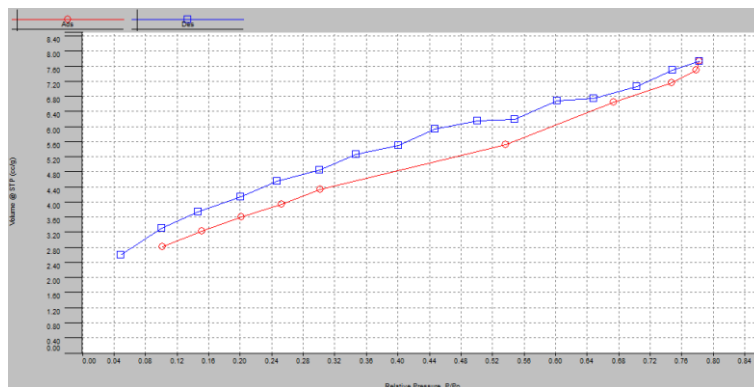


Рис. Б.3.2. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIIm]Br:ДВБ=2/1 и концентрации ДАК 5%

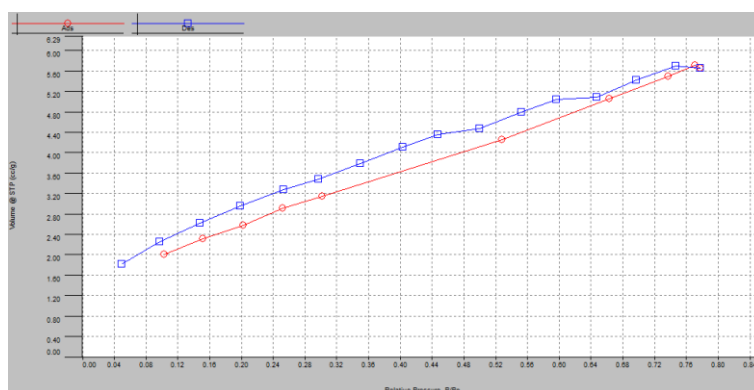


Рис. Б.3.3. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIIm]Br:ДВБ=2/1 и концентрации ДАК 10%

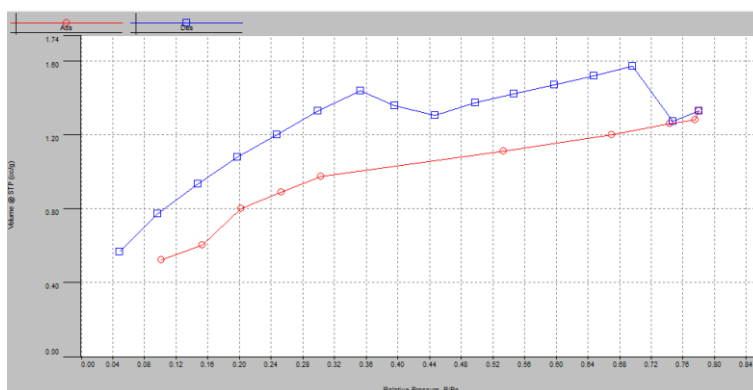


Рис. Б.3.4. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIm]Br:ДВВ=2/1 и концентрации ДАК 20%

