

Научная статья
УДК 544.6.018.47-036.5
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.004

ИОННЫЕ ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ВИНИЛИМИДАЗОЛА: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ В КОНВЕРСИИ CO₂

Анна Андреевна Головачева¹, Ольга Викторовна Казарина², Анастасия Ивановна Головкина³, Захар Алексеевич Маркин⁴

^{1–4}Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^{1, 2}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹a.golovachiova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0620-0743>

²olga_kazarina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4841-2739>

³golovkina.anastasiya.2003@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-0269-9394>

⁴zakharmara@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0542-0824>

Аннотация

Представлена двухэтапная методика синтеза ионных микропористых сверхсшитых полимеров (ИССП) с функциональными группами и противоионами. ИССП получены путем полимеризации дивинилбензола, 4-винилбензилхлорида и мономеров на основе солей имидазолия с последующим гиперсшиванием по методу Фриделя – Крафтса. Полученные полимеры характеризуются высокой удельной поверхностью, развитой системой микропор и плотностью ионных центров.

Ключевые слова:

диоксид углерода, ионные полимеры, сверхсшитые полимеры, циклические карбонаты, гетерогенный катализ

Финансирование:

исследование выполнено при поддержке РФФ № 24-79-10144.

Для цитирования:

Головачева А. А., Казарина О. В., Головкина А. И., Маркин З. А. Ионные пористые полимеры на основе винилимидазола: синтез, характеристика и применение в конверсии CO₂ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 29–32. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.004.

Original article

IONIC POROUS POLYMERS BASED ON VINYLIMIDAZOLE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN CO₂ CONVERSION

Anna A. Golovacheva¹, Olga V. Kazarina², Anastasia I. Golovkina³, Zakhar A. Markin⁴

^{1–4}National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia

^{1, 2}Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹a.golovachiova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0620-0743>

²olga_kazarina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4841-2739>

³golovkina.anastasiya.2003@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-0269-9394>

⁴zakharmara@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0542-0824>

Abstract

A two-step synthesis method of ionic microporous hypercrosslinked polymers (IHCPs) with functional groups and counterions is presented. IHCPs were obtained through the polymerization of divinylbenzene, 4-vinylbenzyl chloride, and imidazolium salt-based monomers, followed by hypercrosslinking via the Friedel-Crafts method. The resulting polymers are characterized by high specific surface area, a developed microporous system, and high density of ionic centers.

Keywords:

carbon dioxide, ionic polymers, hypercrosslinked polymers, cyclic carbonates, heterogeneous catalysis

Funding:

this research was supported by the Russian Science Foundation, grant № 24-79-10144.

For citation:

Golovacheva A. A., Kazarina O. V., Golovkina A. I., Markin Z. A. Ionic porous polymers based on vinylimidazole: synthesis, characterization and application in CO₂ conversion // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025 Vol. 16, No. 4 P. 29–32. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.004.

Введение

Пористые материалы привлекают значительное внимание благодаря своей уникальной архитектуре, высокой удельной поверхности и значительному объему пор, что открывает широкие возможности их применения — от газоразделения и хранения до каталитических процессов, очистки сточных вод, а также преобразования и аккумуляции энергии. Ионные сверхсшитые полимеры (ИССП) [1] представляют собой обширный класс микропористых органических материалов, сочетающих высокоразвитую поверхность с ионной функциональностью, что придает им особые физико-химические свойства. В настоящее время существует большое разнообразие подходов синтеза ионных полимеров, среди которых можно выделить три основных: (1) прямая сополимеризация ионных и нейтральных мономеров; (2) генерация ионных фрагментов *in situ* в процессе гиперсшивки; а также (3) постсинтетическая модификация, предусматривающая введение ионных групп в уже сформированную полимерную матрицу.

Целью исследования является синтез ионных микропористых сверхсшитых полимеров с различными функциональными группами (-OH, -NH₂, -COOH и др.) и противоионами (-Cl, -Br, -I) двухстадийным методом. Также ионные полимеры должны обладать высокой удельной поверхностью и значительной концентрацией ионных центров для осуществления одностадийной конверсии CO₂ в циклические карбонаты.

Результаты исследований

На первом этапе путем реакции кватернизации [2] были получены ионные мономеры — ионные соединения — на основе 1-винилимидазола с различными функциональными группами и противоионами (рис. 1). Полученные ионные мономеры были характеризованы с помощью различных физико-химических методов: ИК-спектроскопия, ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, ТГА-ДТА, MALDI, элементный анализ, хемосорбция CO₂.

