

УДК 66.095.26

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В СИНТЕЗЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ФОСФОР- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ. ОБЗОР

© 2023 г. Член-корреспондент РАН Н. П. Тарасова¹, Е. Г. Кривобородов^{1,*}, Я. О. Межуев^{1,2}

Поступило 19.01.2023 г.

После доработки 08.05.2023 г.

Принято к публикации 17.05.2023 г.

Проведен анализ данных литературы о совокупности реакций получения макромолекул с высоким содержанием фосфора и серы, а также рассмотрены основные подходы, позволяющие внедрять эти элементы в состав полимеров и полимерных материалов с учетом фундаментальных принципов зеленой химии. Рассмотрены методы получения функциональных полимеров в мягких условиях с минимальными затратами энергии, необходимой для проведения синтеза, из внешних источников, которые могут стать новыми точками роста “зеленых” промышленных технологий. Особое внимание уделено рассмотрению вопросов синтеза полифосфазенов и полифосфозэфиров биомедицинского назначения, а также проведению реакции обратной вулканизации с образованием полимеров, находящих применение в сорбционной очистке сточных вод, создании источников тока и ИК-оптики.

Ключевые слова: полимеризация фосфора, полифосфозэфиры, синтез тиоколов, ионные жидкости, фосфорсодержащие полимеры, серосодержащие полимеры, обратная вулканизация, полифосфазены, биомедицинские полимеры, серный катод

DOI: 10.31857/S2686953523600022, EDN: CHGMYK

I. ВВЕДЕНИЕ

В первой четверти XXI столетия общая численность населения планеты достигла почти 8 млрд человек. Быстрые темпы роста этого показателя стимулируют различные области промышленного производства к наращиванию мощностей, что сразу или в ближайшей перспективе усиливает факторы воздействия на окружающую среду. Это, в свою очередь, сказывается на множестве компонентов экосферы, что нашло отражение в концепции планетарных границ, представленной в 2009 г. научной группой под руководством Й. Рокстрема [1]: из 9 показателей 5 уже превысили граничные значения. В частности, нарушены биогеохимические циклы азота и фосфора [2].

К нерешенным проблемам также относится увеличение количества серосодержащих отходов вследствие роста мощностей по переработке углеводородного сырья. Согласно последним оценкам, ежегодный избыток элементной серы составляет примерно 7 мегатонн, а общее производство этого сырья давно превышает его спрос на рынке [3]. В результате в некоторых областях РФ, где переработка каустобиолитов ведется особенно активно, образовались серосодержащие отвалы (рис. 1), оказывающие негативное воздействие на окружающую среду [4].

Вышеописанные обстоятельства актуализируют исследования, нацеленные на модификацию существующих или создание новых технологий получения материалов с высоким содержанием фосфора или серы. Одним из перспективных направлений является синтез фосфор- и серосодержащих полимеров. В настоящем мини-обзоре внимание сосредоточено на современных перспективных направлениях или уже имеющих опыт коммерческого использования технологиях синтеза высокомолекулярных соединений с высоким содержанием фосфора и серы. Особое внимание обращено на возможные области исполь-

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

*E-mail: vv1992@yandex.ru



Рис. 1. Серные отвалы на территории Астраханского ГПЗ [5]. Рисунок воспроизведен из открытых источников.

зования образующихся макромолекул и соответствие процессов принципам зеленой химии.

II. КОНВЕРСИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА В ПОЛИМЕРНУЮ ФОРМУ

В настоящее время получение красного фосфора, широко применяемого в производстве фосфидов [6], антипиренов [7], полупроводников [8] и зажигательных смесей [9], в основном осуществляется термической конверсией белого фосфора. В силу чрезвычайно высокой химической активности белого фосфора данный процесс, протекающий при температурах порядка 250–300°C, обладает рядом технологических рисков и требует строгого соблюдения технологических условий.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева уже более 40 лет проводятся поиски альтернативных путей конверсии белого фосфора в полимерную форму, в частности, под воздействием γ -излучения ^{60}Co , в различных средах при нормальных давлении и температуре [10–17].

В качестве дополнительных компонентов реакционной среды были использованы ионные жидкости различного состава [18]. Известно, что, помимо высокой растворяющей способности, ионные жидкости обладают рядом свойств, которые обуславливают их применение в качестве катализаторов или стабилизирующих агентов [19–22]. В частности, ионные жидкости характеризуются радиационно-химической устойчивостью [23–34].

Было обнаружено, что добавление ионных жидкостей приводит к повышению выхода про-

дукта (красного фосфора) и высокой селективности реакции. Строение и концентрация ионных жидкостей оказывают непосредственное влияние на скорость реакции, поэтому были исследованы процессы трансформации белого фосфора в красный в присутствии различных ионных жидкостей (табл. 1) [18].

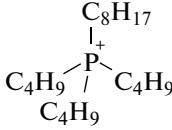
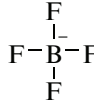
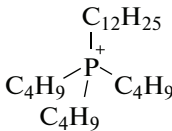
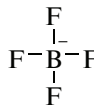
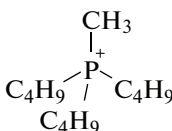
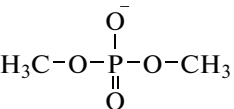
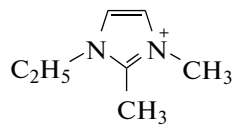
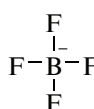
Как было показано в ряде исследований [35], кватернизированный фосфониевый катион проявляет повышенную активность по отношению к сольватированным электронам, что, предположительно, приводит к ингибированию реакции роста полимерной цепи. В остальных случаях (при введении в среду имидазольевых или пирролидиниевых ионных жидкостей) радиационно-химический выход продукта увеличивался на несколько порядков, а совокупность взаимодействий ионного характера между молекулами P_4 и ионной жидкости, а также с радиолитическими интермедиатами, приводили к образованию комплексных структур. Это влечет за собой изменение состава конечного высокомолекулярного соединения, и, таким образом, создает возможность управления ходом процесса за счет варьирования концентрации ионной жидкости в реакционной среде [17].

Реакционную способность полученных фосфорсодержащих полимеров оценивали путем анализа их взаимодействия с α -метилстиролом по реакции Трофимова–Гусаровой [36]. Результаты исследования позволили выявить значительный потенциал применения полученных полимеров для синтеза фосфорорганических соединений, по сравнению с коммерчески доступным

Таблица 1. Структура ионных жидкостей, используемых в качестве компонента реакционной среды при синтезе фосфорсодержащих полимеров [18]

ИЖ	Формула	Строение катиона	Строение аниона
Трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия	[BuMeIm]CF ₃ SO ₃		
Тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия	[BuMeIm]BF ₄		
Гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия	[BuMeIm]PF ₆		
Бис(трифторметилсульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия	[EtMeIm]N(SO ₂ CF ₃) ₂		
Бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилпирролидиния	[BuMePyr]N(SO ₂ CF ₃) ₂		
Трис(пентафторэтил)трифторфосфат 1-гексил-3-метилимидазолия	[HeMeIm](C ₂ F ₅) ₃ PF ₃		
Бис(трифторметилсульфонил)имид триэтилоктилфосфония	[Et ₃ OcP]N(SO ₂ CF ₃) ₂		
Бис(трифторметилсульфонил)имид триэтилдодecilфосфония	[Et ₃ DdP]N(SO ₂ CF ₃) ₂		
Бис(трифторметилсульфонил)имид три- <i>n</i> -бутилметилфосфония	[Bu ₃ MeP]N(SO ₂ CF ₃) ₂		
Бис(трифторметилсульфонил)имид три- <i>n</i> -бутилоктилфосфония	[Bu ₃ OcP]N(SO ₂ CF ₃) ₂		
Бис(трифторметилсульфонил)имид три- <i>n</i> -бутилдодecilфосфония	[Bu ₃ DdP]N(SO ₂ CF ₃) ₂		

Таблица 1. Окончание

ИЖ	Формула	Строение катиона	Строение аниона
Тетрафторборат три- <i>n</i> -бутилоктил-фосфония	$[\text{Bu}_3\text{OcP}]\text{BF}_4$		
Тетрафторборат три- <i>n</i> -бутилдодецил-фосфония	$[\text{Bu}_3\text{DdP}]\text{BF}_4$		
Диметилфосфат три- <i>n</i> -бутилдодецил-фосфония	$[\text{Bu}_3\text{MeP}](\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$		
Тетрафторборат 1- <i>n</i> -бутил-2,3-диметилимидазолия	$[\text{BuMe}_2\text{Im}]\text{BF}_4$		

Im – имидазолий, Руг – пирролидиний, Р – фосфоний.