Б.4 Изотермы низкотемпературной адсорбции азота ряда СП

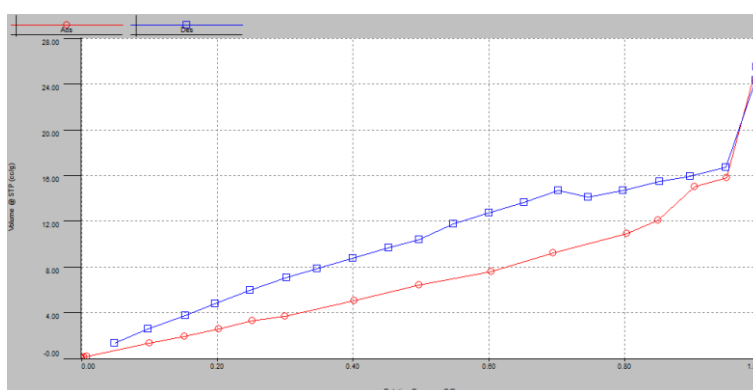


Рис. Б.4.1. Изотермы адсорбции/десорбции азота для rDHC1

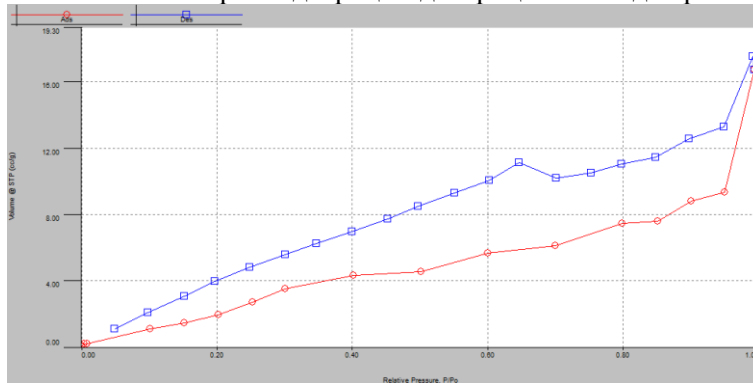


Рис. Б.4.2. Изотермы адсорбции/десорбции азота для rDHB7

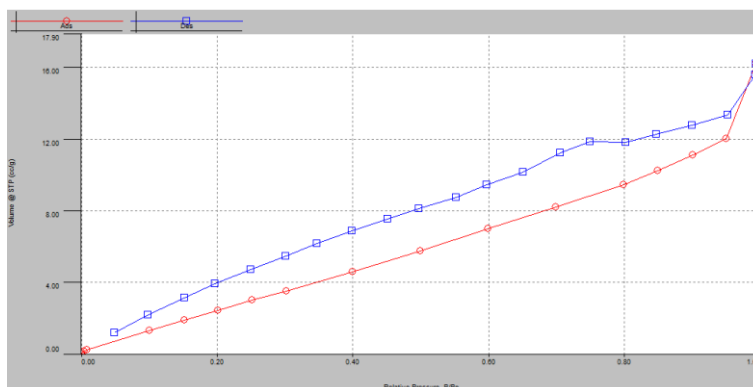


Рис. Б.4.3. Изотермы адсорбции/десорбции азота для rDHI

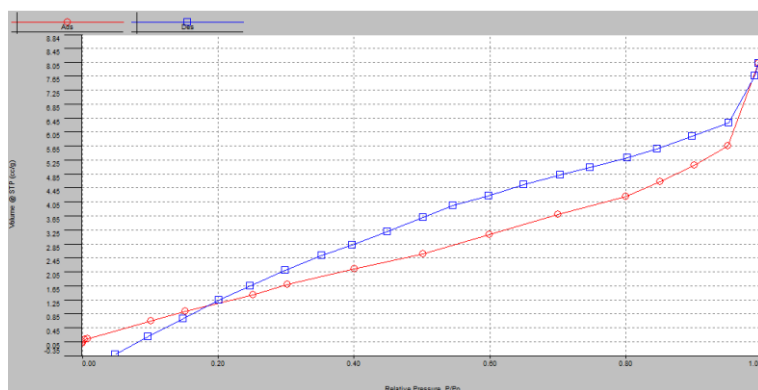


Рис. Б.4.4. Изотермы адсорбции/десорбции азота для rDOC1

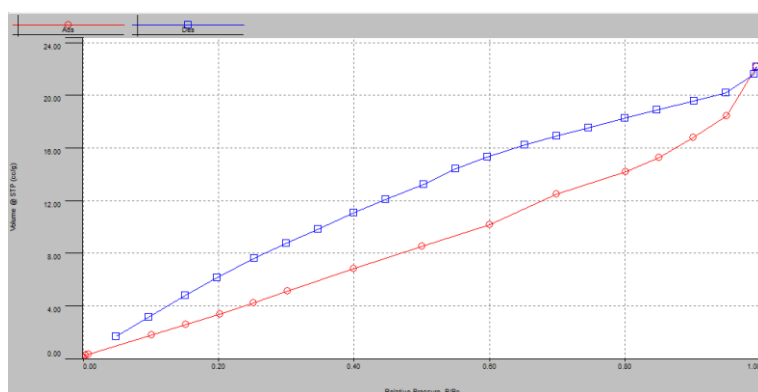


Рис. Б.4.5. Изотермы адсорбции/десорбции азота для rDCC1

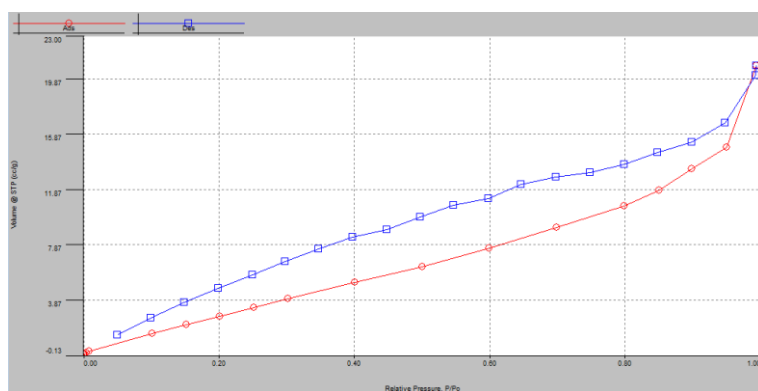


Рис. Б.4.6. Изотермы адсорбции/десорбции азота для rDAC₂Br

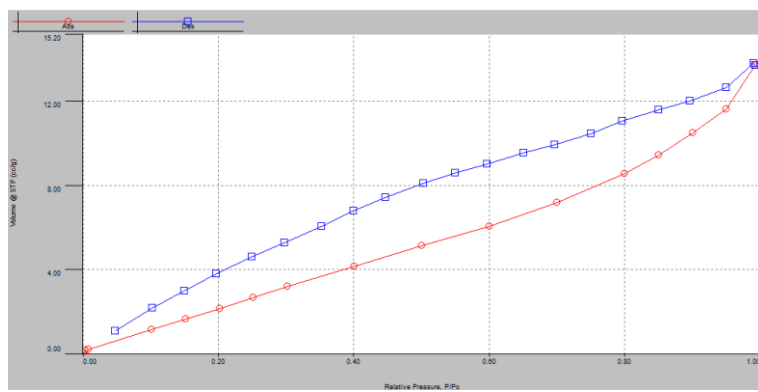


Рис. Б.4.7. Изотермы адсорбции/десорбции азота для rDAC₃Br

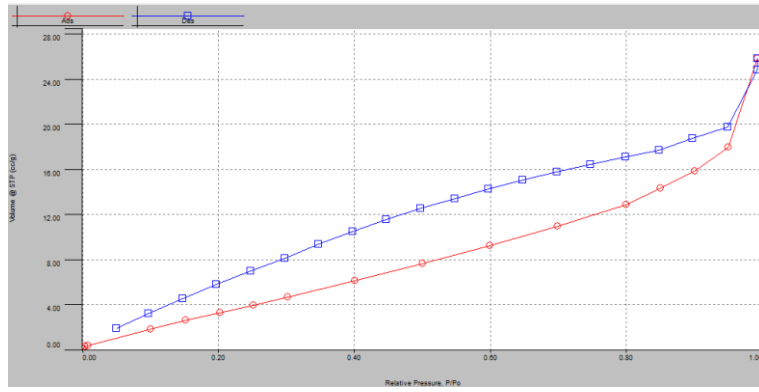


Рис. Б.4.8. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDC₄Cl

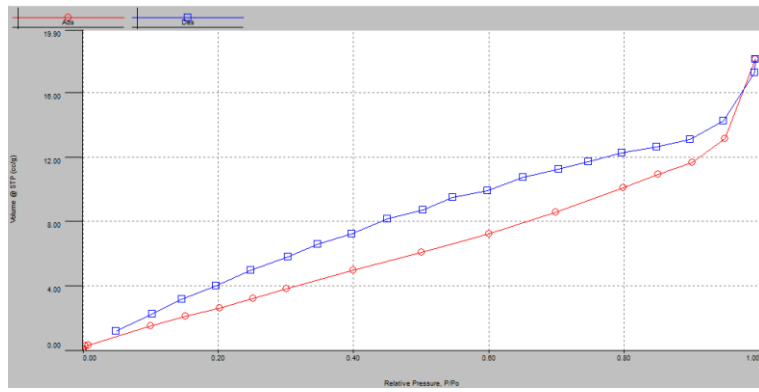


Рис. Б.4.9. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDC₄Br