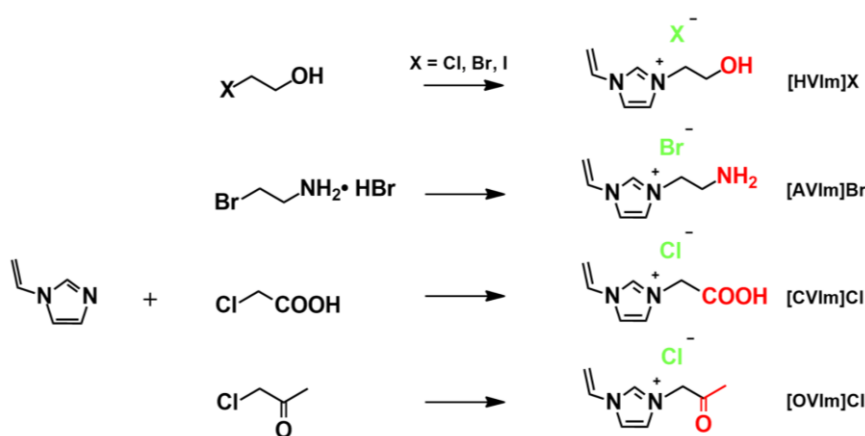


Рис. 1. Схема синтеза ионных жидкостей

На следующем этапе синтезировали два типа полимерных катализаторов на основе ионных жидкостей, полученных на первой стадии: полимеризованные ионные жидкости (ПИЖ) и ионные сверхсшитые полимеры (ИССП).

Полимеризованные ионные жидкости, синтезированные на основе ионных жидкостей и дивинилбензола (рис. 2), обладают рядом важных характеристик. К преимуществам ПИЖ относится высокое содержание ионных центров (более 60 %), что обеспечивает высокую каталитическую активность в реакции конверсии CO₂. Также ПИЖ демонстрируют термическую стабильность до 350 °С. Однако существуют и определенные ограничения: относительно небольшая удельная поверхность (около 40 м²/г) и недостаточная пористость. Эти характеристики негативно влияют на процессы массопереноса и концентрацию молекул CO₂ вокруг каталитических центров во время

протекания каталитической реакции, что может ограничивать эффективность процесса. Тем не менее ПИЖ сохраняют свою перспективность как катализаторы для различных химических процессов, особенно в условиях, где критическое значение имеют термическая стабильность и количество активных центров.

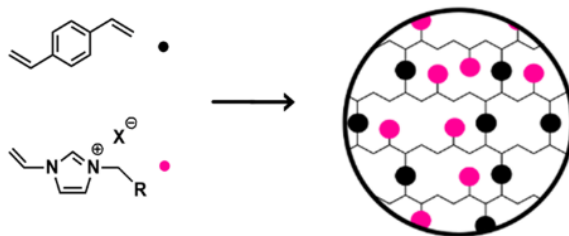


Рис. 2. Схема синтеза полимеризованных ионных жидкостей

Синтез ионных сверхсшитых полимеров (ИССП) осуществляли в два последовательных этапа. На первом этапе проводили радикальную полимеризацию мономеров — дивинилбензола (ДВБ), 4-винилбензилхлорида (ВБХ) и имидазольных ионных жидкостей (ИЖ) (рис. 3). В ходе этого процесса происходило эффективное внедрение ИЖ в формирующуюся полимерную структуру, что обеспечивало равномерное распределение ионных групп по всему объему материала. Второй этап синтеза был направлен на дополнительное сшивание полимерного каркаса. Он включал проведение реакции Фриделя – Крафтса [3] между бензольными кольцами и хлорметильными группами ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) от ВБХ, которые выступали в роли внутренних электрофилов [4]. Данная модификация структуры способствовала образованию дополнительных ковалентных связей, что значительно повышало механическую прочность и термическую стабильность полученного материала. Такой подход позволил минимизировать взаимное влияние процессов внедрения ионных мономеров и гиперсшивания. Оптимизация параметров синтеза (соотношения мономеров, концентрации инициатора, типа растворителя, температуры и продолжительности полимеризации) обеспечила формирование материалов с высокой удельной поверхностью, развитой системой микропор и значительной плотностью ионных центров. ИССП обладают сшитой полимерной структурой, высокой удельной площадью поверхности (до $750 \text{ м}^2/\text{г}$) и обильной пористостью. Адсорбционная емкость полученных катализаторов достигает $0,83 \text{ моль/г CO}_2$.