красным фосфором: в пересчете на фосфор конверсия составила 100%, в отличие от 80%, обычно достигаемых при взаимодействии красного фосфора с α -метилстиролом.

В результате проведенных экспериментальных работ установлено, что степень конверсии белого фосфора в полимеры с высоким содержанием фосфора под воздействием γ -излучения ^{60}Co существенно зависит от параметров реакционной среды. Введение ионных жидкостей позволяет контролировать процесс за счет возможности подбора пары “катион–анион” ионной жидкости и ее концентрации, что значительно сказывается на скорости протекания реакции и форме частиц конечного полимерного продукта [17, 18].

Сообщалось о возможности получения полимерных форм фосфора электрохимическим путем, однако процесс протекает с низким выходом конечного продукта [37]. Температура, необходимая для конверсии белого фосфора в полимерную форму, может быть уменьшена за счет предварительного инкапсулирования белого фосфора в углеродные нанотрубки [38]. Показана принципиальная возможность получения полимерного (красного) фосфора при облучении белого фосфора пучком ускоренных электронов. Степень конверсии составила около 70–75% [39].

III. ПОЛИМЕРЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА

Из числа высокомолекулярных соединений с высоким содержанием фосфора можно выделить

полифосфазены, обладающие значительными перспективами применения за счет высокой функциональности, обусловленной возможностью варьирования состава и структуры этих полимеров [40].

Полифосфазены актуальны для таких сфер химической инженерии, как синтез полимерных электролитов [41, 42], гидрогелей [43] и полимеров биомедицинского назначения [44]. Синтез линейных полифосфазенов в большинстве случаев осуществляется в две стадии. На первой стадии получают полидихлорфосфазен, а на второй стадии производят замещение атомов хлора под действием широкого круга нуклеофилов [45].

Простейшим и исторически первым способом получения полидихлорфосфазена является полимеризация циклического тримера $[\text{NPCl}_2]_3$ путем раскрытия фосфазенового цикла с образованием полидихлорфосфазена $[-\text{NPCl}_2-]_n$, протекающая при пониженном давлении и температуре $\approx 250^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов (схема 1) [46]. Полимеризация циклического тримера $[\text{NPCl}_2]_3$ приводит к образованию преимущественно линейного полимера [47], однако наличие небольшого количества воды способствует сшивке цепей [48].

Добиться понижения температуры при проведении синтеза $[-\text{NPCl}_2-]_n$ данным способом можно использованием катализаторов, таких как фосфорная кислота, хлориды металлов или другие кислоты Льюиса [49, 50].

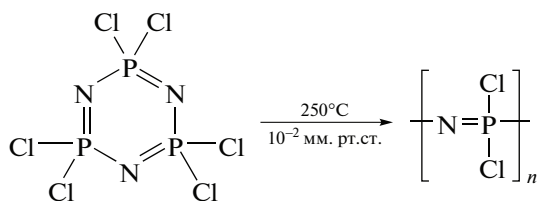


Схема 1. Синтез $[-NPCl_2-]_n$ путем раскрытия фосфазенового цикла $[NPCl_2]_3$ [46].

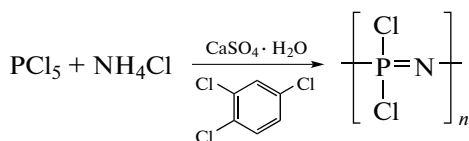


Схема 2. Синтез $[-NPCl_2-]_n$ из пентахлорида фосфора и хлорида аммония [50].

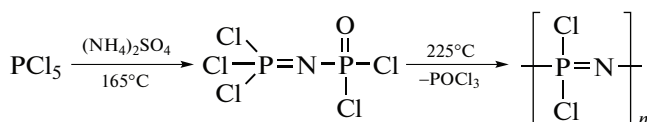


Схема 3. Синтез $[-NPCl_2-]_n$ поликонденсацией дихлорфосфиноиминотрихлорфосфорана.

В качестве альтернативы вышеописанной методике получения $[-NPCl_2-]_n$, требующей энергозатрат на достижение пониженного давления, можно привести синтез полидихлорфосфазена с помощью частичного аммонолиза пентахлорида фосфора в присутствии двухводного сульфата кальция и сульфаминовой кислоты в среде 1,2,4-трихлорбензола (схема 2) [50].

Также известно, что пентахлорид фосфора при 165°C взаимодействует с сульфатом аммония с образованием дихлорфосфиноиминотрихлор-

фосфорана. Данную реакцию можно использовать как первую ступень при синтезе $[-NPCl_2-]_n$ по механизму поликонденсации в отсутствие растворителя (схема 3) [51].

Схожим методом получения $[-NPCl_2-]_n$, приведенным на схеме 3, является поликонденсация трихлортриметилсилилфосфоранимина, активируемая пентахлоридом фосфора и протекающая в растворе дихлорметана при комнатной температуре с образованием триметилхлорсилана как побочного продукта (схема 4) [52]. В качестве инициатора также может быть использован дихлорид трифенилфосфина [53]. Поликонденсация трихлортриметилсилилфосфоранимина как метода получения $[-NPCl_2-]_n$ является предпочтительной с точки зрения контроля молекулярной массы, а сам процесс можно отнести к *one-pot*-синтезу, не требующему затрат на поддержание температуры и давления. При этом исходный трихлортриметилсилилфосфоранимин является доступным в синтетическом отношении соединением.

К контролируемым процессам можно отнести синтез фторэтоксизамещенных полифосфазенов с невысокой молекулярной массой 25 кДа, осуществляемый анионной полимеризацией трифторэтоксифосфоранимина при температуре 125°C в среде диглима в присутствии *N*-метилимидазола и воды (схема 5) [54].

К гидролитически устойчивым полифосфазенам относятся полиарил- и полиалкилфосфазены, синтез которых может быть осуществлен как алкилированием или арилированием полидихлорфосфазена, так и взаимодействием бромфосфораниминов с триметилфосфитом (схема 6) [55].

Другим направлением синтеза фосфазенов является получение разветвленных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена в результате нуклеофильного замещения шести атомов хлора под действием фенолят-анионов различного строения. В последнем случае возможно введение различных функциональных групп, включая кар-

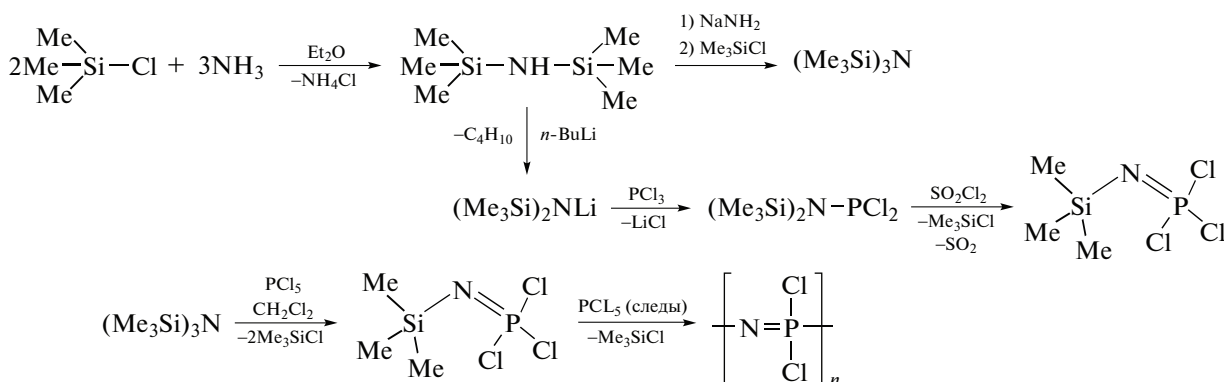


Схема 4. Синтез полидихлорфосфазена из трихлортриметилсилилфосфоранимина [52].

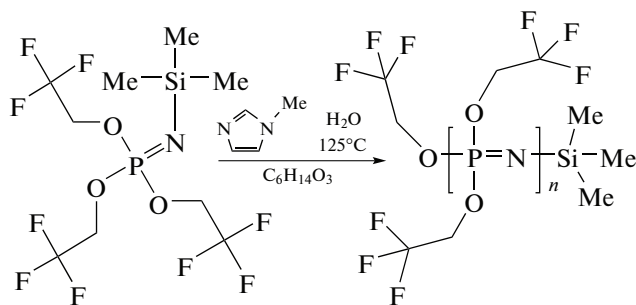


Схема 5. Анионная полимеризация трифторэтоксифосфоранимина [54].