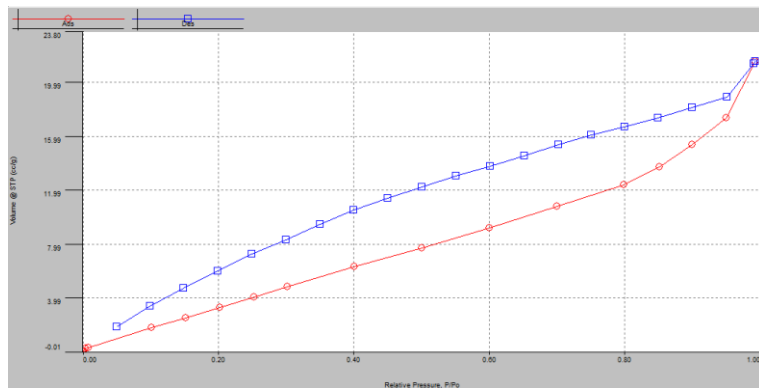


Рис. Б.4.10. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDC₄I

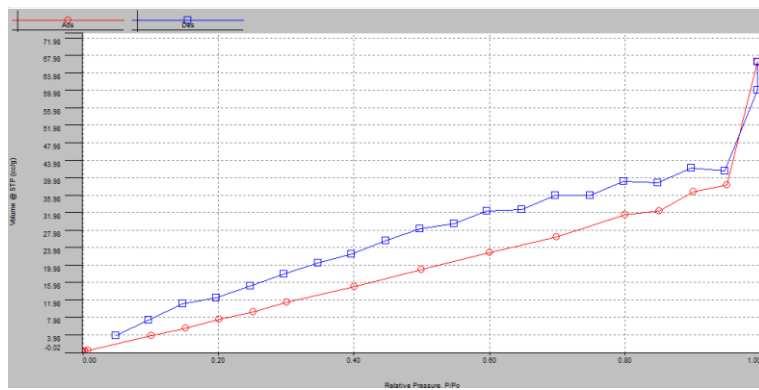


Рис. Б.4.11. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDC₆I

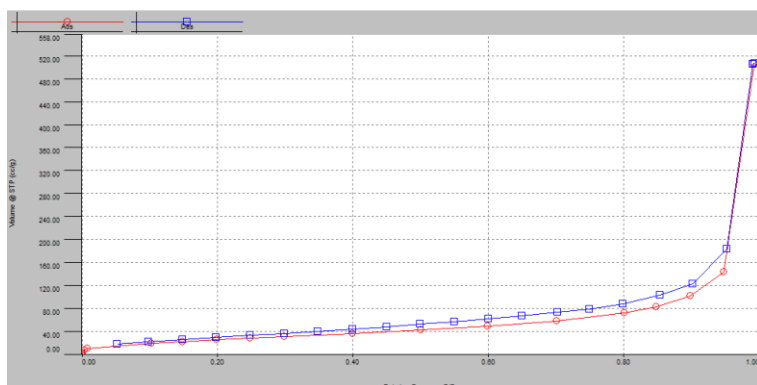


Рис. Б.4.12. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDC₂dVBr

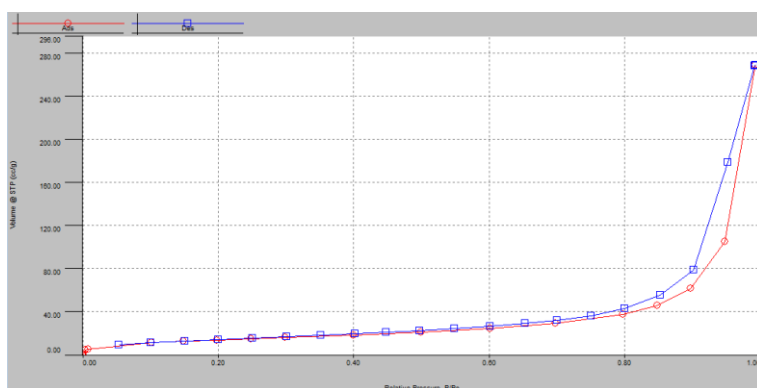


Рис. Б.4.13. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDC₄dVBr

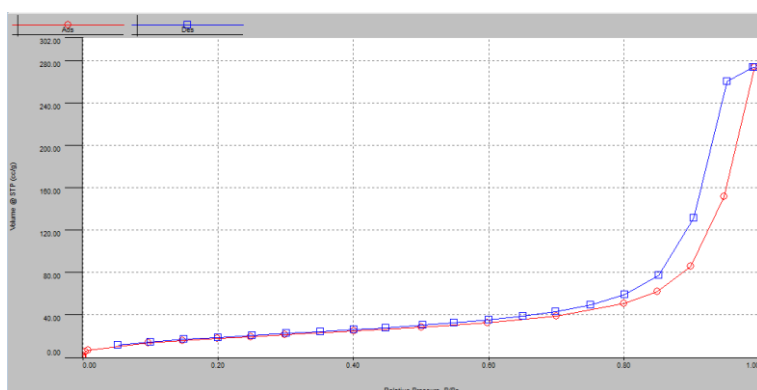


Рис. Б.4.14. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDC₈dVBr

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Характеризация ионных гиперштитых полимеров (ГСП)

В.1 Изотермы низкотемпературной адсорбции азота шшитых предшественников при варьировании мономерной смеси [HVIm]Br:(ВБХ:ДВБ)

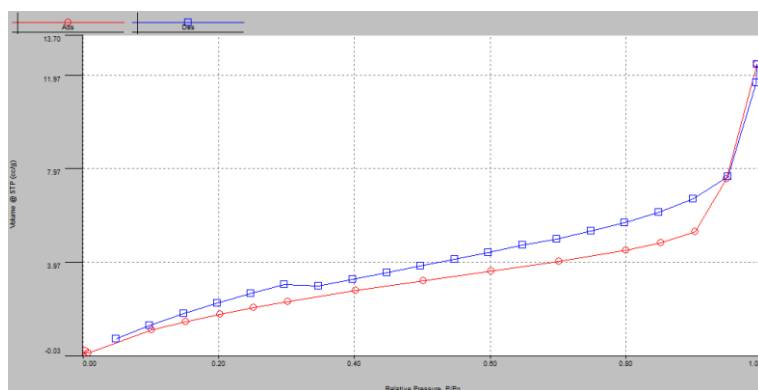


Рис. Б.1.1. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIm]Br:(ВБХ:ДВБ) = 3,5:2

