«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук
академик РАН, доктор химических наук



Максимов Антон Львович

«11» сентября 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), на диссертационную работу **Головачевой Анны Андреевны** «Синтез и свойства ионных полимеров на основе винилимидазолия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа Головачевой Анны Андреевны представляет собой актуальное научное исследование, направленное на решение одной из важнейших задач современного материаловедения – разработку функциональных материалов, сочетающих несколько целевых свойств в рамках одной структурной системы. Примером таких материалов могут служить полимерные ионные жидкости (ПИЖ), содержащие в каждом мономерном звене ионогенные группы и являющиеся частным случаем полиэлектролитов. В последние годы ПИЖ начали успешно применять в процессах сорбции и каталитической конверсии CO_2. Актуальность темы не вызывает сомнений и обусловлена потребностью в современных ионных полимерных материалах, совмещающих сорбционные и каталитические функции, управление которыми влечет за собой необходимость регулирования соотношения пористости и плотности активных центров (ионогенных групп) в полимере.

Представленная работа выполнена на высоком научном уровне и демонстрирует системный подход к решению поставленных задач: от дизайна полимеризующихся низкомолекулярных ионных жидкостей – производных винилимидазолия, синтеза на их основе линейных сшитых и гиперсшитых полимеров – ПИЖ, изучения их сорбционных свойств до апробации их каталитических свойств в реакции циклоприсоединения эпихлоргидрина и диоксида углерода для получения циклических карбонатов.

Научная новизна работы заключается в систематическом исследовании ионных мономеров на основе 1-винилимидазолия с различными функциональными заместителями и противоионами и полученных на их основе ионных сшитых и гиперсшитых полимеров. Автором выявлена взаимосвязь между параметрами пористой структуры, содержанием ионных центров и каталитической активностью полученных материалов в реакции циклоприсоединения эпоксидов и CO_2. Полученные результаты позволили обосновать подход к созданию ионных полимеров, сочетающих высокую удельную площадь поверхности и высокое содержание ионных центров.

Достоверность результатов обусловлена использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, а также соответствию выявленных закономерностей литературным данным. Результаты работы были представлены в виде научных статей, опубликованных в рецензируемых российских и зарубежных изданиях, входящих в базы данных «Scopus», «Web of Science» и «Белый список» РЦНИ. Работа прошла тщательную апробацию, материалы работы обсуждались на всероссийских и международных конференциях.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы при разработке ионных полимерных материалов с регулируемым соотношением «пористость – плотность активных центров» для применения в качестве сорбентов и гетерогенных катализаторов в процессах улавливания и химической конверсии CO_2.

Содержание и структура работы. Диссертационная работа построена классическим образом. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, заключения, списка сокращений, списка цитируемой литературы (227 наименований) и трех приложений. Работа изложена на 188 страницах печатного текста, содержит 65 рисунков и 18 таблиц в основном тексте и 89 рисунков и 3 таблицы в приложениях.

Во введении диссертант обосновывает актуальность выбранного направления исследования и степень разработанности темы, формулирует цель и задачи работы, раскрывает ее научную новизну, теоретическую и практическую значимость, а также представляет основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности, полноту опубликования в печати и апробацию результатов

Первая глава представляет собой «Литературный обзор». Здесь автор, прежде всего, анализирует разные способы синтеза ПИЖ. Автор подробно анализирует полимеризационные и поликонденсационные методы синтеза ПИЖ из мономеров, варианты химической модификации сшитых полимеров, приводит многочисленные примеры и химические формулы, сопровождая их ссылками на современные литературные источники. При этом автор анализирует исключительно зарубежные источники литературы, забыв, например, про работы сотрудников ИНЭОС РАН в данной области, и это, к сожалению, приводит к ряду неточностей в терминологии. В англоязычной

литературе встречаются три термина, относящихся к ПИЖ: polymer ionic liquids, poly(ionic liquids) и polymerized ionic liquids. Если первые два – это синонимы, то третий термин, который и использует диссертант в работе, отражает только те полимерные ионные жидкости, которые получены полимеризацией. Поскольку в литературном обзоре обсуждаются также конденсационные методы синтеза и химическая модификация готовых полимеров, выбранный термин не корректен. Кроме того, в зарубежной литературе процессы поликонденсации и полимеризации часто обозначают одним термином – polymerization (полимеризация), но при этом четко разграничивают ступенчатая (поликонденсация) или цепная (полимеризация). Автор же везде использует термин полимеризация, например, при обсуждении процессов кватернизации (корректнее было бы говорить о реакции Меньшуткина) и алкилирования по Фриделю-Крафтсу, которые представляют собой процессы поликонденсации или ступенчатой поликонденсации. Не очень логично выглядит классификация ПИЖ по архитектуре, где смешаны топология и разный мономерный состав (п.1.1.1). Сложно согласиться с противопоставлением ПИЖ и полиэлектролитов и с утверждением, что «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». А как же сильные полиэлектролиты и полисоли, у которых заряд не зависит от pH среды? Кроме того, поли(диметилдиаллиламмоний хлорид) является типичным представителем ПИЖ и полиэлектролитом одновременно.