бонильные, азометиновые, карбоксильные, эпоксидные и аминогруппы, обеспечивающих широкие возможности модификации полимерных материалов с целью понижения горючести, увеличения адгезии к металлам и тканям зуба, повышения прочности и регулирования ряда других свойств [56–61]. В частности, значительного упрочнения углеродосодержащих композитов удалось достичь в результате предварительного окисления углеродных волокон азотной кислотой с введением поверхностных карбоксильных и гидроксильных групп с последующей модификацией гексахлорциклотрифосфазеном и 4,4'-диаминодифенилоксидом [62]. При этом наблюдался эффект армирования композитов, сопоставимый по величине с достигнутым при модификации поверхности углеродных волокон поли(*o*-фенилендиамином) [63].

Еще одним примером полимеров со значительным содержанием фосфора являются полифосфоэфиры. Они представляют собой перспективные материалы для биомедицинских композиций благодаря их способности к биоразложению, биосовместимости, широким функциональным возможностям и сходству с биомакромолекулами, такими как нуклеиновые кислоты [64, 65]. В физиологических условиях полифосфоэфиры способны разлагаться с образованием низкомолекулярных продуктов в результате гидролитического или ферментативного расщепления фосфоэфирных связей, что обеспечило интерес к этой группе полимеров для применения в медико-биологических областях [65, 66]. Полифосфоэфиры могут быть синтезированы в общем случае двумя различными путями: поликонденсацией дихлорангидридов арил- или алкилфосфоновых кислот с диолами (дифенолами) [67] и полимеризацией с раскрытием цикла фосфотриэфиров (схема 7) [68]. Производные фосфотриэфиров доступны в синтетическом отношении и могут быть синтезированы из диолов и хлорида фосфора (III) (схема 7).

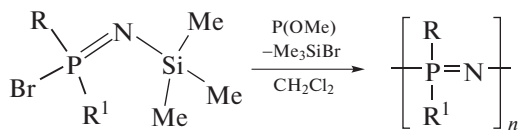


Схема 6. Синтез полиарил- и полиалкилфосфазенов поликонденсацией бромфосфораниминов, где R – алкильная группа, R¹ – арильная группа [55].

Анионная полимеризация с раскрытием цикла фосфотриэфиров осуществляется при катализе кислотами Льюиса в присутствии спиртов в качестве соинициаторов. В качестве кислот Льюиса традиционно используют 2-этилгексаноат олова (II) и изопропилат алюминия. Для достижения более высоких значений молекулярной массы полифосфоэфиры предпочтительнее использовать основный органический катализ [65] 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-еном (DBU) или 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-еном (TBD) (схема 8) [69–75].

Получение полифосфоэфиров с выходом 98% и молекулярной массой 70000 в течение 80 мин возможно с добавлением к DBU производных тиомочевина [76]. Тиомочевина способна к активации фосфоэфиров посредством образования водородных связей с группой O=P, тогда как DBU образует водородную связь с гидроксильной группой спирта, выполняющего роль инициатора (соинициатора), что способствует нуклеофильному раскрытию цикла (схема 9).

Новые возможности функционализации полифосфоэфиров связаны с введением в боковые цепи заместителей, содержащих двойные и тройные связи [77–80]. Описаны способы химической модификации ненасыщенных полифосфоэфиров с помощью “клик-реакций”, таких как азид-алкиновое 1,3-циклоприсоединение по Хьюсгену [81] и введение алкилтиогрупп посредством сопряженного присоединения по Михаэлю [81, 82] или тиол-еновой реакции [83].

IV. ПОЛИМЕРЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ

Серосодержащие полимеры разнообразны по структуре и свойствам [84–90] и объединяют полимерную серу, полисульфиды, тиоколы, полисульфоны и макромолекулярные сульфокислоты. Из перечисленных классов серосодержащих полимеров наиболее высоким содержанием серы обладают тиоколы и их аналоги, поэтому данный раздел будет посвящен преимущественно этим макромолекулам, а также рассмотрению реакции обратной вулканизации, прочно вошедшей в синтетическую практику в последние два десятилетия. Взаимодействие ненасыщенных соединений с элементарной серой, по всей видимости, является общим методом синтеза высокосернистых

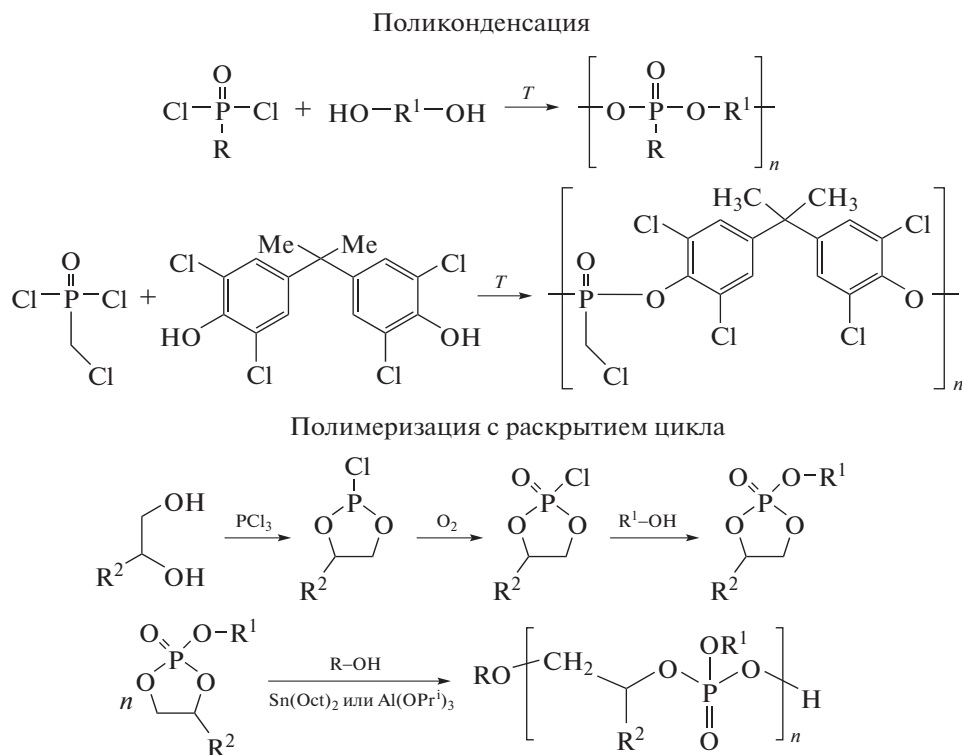


Схема 7. Методы синтеза полифосфозэфиров.

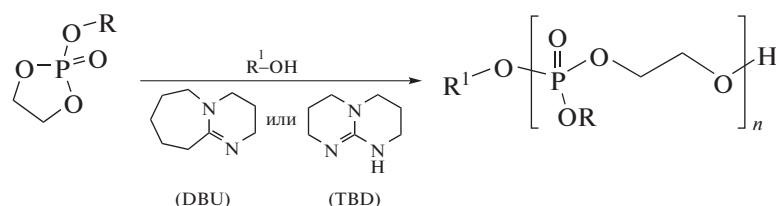


Схема 8. Полимеризация с раскрытием диоксофосфоланового цикла при помощи катализаторов DBU или TBD [69].

полимеров. Реакция начинается с гомолиза S—S-связей цикла S₈ с последующим присоединением радикалов к ненасыщенным фрагментам, что приводит к встраиванию протяженных олигосульфидных фрагментов между остатками ненасыщенных мономеров (схема 10) [91–100].

Число непредельных соединений, используемых в реакции обратной вулканизации, непрерывно увеличивается; некоторые известные примеры приведены на рис. 2.

В совокупности с простотой синтеза и особыми механическими, сорбционными, оптическими и