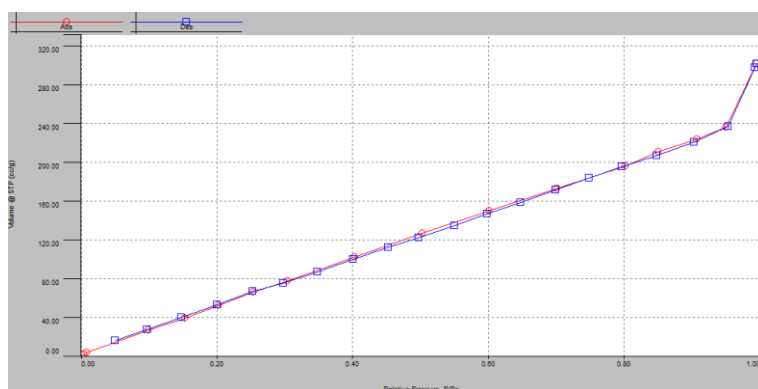


Рис. Б.1.2. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIm]Br:(ВБХ:ДВБ) = 2,5:3

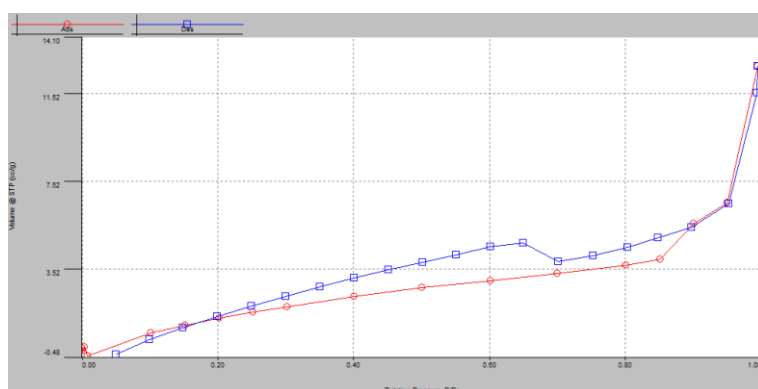


Рис. Б.1.3. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIm]Br:(ВБХ:ДВБ) = 1,5:4

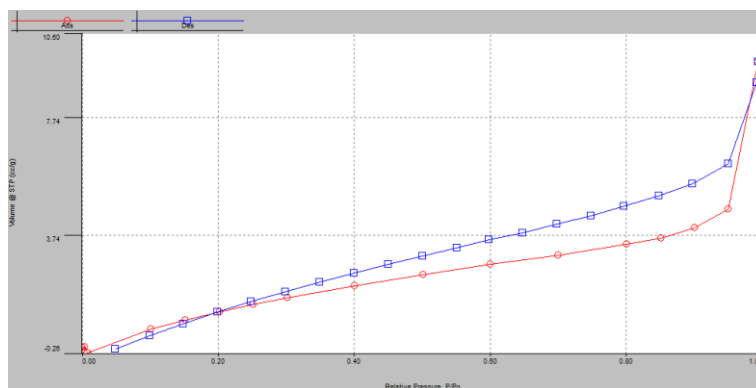


Рис. Б.1.4. Изотермы адсорбции/десорбции азота для $[HVIm]Br:(VBX:ДВБ) = 0,5:5$

В.2 Данные элементного анализа ГСП с различным составом мономерной смеси $[HVIm]Br:VBX:ДВБ$

$[HVIm]Br:$ $VBX:ДВБ$	^a ИЦ, $mmol \cdot g^{-1}$	[C], %	[H], %	[N], %
3,5:2	2,49	$59,5 \pm 6,0$	$6,92 \pm 0,69$	$6,96 \pm 0,70$
2,5:3	2,46	$59,5 \pm 5,9$	$6,85 \pm 0,69$	$6,90 \pm 0,69$
1,5:4	1,74	$65,1 \pm 6,5$	$6,99 \pm 0,70$	$4,87 \pm 0,49$
0,5:5	0,668	$75,0 \pm 7,5$	$7,13 \pm 1,87$	$1,87 \pm 0,19$

^a Содержание ИЦ рассчитано по данным ЭА по формуле Ф.2.1

В.3 Изотермы низкотемпературной адсорбции азота сшитых предшественников с составом мономерной смеси $[HVIm]Br:VBX:ДВБ = 2,5:2:1$ с различным содержанием ДАК

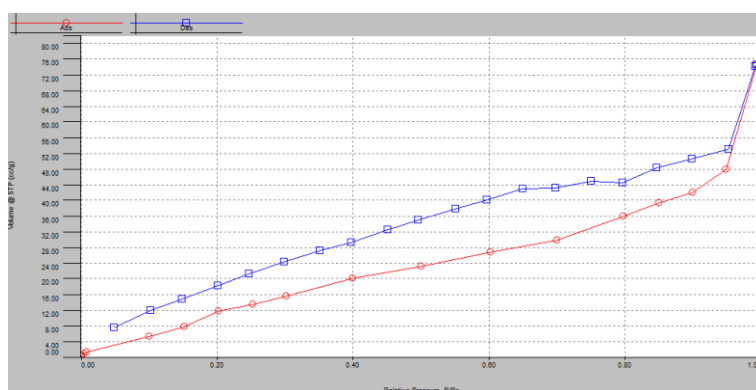


Рис. В.3.1. Изотермы адсорбции/десорбции азота для $[HVIm]Br:VBX:ДВБ = 2,5:2:1$ и концентрации ДАК 2%