Обсуждая методы синтеза сшитых и гиперсшитых ПИЖ, диссертант обращает внимание на способы регулирования пористости полимеров, что необходимо учитывать для решения поставленных в работе задач. Особое внимание уделено применению ионных полимеров в процессах улавливания и каталитической конверсии диоксида углерода, а также влиянию химической природы ионных центров, пористости и доступности активных центров на эффективность указанных процессов.

Проведенный анализ позволяет диссертанту сформулировать проблемы в данной области знаний и выбрать необходимые подходы для решения поставленных в диссертационной работе задач.

Вторая глава является экспериментальной частью, в которой автор описывает исходные вещества, методики синтеза ионных мономеров на основе 1-винилимидазола и полимеров из них. Приведены методы идентификации и физико-химической характеристики синтезированных соединений, исследования морфологии пористой поверхности и термических свойств полимеров. Описаны методики исследования сорбции CO_2 и оценки каталитической активности ионных мономеров и полимеров в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам.

В третьей главе представлены результаты, полученные в работе, и дано их обсуждение. Глава состоит из пяти разделов. В первом разделе обсуждается синтез и характеристика мономеров на основе 1-винилимидазола. Решение задачи синтеза

полимеров достигалось двумя путями: на основании дизайна ионных мономеров и путем варьирования способа формирования сшитой структуры. В первом случае были синтезированы и тщательно охарактеризованы мономеры на основе 1-винилимидазола, содержащие в своей структуре алкил–, гидроксиалкил–, амино–, карбоксил– и карбонилсодержащие функциональные группы и разные противоионы (Cl–, Br–, I–), а также диимидазолиевые соединения, в которых винилимидазолы соединялись друг с другом метиленовыми развязками разной длины. Выбор функциональностей и противоионов был направлен на решение разных задач, что позволили в результате проследить влияние химической структуры мономеров на морфологию, пористость и каталитические свойства синтезированных сополимеров.

Во втором разделе представлены результаты синтеза и характеристики сшитых полимеров (СП), полученных радикальной сополимеризацией ионных мономеров с дивинилбензолом. Автором исследовано влияние основных параметров синтеза, включая соотношение мономеров, концентрацию инициатора, природу растворителя на развитие пористой поверхности и содержание ионных центров. Показано, что полученные СП в целом характеризуются высокой плотностью ионных центров при относительно невысоких значениях удельной площади поверхности.

Третий раздел посвящен гиперсшитым сополимерам (ГСП), полученных радикальной терполимеризацией и последующей модификацией по реакции Фриделя–Крафтса. Аналогичным образом автор изучил влияние условий синтеза на пористость продукта реакции и содержание ионных центров. В сравнении с СП гиперсшитые полимеры характеризуются более развитой микропористостью и большей удельной площадью поверхности при меньшем содержании ионных центров, что обеспечивает различное соотношение пористости и плотности активных центров в двух исследуемых классах ионных полимеров.

В четвертом разделе представлены результаты исследования адсорбционных свойств полимеров по отношению к CO_2. Показано, что адсорбционная способность определяется как содержанием ионных центров, так и характеристиками пористой поверхности. СП, характеризующиеся высоким содержанием ионных центров при относительно невысокой удельной площади поверхности, демонстрируют меньшую эффективность их использования при адсорбции CO_2. Для ГСП развитая микропористость способствует повышению доступности ионных центров, несмотря на их меньшее содержание в полимере.

В пятом разделе представлены результаты сравнительного исследования каталитической активности ионных мономеров и полимеров в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам с образованием циклических карбонатов. Установлено влияние природы функциональных заместителей и противоионов на каталитическую активность ионных мономеров и показано, что выявленные закономерности сохраняются для соответствующих полимерных систем. Установлена

нелинейная зависимость между содержанием ионных центров и каталитической активностью полимеров, обусловленная влиянием пористости и диффузионных ограничений.

Замечания к диссертационной работе, возникшие при прочтении:

1. Обсуждение термостабильности мономеров (п. 3.1.3) вызывает вопросы. Из приведенных данных ТГА видно, что потеря массы происходит в несколько стадий, что указывает на сложный механизм деструкции мономера. Автор утверждает, что «Пик ДТА наблюдается в диапазоне 215–335 °C для всех соединений, что соответствует началу основной стадии термоокислительной деструкции, т.е. разрыву ионной связи N–Hal (Hal = Cl, Br, I) у атома четвертичного аммония». Приведенная автором ссылка 165 относится к сополимеру, а не к мономеру. Желательно было бы высказать свои соображения о механизме деструкции мономеров и сравнить с литературными данными для других солей имидазола (например, https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.8b06416, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.028). Кроме того, данные ДТА выглядят не убедительно. В работе не хватает данных ДСК, которые могли бы подтвердить предположения автора о плавлении мономеров.