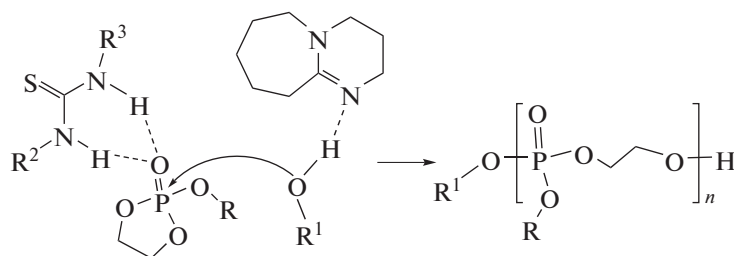
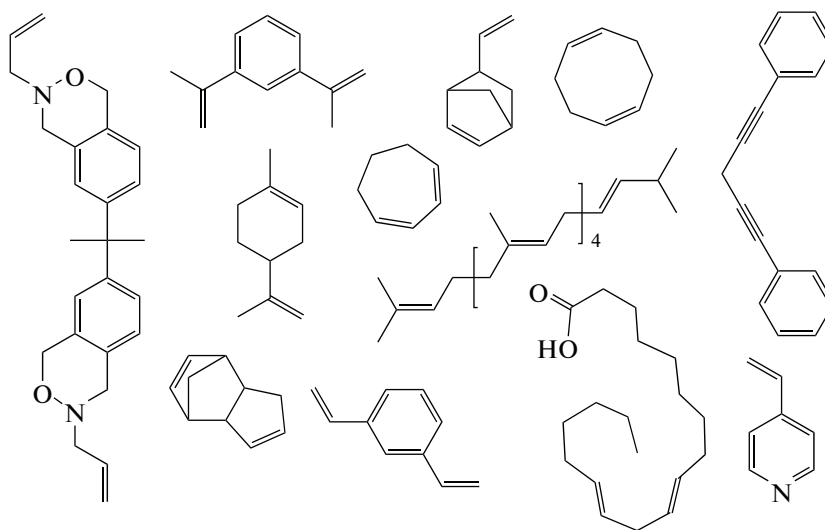
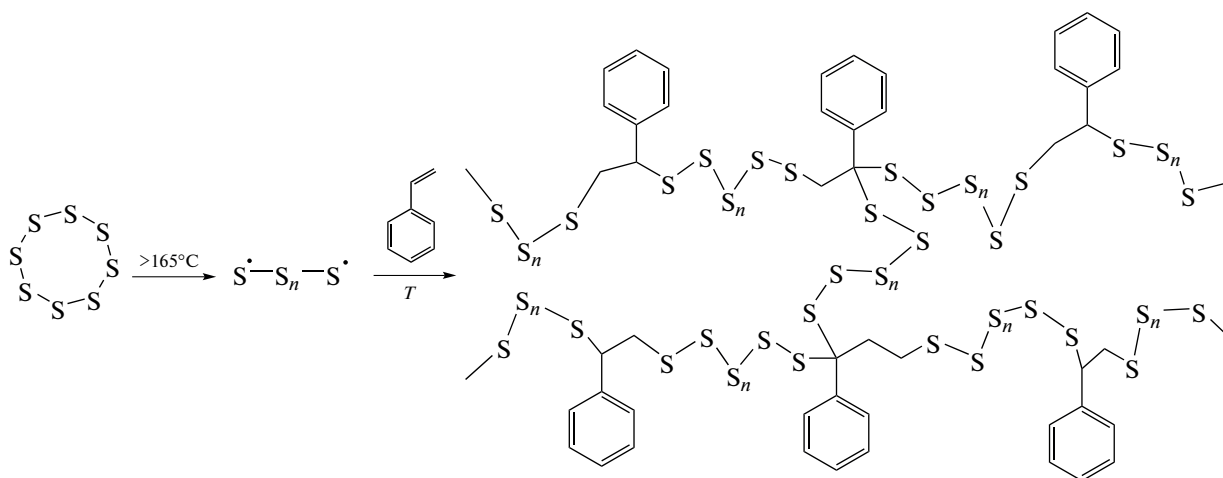


Схема 9. Синтез полифосфозэфиров с применением каталитической системы DBU/тиомочевина [76].



пренилбензола и коммерческого полиметилметакрилата. Сорбционная емкость полученного материала составляет 327.7 (мг Hg^{2+})/г. За счет большой величины удельной поверхности введение волокон в раствор HgCl_2 даже с небольшой концентрацией (20 м. д.) позволяет добиться высокой эффективности удаления ртути ($\approx 99\%$) уже за несколько секунд [104]. На основе сополимера винилового спирта и акриловой кислоты [105] и полиакрилонитрила [106] в качестве носителей также были получены эффективные сорбенты для извлечения катионов ртути.

Еще одной областью применения высокосернистых соединений является ИК-оптика [107–111]. При содержании более 60 мас. % серы в полимере, синтезируемом методом обратной вулканизации с использованием диизопропенилбензола или лимонена, образующиеся материалы способны пропускать свет в ближнем и среднем инфракрасных диапазонах, а также имеют показатель преломления, превышающий 1.8 [112]. Традиционно при создании оптических устройств, таких как приборы ночного видения, ИК-спектрометры, лидар-системы и др., используются материалы на основе германия или кремния, спрос на которые достаточно высок, что значительно сказывается на их общей стоимости. Поэтому продукты обратной вулканизации могут служить экономически целесообразной альтернативой. В частности, оптические материалы повышенной прочности и невысокой стоимости были получены обратной вулканизацией триизопропенилбензола (рис. 3) [113]. В целях изменения оптических свойств серосодержащих полимеров в их состав можно вводить селен. Включение от 10 мас. % селена в состав полимерного материала приводит к более широкому окну пропускания в ближнем и среднем ИК-диапазонах, а показатель преломления при этом может быть увеличен до 2.1 для света с длиной волны в диапазоне 1554–633 нм [114, 115].

Другой особенностью свойств продуктов обратной вулканизации является наличие значительного числа атомов серы с нулевой степенью окисления, что позволяет использовать эти полимеры в качестве аналогов серного электрода. С учетом тенденции перехода к “зеленым” источникам энергии, перезаряжаемые металл-ионные батареи с длительным сроком службы, высокой плотностью тока и безопасностью становятся все более предпочтительными. В качестве катодного компонента в Li–S-аккумуляторах было изучено большое количество различных серосодержащих полимерных материалов, в том числе, полученных методом обратной вулканизации [116–121]. Так, значения удельной емкости первых аккумуляторов на основе макромолекулярных электродов, синтезированных методом обратной вулканизации дивинилбензола, составляли: начальная —

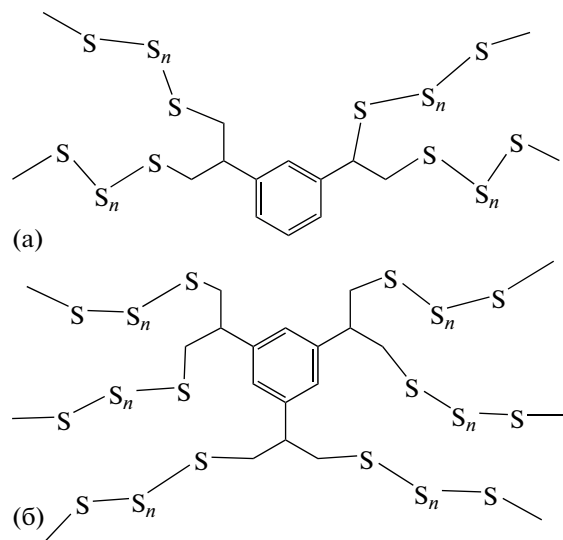


Рис. 3. Структура макромолекулярных продуктов обратной вулканизации диизопропенилбензола (а) и триизопропенилбензола (б).

1225 мА ч г^{-1} , 1005 мА ч г^{-1} — после 100 циклов разряд-заряд, 635 мА ч г^{-1} — после 500 циклов разряд-заряд, при кулоновской эффективности 99% [121]. Установлено, что механизм электрохимической реакции не имеет принципиальных отличий от реализуемого в традиционных Li–S-аккумуляторах эффекта “полисульфидного челнока” [122]. В последующих работах было продемонстрировано, что схожими электрохимическими характеристиками обладают прототипы Li–S-аккумуляторов, где в качестве катода могут выступать материалы на основе серы и дивинилбензола [123], диэтинилбензола [124], стирола [125], мирцена [126] и др. [122]. Значения удельной емкости и кулоновской эффективности аккумуляторов на основе макромолекулярных продуктов обратной вулканизации ненасыщенных соединений сравнительно высоки при сопоставлении с их аналогами на основе других серосодержащих материалов [127]. К преимуществам описанного подхода также стоит отнести его относительную дешевизну по сравнению с техническими решениями с использованием графена [128] или углеродных нанотрубок [129]. Однако, как уже упоминалось выше, данная технология не позволяет уйти от проблемы полисульфидного челнока, являющегося главной причиной малого срока службы Li–S-аккумуляторов. Из полимерных композиций с высоким содержанием серы наибольшие количество циклов разряд-заряд с низкими потерями удельной емкости продемонстрировали полисульфидные материалы с триазиновыми каркасами [130], бензоксазинами [131] и тритиоциануровой кислотой [132].

V. (ФОСФОНООКСИ)ОЛИГОСУЛЬФАНИДЫ

Для внедрения элементарной серы в состав химических соединений требуются значительные энергозатраты на создание повышенной температуры, необходимой для перевода S_8 в линейную бирадикальную форму. Вместе с тем в последнее время появились сообщения об активации S_8 в относительно мягких условиях. Циклооктасера подвергается раскрытию цикла под действием различных химических агентов, что способствует снижению затрат энергии, необхо-

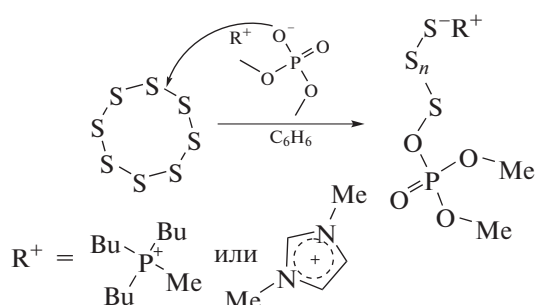


Схема 11. Раскрытие цикла S_8 при нуклеофильном воздействии диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с образованием (фосфоноокси)олигосульфанидов.