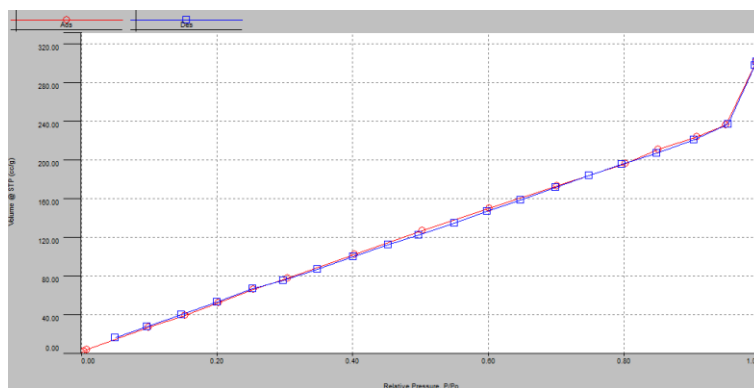


Рис. В.3.2. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIm]Br:ВБХ:ДВБ = 2,5:2:1 и концентрации ДАК 5%

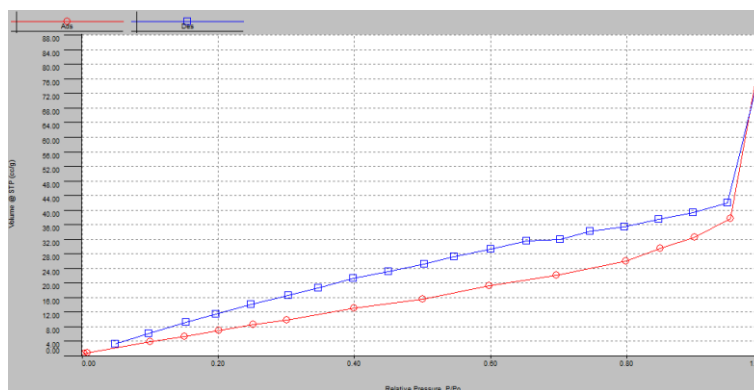


Рис. В.3.3. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIm]Br:ВБХ:ДВБ = 2,5:2:1 и концентрации ДАК 10%

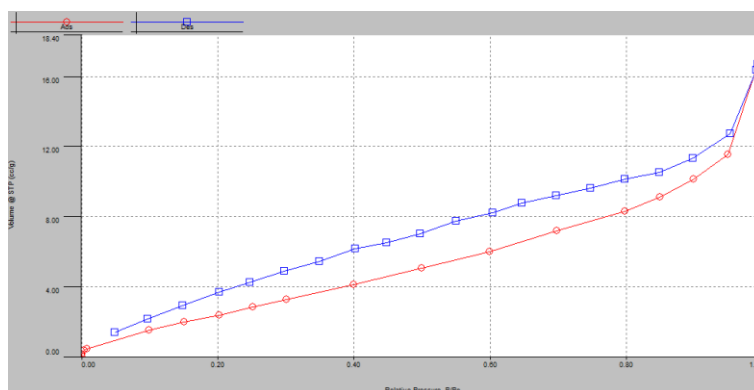


Рис. В.3.4. Изотермы адсорбции/десорбции азота для [HVIm]Br:ВБХ:ДВБ = 2,5:2:1 и концентрации ДАК 20%

В.4 Данные элементного анализа ионных предшественников ГСП

Табл. В.4. Данные, рассчитанные на основании ЭА для сшитых предшественников ГСП

СП	Функц. агент	^a Мг (ф.г.), г · моль ⁻¹	^б Содержание ИЦ, ммоль · г ⁻¹	^в Содержание ВБХ, ммоль · г ⁻¹
pDVHCl	<chem>ClCCO</chem>	80,5	2,43	2,36
pDVHBr	<chem>BrCCO</chem>	125	2,21	2,27

СП	Функц. агент	^a Мг (ф.г.), г · моль ⁻¹	^б Содержание ИЦ, ммоль · г ⁻¹	^в Содержание ВБХ, ммоль · г ⁻¹
pDVHI	<chem>ICCO</chem>	172	2,36	2,17
pDVOCI	<chem>CC(=O)Cl</chem>	92,5	3,60	2,16
pDVCCI	<chem>CC(=O)Cl</chem>	94,5	3,48	2,07
pDVAC ₂ Br	<chem>BrCCN</chem>	124	2,20	1,65
pDVAC ₃ Br	<chem>BrCCCN</chem>	138	2,12	1,94
pDVC ₄ Cl	<chem>CCCCl</chem>	92,6	2,37	2,10
pDVC ₄ Br	<chem>CCCCBr</chem>	137	2,17	2,15
pDVC ₄ I	<chem>CCCCI</chem>	184	2,10	2,14
pDVC ₆ I	<chem>CCCCCI</chem>	212	0,81	3,68
pDVC ₂ dVBr	<chem>BrCCBr</chem>	188	1,51 ^г	1,51
pDVC ₄ dVBr	<chem>BrCCCCBr</chem>	216	1,47 ^г	1,24
pDVC ₈ dVBr	<chem>BrCCCCCCCCBr</chem>	272	1,40 ^г	1,30

^a Молекулярная масса функционализирующего агента

^б Количество ИМ, рассчитанное из содержания N [масс.%] ЭА

^в Количество ВБХ, рассчитанное по формуле Ф.2.3

^г Концентрация ИЦ рассчитана с учетом 2 катионов имидазола в 1 фрагменте

В.5 Изотермы низкотемпературной адсорбции азота ГСП до и после сшивки

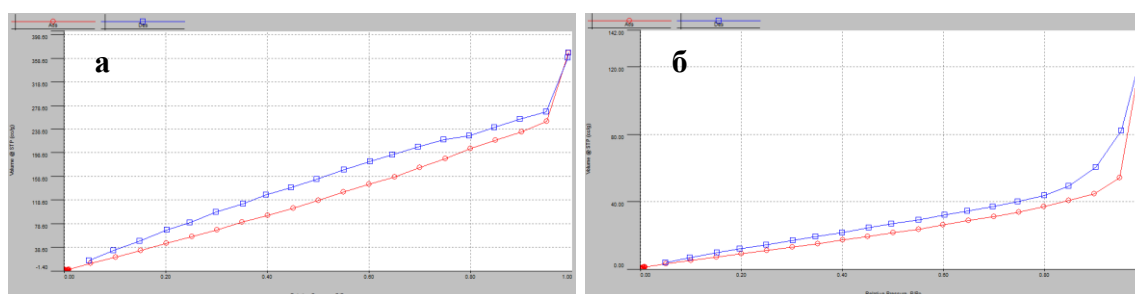


Рис. В.5.1. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDVHCl (а) до и (б) после сшивки по Фриделю-Крафтсу