2. Закономерности радикальной трехмерной полимеризации изучены достаточно давно и описаны, например, в работах Г.В. Королева. Образование сетчатого полимера начинается с образования первичных цепей и, чем выше концентрация инициатора, тем короче первичная цепь, тем позже начинается гель-эффект, а не наоборот, как указано в диссертации. Автор не исследует закономерности процесса, а анализирует лишь конечный продукт. В работе не указаны конверсии мономеров, а выводы о механизме процесса делаются только на основании результатов исследования пористости.

3. Оптимизацию условий синтеза автор проводит на основе данных анализа пористости продуктов, полученных при одной температуре в течение одного времени. Однако конверсия полимеров и скорости расходования мономеров в каждом синтезе различаются. Кроме того, автор не высказывает соображений об активности мономеров в сополимеризации, которая может в исследуемых системах меняться в ходе синтеза. Все это должно оказывать влияние на состав сополимеров, на распределение заряженных групп в них на поверхности и в объеме полимера и на пористость (распределение пор по размерам) образца. К сожалению, эти вопросы в работе не обсуждаются. Это касается как двойных сополимеров с дивинилбензолом, так и тройных с 4-винилбензилхлоридом.

4. Из раздела 3.4 остается непонятным, какие именно факторы и как влияют на поглощение CO_2. Введение автором параметра θ, называемого автором параметром эффективности каталитических центров, оказался малоинформативным и не позволил выявить корреляции между химическим составом полимера, его пористостью и способностью полимера поглощать CO_2.

5. При обсуждении селективности процесса циклоприсоединения эпоксида и CO_2 (раздел 3.5), хотелось бы увидеть предполагаемый механизм образования побочных

продуктов. Чаще всего в этих процессах под селективностью понимают соотношение между циклическим карбонатом и полимерным карбонатом.

6. В работе не хватает сравнения полученных количественных данных с литературными значениями, например, пористости, количества поглощения CO_2, селективности и каталитической активности мономеров и полимеров (предложенных авторами и другими исследователями) в реакции циклоприсоединения. Представляло интерес сравнить условия проведения реакции (температура, давление, концентрация катализатора) с использованием катализаторов, предложенных авторами и описанными в литературе, для достижения максимальных показателей конверсии, селективности и продуктивности катализатора.

Технические замечания:

1. Непонятно, зачем автор использует два варианта обозначения мономеров – M1 – M14 и [HVIm]Cl – [C_8dVIm]Br (см., например, рис. 22). Первый вариант проще с точки зрения обозначения, а второй не дает ясности о структуре мономеров. Тот же комментарий касается полимеров (см. автореферат, рис. 2).

2. В тексте не ко всем приложениям есть отсылки (например, нет для А1).

3. Рисунки 49а и 49б не согласуются друг с другом с точки зрения максимальной конверсии и селективности процесса.

Указанные в отзыве замечания и рекомендации носят рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также представлены в виде 10 докладов на российских и международных научных конференциях.

Автореферат и научные публикации достаточно полно отражают содержание диссертации. Актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертации Головачевой Анны Андреевны не вызывают сомнений.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в области высокомолекулярных соединений в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, Институте синтетических полимерных материалов РАН имени Н.С. Ениколопова, Институте физической химии и электрохимии РАН имени А.Н. Фрумкина, Санкт-Петербургском государственном университете, Московском государственном университете и в других учреждениях химического и химико-технологического профиля.

Содержание диссертации **соответствует паспорту специальности** 1.4.7 Высокомолекулярные соединения (химические науки), а именно п. 9 в части: 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.

Диссертация Головачевой Анны Андреевны «Синтез и свойства ионных полимеров на основе винилимидазолия» представляет собой завершённое научное исследование, отвечающее критериям оригинальности, новизны и практической значимости. Автор демонстрирует высокую квалификацию, глубокие знания в области химии полимеров и умение решать сложные научные задачи. Проведенное исследование, его результаты и оформление диссертации полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 01 января 2025 г.), а ее автор, Головачева Анна Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Доклад Головачевой Анны Андреевны по теме диссертации и отзыв ведущей организации были заслушаны и обсуждены на заседании секции «Высокомолекулярные соединения» Ученого совета ИНХС РАН (протокол №10 от 07.09.2026 г.).

Отзыв подготовил: кандидат химических наук (специальность 02.00.06 (1.4.7) – Высокомолекулярные соединения, химические науки), старший научный сотрудник

Денисова Юлия Игоревна

Место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
Должность: старший научный сотрудник лаборатории модификации полимеров имени Н.А. Платэ ИНХС РАН.
Контактные данные: тел.: +7 (495) 647-59-27*244, e-mail: denisova@ips.ac.ru
Сайт организации: http://www.ips.ac.ru
Электронная почта организации: tips@ips.ac.ru
Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29.

Подпись кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Денисовой Юлии Игоревны заверяю.

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, доктор химических наук, доцент

Ю.В. Костина

Вход. № 05-9149
«21» 09 2026 г.
подпись