димой для ее химической ассимиляции. Так, сообщается об электрофильном воздействии на цикл S_8 , приводящем к его раскрытию в присутствии некоторых соединений металлов [133–136], и способах полимеризации серы под действием излучений различной природы [137–139]. Однако наибольшее распространение получила нуклеофильная активация цикла S_8 , реализующаяся в мягких условиях [140]. Недавно обнаружено, что при нуклеофильном воздействии диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей происходит раскрытие кольца циклооктасеры при комнатной температуре и нормальном давлении [141].

При взаимодействии диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементарной серой в среде бензола образуются новые соединения, содержащие длинные линейные олигосульфидные цепочки с отрицательно заряженным атомом серы на конце – (фосфоноокси)олигосульфаниды (схема 11). Противоионом выступает исходный катион ионной жидкости, например, четвертичный фосфониевый [142] или диалкилимидазолиевый [143].

Благодаря локализованному на конце олигосульфидной цепи отрицательному заряду, (фосфоноокси)олигосульфаниды обладают выраженными нуклеофильными свойствами, что открывает новые возможности их использования в

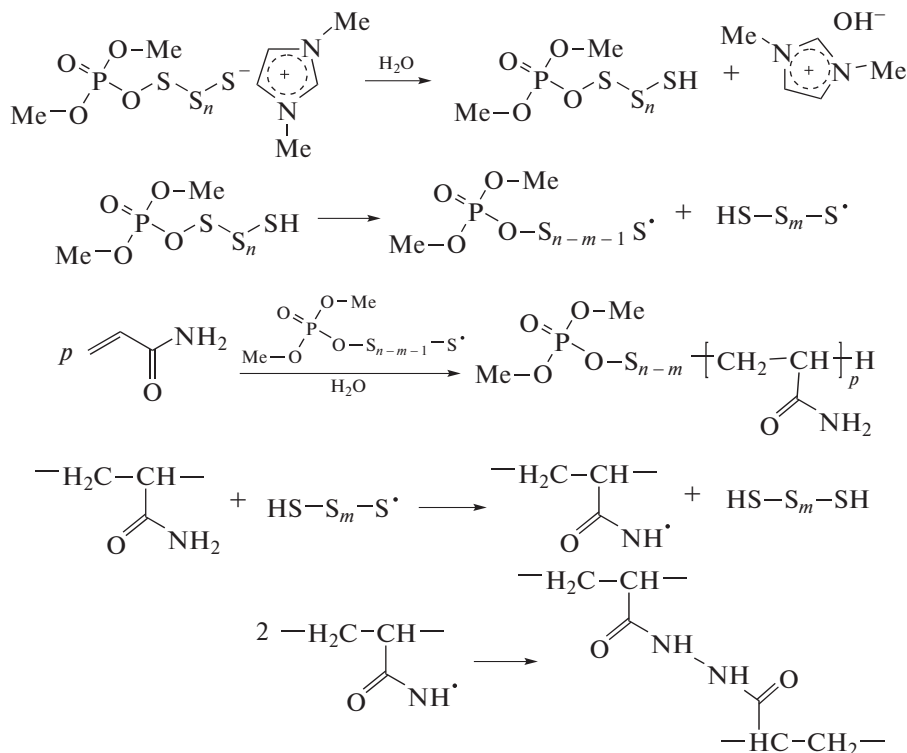


Схема 12. Синтез сшитого полиакриламида в присутствии (фосфоноокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия [146].

качестве иницирующих агентов при анионной полимеризации электронодефицитных мономеров. При нормальных условиях (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия способен иницировать полимеризацию этил-2-цианоакрилата [144], формальдегида [145] и акриламида [146], причем в последнем случае образуется сшитый полиакриламид, ограниченно набухающий в воде. Механизм образования полиакриламидного геля сложен и требует детального исследования, но, вероятно, связан с гомолизом S—S-связей в водной среде (схема 12).

Образование гидрогеля также наблюдалось при радикальной сополимеризации *N*-винил-2-пирролидона и глицидилметакрилата в присутствии (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия. В последнем случае сшивка цепей является следствием раскрытия эпоксидного цикла остатков глицидилметакрилата в результате взаимодействия с нуклеофильным концевым атомом серы (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия [147].

Как видно из схемы 12, олигосульфидная цепь может быть подвержена гомолизу, что влечет за собой образование свободных радикалов. Это дает возможность рассматривать (фосфонокси)олигосульфаниды в качестве перспективных агентов для синтеза блок-сополимеров в мягких условиях.

VI. ВЫВОДЫ

Очерчен круг методов получения серо- и фосфорсодержащих неорганических и элементоорганических полимеров, которые потенциально могут быть привлекательными для развития “зеленых” технологий. Проведен анализ результатов оригинальных исследований, направленных на синтез циклических олигофосфазенов, линейных полифосфазенов, полифосфозэфиров и тиоколов в мягких условиях. Показано, что низкотемпературная ассимиляция элементной серы возможна при использовании диметилфосфат-содержащих ионных жидкостей с образованием реакционно-способных олигомеров, которые могут быть использованы в качестве новых инициаторов анионной и радикальной полимеризации ряда мономеров, в том числе с образованием полимерных сеток. Потенциальные области применения рассматриваемых полимеров включают запасание и генерацию энергии посредством создания катодов литий-серных источников тока, демеркуризацию сточных вод, создание надежной ИК-оптики пониженной себестоимости и получение новых биоматериалов. Обозначены основные направления получения серо- и фосфорсодержащих полимеров, которые могут перейти из числа надежных методов лабораторного синтеза макро-

молекул к принципиально новым масштабам использования в химической промышленности.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-23-00543.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rockström J., Steffen W., Noone K., Persson A., Stuart Chapin F., Lambin E., Lenton T., Scheffer M., Folke C., Schellnhuber H., Nykvist B., de Wit C., Hughes T., Van der Leeuw S., Rodhe H., Sörlin S., Snyder P., Costanza R., Svedin U., Falkenmark M., Karlberg L., Corell R., Fabry V., Hansen J., Walker B., Liverman D., Richardson K., Crutzen P., Foley J. // *Nature*. 2009. V. 461. P. 472–475. <https://doi.org/10.1038/461472a>
2. Metson G., Brownlie W., Spears B. // *npj Urban Sustain.* 2022. V. 2. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.1038/s42949-022-00076-8>
3. Karunarathna M., Lauer M., Thiounn T., Smith R., Tennyson A. // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 15683–15690. <https://doi.org/10.1039/C9TA03222C>
4. Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Mezhu-
ev Ya.O. // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 9008–9020. <https://doi.org/10.1039/D0RA10507D>
5. Газпром переработка // Доступно по: <https://pere-rabotka.gazprom.ru/press/news/2019/10/889/>. Ссылка активна на 23.08.2023 г.
6. Xiao P., Chen W., Wang X. // *Adv. Energy Mater.* 2015. V. 5. P. 1500985. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500985>
7. Chen L., Wang Y.-Z. // *Polym. Adv. Technol.* 2010. V. 21. P. 1–26. <https://doi.org/10.1002/pat.1550>
8. Ansari S.A., Khan Z., Ansari M.O., Cho M. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 44616–44629. <https://doi.org/10.1039/C6RA06145A>
9. Cisse L., Mrabet T. // *Phosphorus Res. Bull.* 2004. V. 15. P. 21–25. https://doi.org/10.3363/prb1992.15.0_21
10. Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V. // *Dokl. Chem.* 2011. V. 437. № 1. P. 53–56. <https://doi.org/10.1134/S0012500811030049>
11. Sukhov B., Malysheva S., Vakul'skaya T., Tirsky V., Martynovich E., Smetannikov Y., Tarasova N. // *Arkivoc.* 2003. V. 13. P. 196–204. <https://www.arkat-usa.org/get-file/19755>
12. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Артемкина И.М., Лавров И.А., Синайский М.А., Ермаков В.И. // *ДАН.* 2006. V. 410. № 5. P. 640.
13. Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Artemkina I.M., Vilesov A.S. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2008. V. 183. № 2–3. P. 586–593. <https://doi.org/10.1080/10426500701765004>
14. Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Vilesov A.S., Zanin A.A. // *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. № 11.