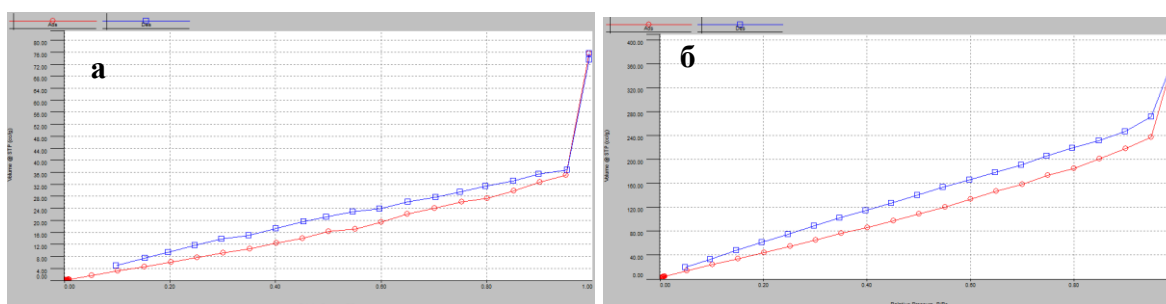


Рис. В.5.2. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDVHBr (а) до и (б) после сшивки по Фриделю-Крафтсу

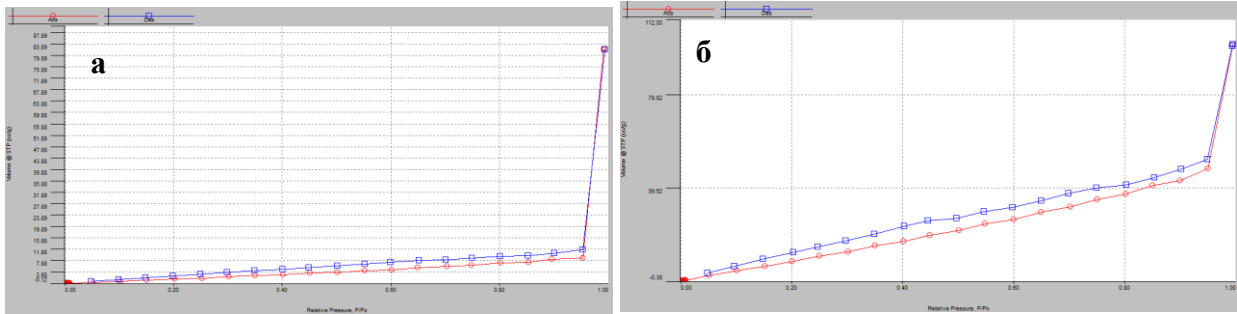


Рис. В.5.3. Изотермы адсорбции/десорбции азота для rDVNI (а) до и (б) после сшивки по Фриделю-Крафтсу

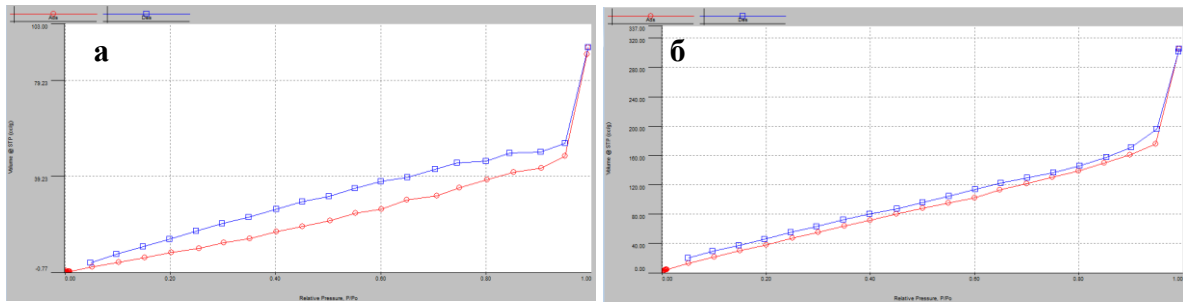


Рис. В.5.4. Изотермы адсорбции/десорбции азота для rDVOC1 (а) до и (б) после сшивки по Фриделю-Крафтсу

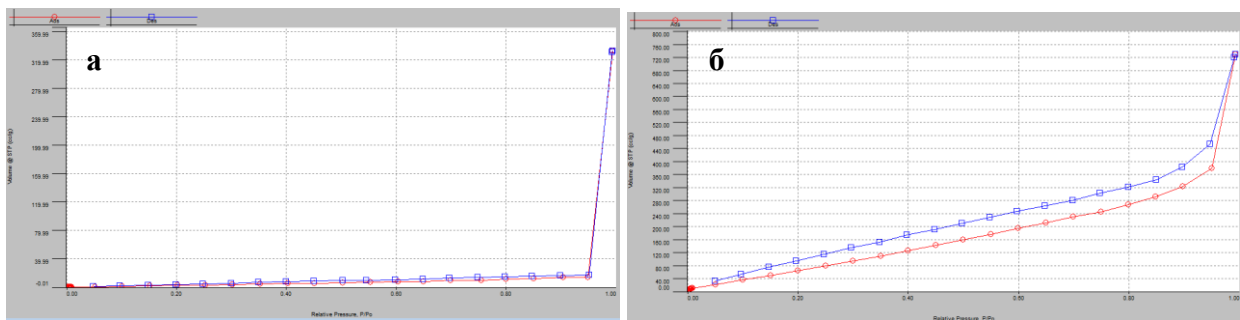


Рис. В.5.5. Изотермы адсорбции/десорбции азота для rDVCC1 (а) до и (б) после сшивки по Фриделю-Крафтсу