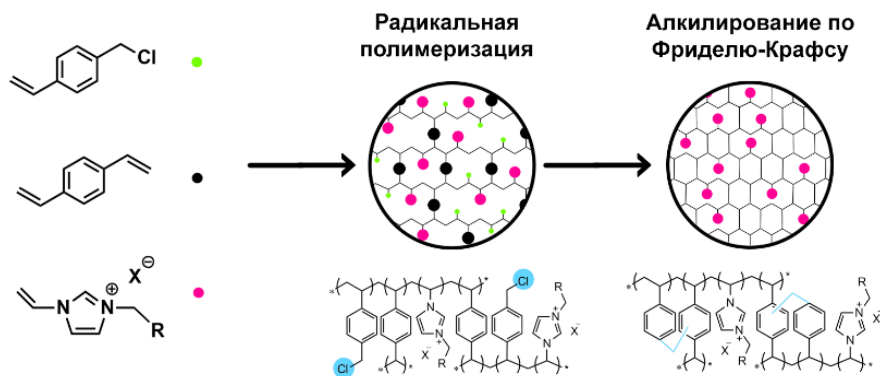


Рис. 3. Схема двухэтапного синтеза ИССП

Проведено тестирование полученных ИССП и ПИЖ в качестве катализаторов в реакции синтеза циклических карбонатов на основе CO_2 и эпихлоргидрина (рис. 4). Полученные полимерные материалы, содержащие функциональные группы ($-\text{OH}$), проявили высокую активность в процессах селективной конверсии CO_2 .

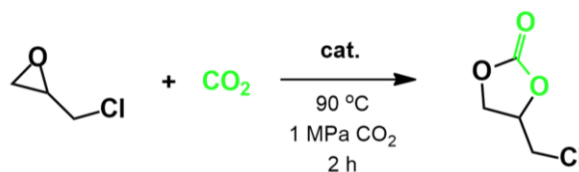


Рис. 4. Типовая реакция синтеза циклических карбонатов на основе реакции циклоприсоединения CO₂ к эпихлоргидрину

Исследовано влияние различных факторов — состава ионного фрагмента, концентрации ионных центров, пористости полученных ПИЖ и ИССП на выход и селективность получения целевого продукта. Оптимизация условий реакции (температура — 90–110 °С, давление CO₂ — 1–2 атм) обеспечила достижение высокого выхода продукта (> 90 %) за 3 ч, что демонстрирует высокую эффективность разработанных каталитических систем.

Выводы

Разработаны новые каталитические системы на основе ионных жидкостей: ПИЖ (с ионным компонентом > 60 % и удельной поверхностью менее 40 м²/г) и ИССП (с ионным компонентом менее 45 % и удельной поверхностью до 750 м²/г). Также установлена корреляция между составом катализаторов и эффективностью конверсии CO₂. При оптимальных условиях (90–110 °С, давление CO₂ — 1–2 атм) достигнута высокая селективность процесса с выходом целевого продукта > 90 % за 3 ч.

Список источников

1. Xie Y. et al. Hypercrosslinked mesoporous poly (ionic liquid) s with high ionic density for efficient CO₂ capture and conversion into cyclic carbonates // Journal of Materials Chemistry A. 2018. Т. 6. №. 15. С. 6660–6666.
2. Golovacheva A. A. et al. Optimization of CO₂ Cycloaddition to Epoxides Using Vinylimidazole-Based Ionic Compounds: Influence of Reaction Parameters on Catalytic Performance // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2025.
3. Liu J. et al. POSS-based microporous polymers: Efficient Friedel-Crafts synthesis, CO₂ capture and separation properties // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. Т. 250. С. 203–209.
4. Jia D. et al. Efficient CO₂ enrichment and fixation by engineering micropores of multifunctional hypercrosslinked ionic polymers // Chemical Engineering Journal. 2020. Т. 390. С. 124652.

References

1. Xie Y. et al. Hypercrosslinked mesoporous poly (ionic liquid) s with high ionic density for efficient CO₂ capture and conversion into cyclic carbonates // Journal of Materials Chemistry A. 2018. Т. 6. №. 15. С. 6660–6666.
2. Golovacheva A. A. et al. Optimization of CO₂ Cycloaddition to Epoxides Using Vinylimidazole-Based Ionic Compounds: Influence of Reaction Parameters on Catalytic Performance // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2025.
3. Liu J. et al. POSS-based microporous polymers: Efficient Friedel-Crafts synthesis, CO₂ capture and separation properties // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. Т. 250. С. 203–209.
4. Jia D. et al. Efficient CO₂ enrichment and fixation by engineering micropores of multifunctional hypercrosslinked ionic polymers // Chemical Engineering Journal. 2020. Т. 390. С. 124652.

Информация об авторах

А. А. Головачева — младший научный сотрудник;
О. В. Казарина — кандидат химических наук, научный сотрудник;
А. И. Головкина — магистр;
З. А. Маркин — магистр, младший научный сотрудник.

Information about the authors

A. A. Golovacheva — Research Assistant;
O. V. Kazarina — PhD (Chemistry), Researcher;
A. I. Golovkina — Bachelor;
Z. A. Markin — Master, Research Assistant.

Статья поступила в редакцию 17.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 17.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.