- P. 2115–2122.
<https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-10-14>
15. Tarasova N.P., Zanin A.A., Smetannikov Yu.V., Vilesov A.S. // *C. R. Chim.* 2010. V. 13. № 8–9. P. 1028–1034.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.05.013>
 16. Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Zanin A.A. // *Dokl. Chem.* 2013. V. 449. P. 111–113.
<https://doi.org/10.1134/S0012500813040010>
 17. Tarasova N.P., Zanin A.A. // *Pure Appl. Chem.* 2019. V. 91. № 4. P. 671–686.
<https://doi.org/10.1515/pac-2018-0716>
 18. Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifant'ev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babayev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Y., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.K., Flid V.R., Loginova M.E., Kozlovsky I.A. // *ChemChemTech.* 2021. V. 64. P. 4–121.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216409.6465>
 19. Tarannum A., Muvva C., Mehta A., Rao J.R., Fathima N.N. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 4022–4033.
<https://doi.org/10.1039/C5RA22441A>
 20. Steinrück H.-P., Wasserscheid P. // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. P. 380–397.
<https://doi.org/10.1007/s10562-014-1435-x>
 21. Welton T. // *Coord. Chem. Rev.* 2004. V. 248. № 21–24. P. 2459–2477.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.04.015>
 22. Gaur A., Avula N., Balasubramanian S. // *J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 124. № 40. P. 8844–8856.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04939>
 23. Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G. // *Dokl. Phys. Chem.* 2022. V. 503. P. 39–44.
<https://doi.org/10.1134/S0012501622040017>
 24. Jagadeeswara Rao Ch., Venkatesan K.A., Tata B.V.R., Nagarajan K., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. // *Radiat. Phys. Chem.* 2011. V. 80. № 5. P. 643–649.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.01.012>
 25. Tarábek P., Liu S., Haygarth K., Bartels D.M. // *Radiat. Phys. Chem.* 2009. V. 78. P. 168–172.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2008.11.006>
 26. Yuan L., Peng J., Xu L., Zhai M., Li J., Wei G. // *Radiat. Phys. Chem.* 2009. V. 78. P. 1133–1136.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.07.003>
 27. Dhiman S.B., Goff G.S., Runde W., LaVerne J.A. // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 453. № 1–3. P. 182–187.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.056>
 28. Shkrob I.A., Marin T., Cheremisinov S.D., Wishart J. // *J. Phys. Chem. B.* 2011. V. 115. № 37. P. 10927–10942.
<https://doi.org/10.1021/jp206579j>
 29. Shkrob I.A., Marin T.W., Cheremisinov S.D., Wishart J. // *J. Phys. Chem. B.* 2011. V. 115. № 14. P. 3872–3888.
<https://doi.org/10.1021/jp2003062>
 30. Ao Y., Yuan W., Yu T., Peng J., Li J., Zhai M., Zhao L. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 5. P. 3457–3462.
<https://doi.org/10.1039/c4cp04294h>
 31. Guleria A., Singh A.K., Adhikari S., Sarkar S.K. // *Dalton Trans.* 2014. V. 49. P. 609–625.
<https://doi.org/10.1039/C3DT51265G>
 32. Mincher B.J., Wishart J.F. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2014. V. 32. № 6. P. 563–583.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2014.925687>
 33. Ao Y., Peng J., Yuan L., Cui Z., Li C., Li J., Zhai M. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 12. P. 4299–4305.
<https://doi.org/10.1039/C2DT32418K>
 34. Le Rouzo G., Lamouroux C., Dauvois V., Dannoux A., Legand S., Durand D., Moisy P., Moutiers G. // *Dalton Trans.* 2009. V. 38. № 31. P. 6175–6184.
<https://doi.org/10.1039/B903005K>
 35. Tarasova N.P., Smetannikov Y.V., Polyansky D.E. Synthesis of Polymeric Forms of Phosphorus. In: *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*. Rogers R.D., Seddon K.R., Volkov S. (Eds.). Kluwer Academic Publishers, Boston, 2003.
https://doi.org/10.1007/978-94-010-0127-4_32
 36. Trofimov B.A., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., Kuimov V.A., Sukhov B.G., Tarasova N.P., Smetannikov Y.V., Vilesov A.S., Sinegovskaya L.M., Arsent'ev K.Y., Likhoshvai E.V. // *Dokl. Chem.* 2009. V. 427. P. 153–155.
<https://doi.org/10.1134/S0012500809070027>
 37. Yakhvarov D.G., Gorbachuk E.V., Kagiroy R.M., Sinyashin O.G. // *Russ. Chem. Bull.* 2012. V. 61. P. 1300–1312.
<https://doi.org/10.1007/s11172-012-0176-5>
 38. Hart M., White E., Chen J., McGilvery C., Pickard C., Michaelides A., Sella A., Shaffer M., Salzmann C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 8144–8148.
<https://doi.org/10.1002/anie.201703585>
 39. Tarasova N., Zanin A., Sobolev P., Ivanov A. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2022. V. 197. № 5–6. P. 608–609.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2021.2011885>
 40. Deng M., Kumbar S.G., Wan Y., Toti U.S., Allcock H.R., Laurencin C.T. // *Soft Matter.* 2010. V. 6. № 14. P. 3119–3132.
<https://doi.org/10.1039/B926402G>
 41. Andrianov A., Langer R. // *J. Controlled Release.* 2021. V. 329. P. 299–315.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.001>
 42. Chernysheva A.I., Esin A.S., Soldatov M.A., Bredov N.S., Kireev V.V., Oberemok V.V., Sirotin I.S., Gorlov M.V. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1117. P. 012027.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1117/1/012027>
 43. Allcock H.R. // *Soft Matter.* 2012. V. 8. № 29. P. 7521–7532.
<https://doi.org/10.1039/C2SM26011E>
 44. Chen F., Teniola O.R., Ogueri K.S., Laurencin C.T. // *Regen. Eng. Transl. Med.* 2022.
<https://doi.org/10.1007/s40883-022-00278-7>
 45. Strasser P., Teasdale I. // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 1716.
<https://doi.org/10.3390/molecules25071716>
 46. Rothemund S., Teasdale I. // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 5200–5215.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00340K>