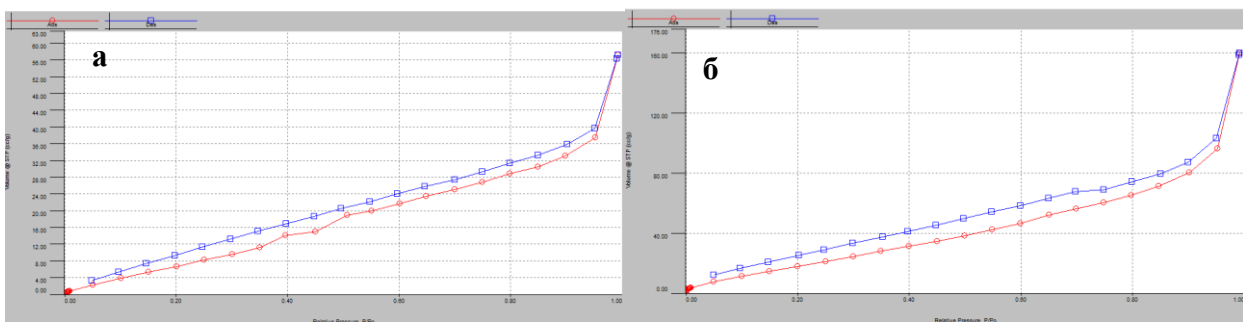


Рис. В.5.6. Изотермы адсорбции/десорбции азота для rDVAC₂Br (а) до и (б) после сшивки по Фриделю-Крафтсу

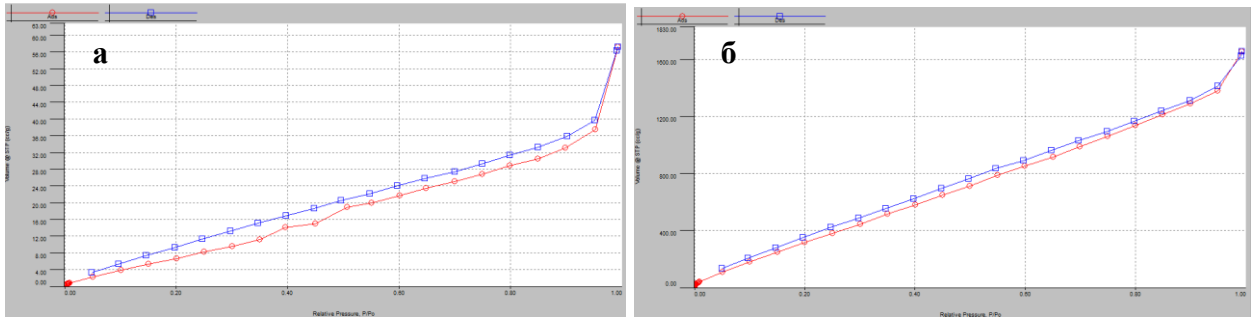


Рис. В.5.7. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDVAC₃Br (а) до и (б) после шивки по Фриделю-Крафтсу

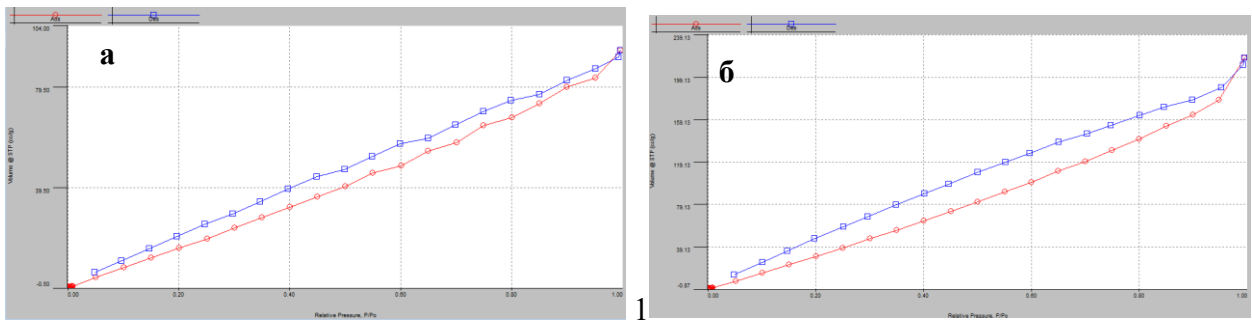


Рис. В.5.8. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDVC₄Cl (а) до и (б) после шивки по Фриделю-Крафтсу

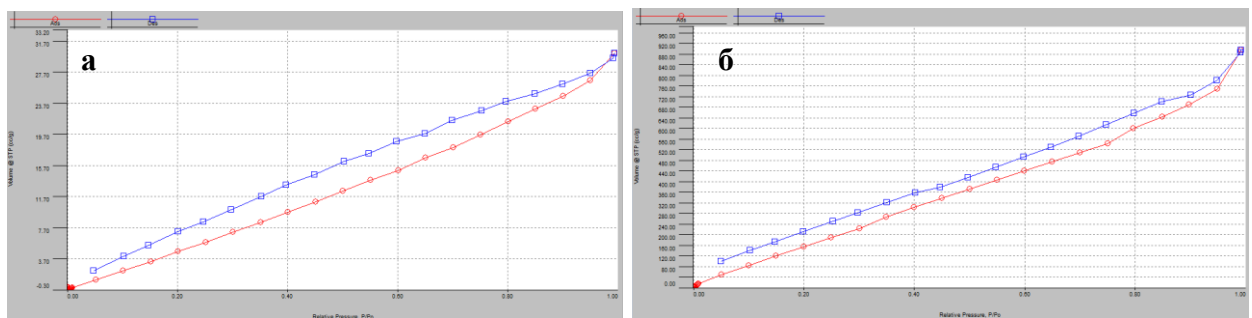


Рис. В.5.9. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDVC₄Br (а) до и (б) после шивки по Фриделю-Крафтсу

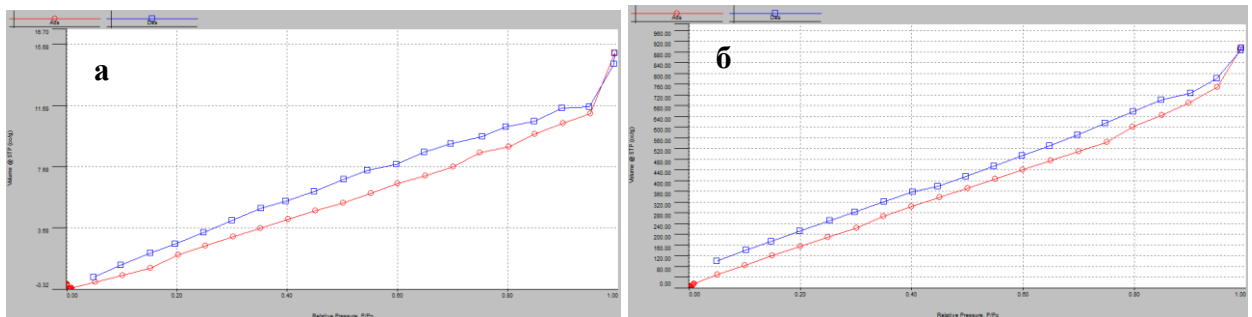


Рис. В.5.10. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDVC₄I (а) до и (б) после шивки по Фриделю-Крафтсу