47. *Ngo D.C., Rutt J.S., Allcock H.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 13. P. 5075–5076.
<https://doi.org/10.1021/ja00013a061>
48. *Allcock H.R., Gardner J.E., Smeltz K.M.* // Macromolecules. 1975. V. 8. № 1. P. 36–42.
<https://doi.org/10.1021/ma60043a008>
49. *Carriedo G., Garcia Alonso F.J., Gomez-Eliphe P., Ignacio Fidalgo J., Garcia Alvarez J., Presa-Soto A.* // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. № 16. P. 3833–3836.
<https://doi.org/10.1002/chem.200304750>
50. *Gleria M., Jaeger R.* Polyphosphazenes: A Review. In: New Aspects in Phosphorus Chemistry V. Topics in Current Chemistry. Majoral J.P. (Ed.). V. 250. Springer Berlin, Heidelberg, 2005. P. 165–251.
<https://doi.org/10.1007/b100985>
51. *Allen C.W., Hneihen A.S.* // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 1999. V. 144. № 1. P. 213–216.
<https://doi.org/10.1080/10426509908546220>
52. *Wang B.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 2. P. 643–645.
<https://doi.org/10.1021/ma0489772>
53. *Suárez Suárez S., Presa Soto D., Carriedo G., Presa Soto A., Staubitz A.* // Organometallics. 2012. V. 31. № 7. P. 2571–2581.
<https://doi.org/10.1021/om201012g>
54. *Andrianov A.K., Chen J., LeGolian M.P.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 2. P. 414–420.
<https://doi.org/10.1021/ma0355655>
55. *Wisian-Neilson P., Neilson R.H.* Synthesis and Modification of Poly(alkyl/arylphosphazenes). In: Polyphosphazenes in Biomedicine, Engineering, and Pioneering Synthesis. Andrianov A.K., Allcock S.H. (Eds.). V. 1298. American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2018. P. 167–181.
<https://doi.org/10.1021/bk-2018-1298.ch008>
56. *Chistyakov E.M., Tupikov A.S., Buzin M.I., Borisov R.S., Kireev V.V.* // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 223. P. 353–359.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.008>
57. *Chistyakov E.M., Filatov S.N., Kireev V.V., Prudskov B.M., Chetverikova A.I., Chuev V.P., Borisov R.S.* // Polym. Sci. Ser. B. 2013. V. 55. P. 355–359.
<https://doi.org/10.1134/S156009041306002X>
58. *Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V., Volkov V.V., Bobrov M.F.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1148. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.005>
59. *Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. P. 1600–1604.
<https://doi.org/10.1134/S1070427213100200>
60. *Bobrov M.F., Buzin M.I., Primakov P.V., Chistyakov E.M.* // J. Mol. Struct. 2020. V. 1208. P. 127896.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127896>
61. *Chistyakov E., Yudaev P., Nelyubina Y.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 13. P. 2268.
<https://doi.org/10.3390/nano12132268>
62. *Xu H., Zhang X., Liu D., Yan C., Chen X., Hui D., Zhu Y.* // Compos. B. Eng. 2016. V. 93. P. 244–251.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.03.033>
63. *Strakhov I.S., Rodnaya A.I., Mezhuiev Ya.O., Korshak Yu.V., Vagramyan T.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 12. P. 1918–1922.
<https://doi.org/10.1134/S1070427214120209>
64. *Tian H., Tang Z., Zhuang X., Chen X., Jing X.* // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. № 2. P. 237–280.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.004>
65. *Yilmaz Z.E., Jérôme C.* // Macromol. Biosci. 2016. V. 16. P. 1745–1761.
<https://doi.org/10.1002/mabi.201600269>
66. *Zhang F., Zhang S., Pollack S.F., Li R., Gonzalez A.M., Fan J., Zou J., Leininger S.E., Pavia-Sanders A., Johnson R., Nelson L.D., Raymond J.E., Elsbahy M., Hughes D.M.P., Lenox M.W., Gustafson T.P., Wooley K.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 5. P. 2056–2066.
<https://doi.org/10.1021/ja512616s>
67. *Percec S., Natansohn A., Dima M.* // Angew. Makromol. Chem. 1979. V. 80. № 1. P. 143–148.
<https://doi.org/10.1002/apmc.1979.050800111>
68. *Pelosi C., Tinè M.R., Wurm F.R.* // Eur. Polym. J. 2020. V. 141. P. 110079.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110079>
69. *Iwasaki Y., Yamaguchi E.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 6. P. 2664–2666.
<https://doi.org/10.1021/ma100242s>
70. *Yolsal U., Horton T.A.R., Wang M., Shaver M.P.* // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 111. P. 101313.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101313>
71. *Henke H., Brüggemann O., Teasdale I.* // Macromol. Rapid Commun. 2017. V. 38. P. 1600644.
<https://doi.org/10.1002/marc.201600644>
72. *Becker G., Wurm F.R.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 20. P. 7739–7782.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00531A>
73. *Nifant'ev I.E., Ivchenko P.V.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 14857.
<https://doi.org/10.3390/ijms232314857>
74. *Dirauf M., Muljajew I., Weber C., Schubert U.S.* // Prog. Polym. Sci. 2022. V. 129. P. 101547.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101547>
75. *Rheinberger T., Ankone M., Grijpma D., Wurm F.R.* // Eur. Polym. J. 2022. V. 180. P. 111607.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111607>
76. *Clément B., Grignard B., Koole L., Jérôme C., Lecomte P.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 11. P. 4476–4486.
<https://doi.org/10.1021/ma3004339>
77. *Zhang S., Li A., Zou Z.J., Lin L.Y., Wooley K.L.* // ACS Macro Letters. 2012. V. 1. № 2. P. 328–333.
<https://doi.org/10.1021/mz200226m>
78. *Huang X., Huang X.J., Yu A.D., Wang C., Dai Z.W., Xu Z.K.* // Macromol. Chem. Phys. 2011. V. 212. P. 272–277.
<https://doi.org/10.1002/macp.201000439>
79. *Chen C., Xu H., Qian Y.C., Huang X.J.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 21. P. 15909–15915.
<https://doi.org/10.1039/C4RA14012E>
80. *Strzelecka K., Piotrowska U., Sobczak M., Oledzka E.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 1053.
<https://doi.org/10.3390/ijms24021053>
81. *Balzade Z., Sharif F., Ghaffarian Anbaran S.R.* // Macromolecules. 2022. V. 55. № 16. P. 6938–6972.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00594>

82. Du X., Sun Y., Zhang M., He J., Ni P. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 16. P. 13939–13949. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02281>
83. Vanslambrouck S., Riva R., Ucakar B., Pr  at V., Gagliardi M., Molin D.G.M., Lecomte P., Jérôme C. // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 1750. <https://doi.org/10.3390/molecules26061750>
84. Xiong C., Cao S., Wang Y., Wang X., Long S., Zhang G., Yang J. // *J. Coat. Technol. Res.* 2019. V. 16. P. 643–650. <https://doi.org/10.1007/s11998-018-00172-4>
85. Cetina-Mancilla E., Reyes-García G., Rodríguez-Molina M., Zolotukhin M.G., Vivaldo-Lima E., González-Díaz M.O., Ramos-Ortiz G. // *Eur. Polym. J.* 2023. V. 184. P. 111800. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111800>
86. Firdaus M., Montero de Espinosa L., Meier M.A.R. // *Macromolecules*. 2011. V. 44. № 18. P. 7253–7262. <https://doi.org/10.1021/ma201544e>
87. Guo Y., Li Q., Lv L., Zhou P., Wang J., Wu Z., Wang G. // *Polymer*. 2020. V. 186. P. 122049. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122049>
88. Watanabe S., Oyaizu K. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021. V. 3. № 9. P. 4495–4503. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00536>
89. Besse J., Chasen S., Claborn T., Collins A., Darpel A., Fatta A., Ghanim R., Kanaan G., Lukyanchuk A., Nelson T., Ray J., Smith A., Spagnola J., Veazey S., Womack L., Wells M., Panth N., Parkin S., Watson M. // *J. Polym. Sci.* 2022. V. 60. № 12. P. 1918–1923. <https://doi.org/10.1002/pol.20220115>
90. Zhang T., Fu X., Leng H., Liu S., Long S., Yang J., Zhang G., Wang X., Yang J. // *Langmuir*. 2022. V. 38. № 36. P. 10975–10985. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01381>
91. Abbasi A., Nasef M.M., Yahya W.Z.N. // *Green Mater.* 2020. V. 8. № 4. P. 172–180. <https://doi.org/10.1680/jgrma.19.00053>
92. Ghumman A.S.M., Shamsuddin R., Nasef M.M., Krivorodov E.G., Ahmad S., Zanin A.A., Mezhev Ya.O., Abbasi A. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 4040. <https://doi.org/10.3390/polym13224040>
93. Boyd D.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 50. P. 15486–15502. <https://doi.org/10.1002/anie.201604615>
94. Griebel J.J., Glass R.S., Char K., Pyun J. // *Progr. Polym. Sci.* 2016. V. 58. P. 90–125. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003>
95. Vidal F., J  kle F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. № 18. P. 5846–5870. <https://doi.org/10.1002/anie.201810611>
96. Nguyen T. // *Adv. Synth. Catal.* 2017. V. 359. № 7. P. 1066–1130. <https://doi.org/10.1002/adsc.201601329>
97. Zhang Y., Glass R.S., Char K., Pyun J. // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. № 30. P. 4078–4105. <https://doi.org/10.1039/C9PY00636B>
98. Kang K.S., Iyer K.A., Pyun J. // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. № 35. e202200115. <https://doi.org/10.1002/chem.202200115>
99. Smith J.A., Wu X., Berry N.G., Hasell T. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2018. V. 56. P. 1777–1781. <https://doi.org/10.1002/pola.29067>
100. Diez S., Hoefling A., Theato P., Pauer W. // *Polymers*. 2017. V. 9. P. 59. <https://doi.org/10.3390/polym9020059>
101. Wu X., Smith J.A., Petcher S., Zhang B., Parker D.J., Griffin J.M., Hasell T. // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 647. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08430-8>
102. Chalker J.M., Mann M., Worthington M.J.H., Esdaile L.J. // *Org. Mater.* 2021. V. 3. № 2. P. 362–373. <https://doi.org/10.1055/a-1502-2611>
103. Parker D.J., Jones H.A., Petcher S., Cervini L., Griffin J.M., Akhtar R., Hasell T. // *Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. № 23. P. 11682–11692. <https://doi.org/10.1039/C6TA09862B>
104. Thielke M.W., Bultema L.A., Brauer D.D., Richter B., Fischer M., Theato P. // *Polymers*. 2016. V. 8. № 7. P. 266. <https://doi.org/10.3390/polym8070266>
105. Lee J., Lee S., Kim J., Hanif Z., Han S., Hong S., Yoon M. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2018. V. 39. № 1. P. 84–89. <https://doi.org/10.1002/bkcs.11350>
106. Limjoco L.A., Nisola G.M., Parohinog K.J., Valdehuesa K.N.G., Lee S., Kim H., Chung W. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 378. P. 122216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122216>
107. Griebel J., Nguyen N., Namnabat S., Anderson L., Glass R., Norwood R., Mackay M., Char K., Pyun J. // *ACS Macro Lett.* 2015. V. 4. № 9. P. 862–866. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00502>
108. Kuwabara J., Oi K., Watanabe M.M., Fukuda T., Kanbara T. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. № 11. P. 5173–5178. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00924>
109. Boyd D., Nguyen V., McClain C., Kung F., Baker C., Myers J., Hunt M., Kim W., Sanghera J. // *ACS Macro Letters*. 2019. V. 8. № 2. P. 113–116. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00923>
110. Kleine T.S., Glass R.S., Lichtenberger D.L., Mackay M.E., Char K., Norwood R.A., Pyun J. // *ACS Macro Letters*. 2020. V. 9. № 2. P. 245–259. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsmacrolett.9b00948>
111. Cherumukkil S., Agrawal S., Jasra R.V. // *Chemistry-Select*. 2023. V. 8. № 10. e202204428. <https://doi.org/10.1002/slct.202204428>
112. Griebel J.J., Namnabat S., Kim E.T., Himmelhuber R., Moronta D.H., Chung W.J., Simmonds A.G., Kim K., Van der Laan J., Nguyen N.A., Dereniak E.L., Mackay M.E., Char K., Glass R.S., Norwood R.A., Pyun J. // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. № 19. P. 3014–3018. <https://doi.org/10.1002/adma.201305607>
113. Kleine T.S., Nguyen N.A., Anderson L.E., Namnabat S., LaVilla E.A., Showghi S.A., Dirlam P.T., Arrington C.B., Manchester M.S., Schwiegerling J., Glass R.S., Char K., Norwood R.A., Mackay M.E., Pyun J. // *ACS Macro Letters*. 2016. V. 5. P. 1152–1156. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00602>