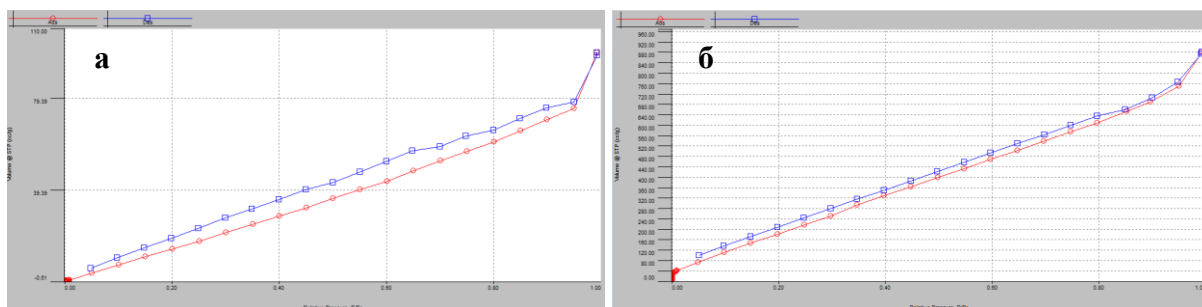


Рис. В.5.11. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDVC₆I (а) до и (б) после шивки по Фриделю-Крафтсу

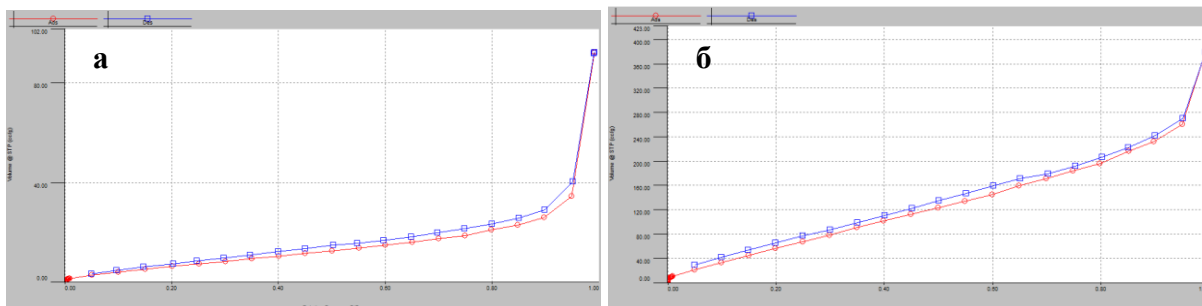


Рис. В.5.12. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDVC₂dVBr (а) до и (б) после шивки по Фриделю-Крафтсу

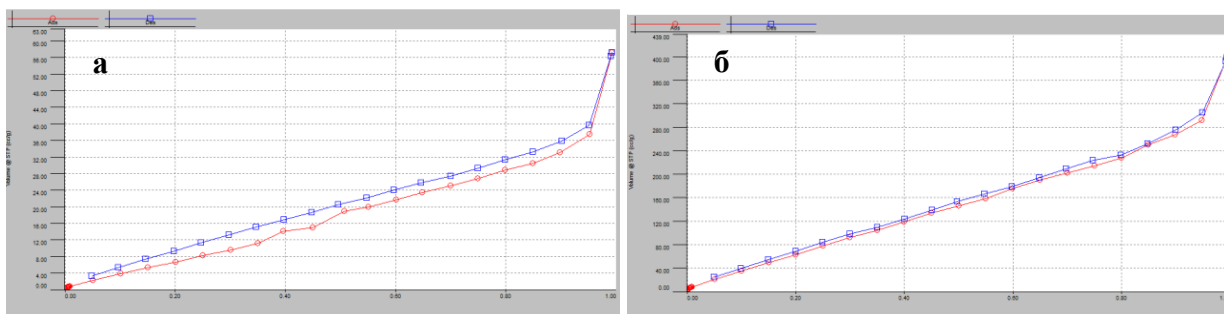


Рис. В.5.13. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDVC₄dVBr (а) до и (б) после шивки по Фриделю-Крафтсу

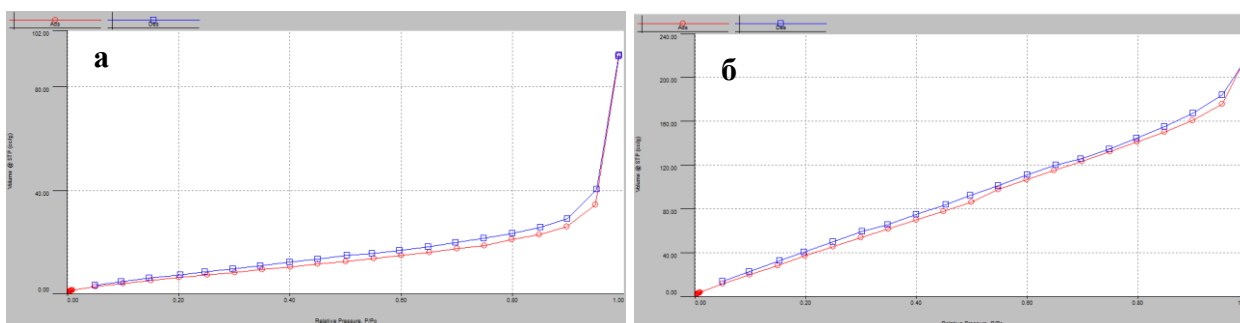


Рис. В.5.14. Изотермы адсорбции/десорбции азота для pDVC₈dVBr (а) до и (б) после шивки по Фриделю-Крафтсу