114. Gomez I., Mantione D., Leonet O., Blazquez J.A., Mecerreyes D. // *ChemElectroChem*. 2018. V. 5. № 2. P. 260–265.
<https://doi.org/10.1002/celec.201700882>
115. Dong P., Han K.S., Lee J.I., Zhang X., Cha Y., Song M.K. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 35. P. 29565–29573.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b09062>
116. Choudhury S. // *Curr. Opin. Electrochem*. 2020. V. 21. P. 303–310.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.013>
117. Zhang Q., Huang Q., Hao S.M., Deng S., He Q., Lin Z., Yang Y. // *Adv. Sci.* 2022. V. 9. № 2. P. 2103798.
<https://doi.org/10.1002/advs.202103798>
118. Lopez C.V., Maladeniya C.P., Smith R.C. // *Electrochem*. 2020. V. 1. P. 226–259.
<https://doi.org/10.3390/electrochem1030016>
119. Hu Y., Chen W., Lei T., Jiao Y., Huang J., Hu A., Gong C., Yan C., Wang X., Xiong J. // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. P. 2000082.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202000082>
120. Chen J.M., Duan H., Kong Y., Tian B., Ning G.H., Li D. // *Energy Fuels*. 2022. V. 36. № 11. P. 5998–6004.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01035>
121. Simmonds A.G., Griebel J.J., Park J., Kim K.R., Chung W.J., Oleshko V.P., Kim J., Kim E.T., Glass R.S., Soles C.L., Sung Y., Char K., Pyun J. // *ACS Macro Letters*. 2014. V. 3. P. 229–232.
<https://doi.org/10.1021/mz400649w>
122. Zhao F., Li Y., Feng W. // *Small Methods*. 2018. V. 2. P. 1800156.
<https://doi.org/10.1002/smt.201800156>
123. Gomez I., Mecerreyes D., Blazquez J.A., Leonet O., Youcef H.B., Li C., Gómez-Cámer J.L., Bondarchuk O., Rodriguez-Martinez L. // *J. Power Sources*. 2016. V. 329. P. 72–78.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.046>
124. Sun Z., Xiao M., Wang S., Han D., Song S., Chen G., Meng Y. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 9280–9286.
<https://doi.org/10.1039/C4TA00779D>
125. Zhang Y., Griebel J.J., Dirlam P.T., Nguyen N.A., Glass R.S., Mackay M.E., Char K., Pyun J. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*. 2016. V. 55. № 1. P. 107–116.
<https://doi.org/10.1002/pola.28266>
126. Gomez I., Leonet O., Blazquez J.A., Mecerreyes D. // *ChemSusChem*. 2016. V. 9. № 24. P. 3419–3425.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201601474>
127. Huang C., Xiao J., Shao Y., Zheng J., Bennett W.D., Lu D., Saraf L.V., Engelhard M., Ji L., Zhang J., Li X., Graff G.L., Liu J. // *Nat. Commun*. 2014. V. 5. P. 3015.
<https://doi.org/10.1038/ncomms4015>
128. Tantis I., Bakandritsos A., Zaoralová D., Medved' M., Jakubec P., Havláková J., Zbořil R., Otyepka M. // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. P. 2101326.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202101326>
129. Jo S.-C., Hong J.-W., Choi I.-H., Kim M.-J., Kim B.G., Lee Y.-J., Choi H.Y., Kim D., Kim T.-Y., Baeg K.-J., Park J.-W. // *Nano-Micro Small*. 2022. V. 18. P. 2200326.
<https://doi.org/10.1002/sml.202200326>
130. Talapaneni S.N., Hwang T.H., Je S.H., Buyukcakir O., Choi J.W., Coskun A. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2016. V. 55. № 9. P. 3106–3111.
<https://doi.org/10.1002/anie.201511553>
131. Shukla S., Ghosh A., Roy P.K., Mitra S., Lochab B. // *Polymer*. 2016. V. 99. P. 349–357.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.037>
132. Kim H., Lee J., Ahn H., Kim O., Park M.J. // *Nat. Commun*. 2015. V. 6. P. 7278.
<https://doi.org/10.1038/ncomms8278>
133. Yusupova A.A., Shamov A.G., Ahmetova R.T., Pervushin V.A., Khatsrinov A.I. // *Int. J. Quantum Chem*. 2011. V. 111. № 11. P. 2575–2578.
<https://doi.org/10.1002/qua.22754>
134. Yusupova A.A., Khatsrinov A.I., Ahmetova R.T. // *Inorg. Materials*. 2018. V. 54. P. 809–814.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518080174>
135. Baraeva L.R., Yusupova A.A., Ahmetova R.T., Khatsrinov A.I., Mezhevich Z.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. P. 1106–1010.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419060049>
136. Yusupova A.A., Khatsrinov A.I., Shafigullin L.N. // *Solid State Phenomena*. 2020. V. 299. P. 181–187.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.181>
137. Mao J., Wang Y., Zhu J., Yu J., Hu Z. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 447. P. 235–243.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.188>
138. Sakaguchi Y., Tamura K. // *MRS Online Proceedings Library*. 2006. V. 918. P. 135–141.
<https://doi.org/10.1557/PROC-0918-H03-02>
139. Tarasova N.P., Zanin A.A., Sobolev P.S., Krivoborodov E.G. // *Dokl. Chem*. 2017. V. 473. P. 78–79.
<https://doi.org/10.1134/S0012500817040073>
140. Tarasova N.P., Krivoborodov E.G., Mezhev Ya.O. // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. № 2. P. 415–424.
<https://doi.org/10.1007/s11172-023-3809-9>
141. Tarasova N.P., Mezhev Ya.O., Zanin A.A., Krivoborodov E.G. // *Dokl. Chem*. 2019. V. 484. P. 8–11.
<https://doi.org/10.1134/S0012500819010051>
142. Tarasova N., Krivoborodov E., Zanin A., Mezhev Y. // *Pure Appl. Chem*. 2021. V. 93. № 1. P. 29–37.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-0804>
143. Tarasova N., Krivoborodov E., Egorova A., Zanin A., Glukhov L., Toropygin I., Mezhev Ya. // *Pure Appl. Chem*. 2020. V. 92. P. 1297–1304.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-1211>
144. Tarasova N., Krivoborodov E., Zanin A., Toropygin I., Pascal E., Dyatlov V., Mezhev Ya. // *Macromol. Res*. 2021. V. 29. P. 847–850.
<https://doi.org/10.1007/s13233-021-9104-6>
145. Tarasova N., Zanin A., Krivoborodov E., Motyakin M., Levina I., Dyatlov V., Toropygin I., Dyakonov V., Mezhev Y. // *Green Chem. Lett. Rev*. 2021. V. 14. P. 435–441.
<https://doi.org/10.1080/17518253.2021.1926550>
146. Tarasova N., Zanin A., Krivoborodov E., Toropygin I., Pascal E., Mezhev Ya. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 1806.
<https://doi.org/10.3390/polym13111806>
147. Tarasova N., Krivoborodov E., Zanin A., Pascal E., Toropygin I., Artyukhov A., Muradyan S., Mezhev Ya. // *Gels*. 2022. V. 8. P. 136.
<https://doi.org/10.3390/gels8020136>

CURRENT TRENDS IN THE SYNTHESIS OF INORGANIC AND ORGANOELEMENT PHOSPHORUS- AND SULFUR-CONTAINING POLYMERS. A REVIEW

Corresponding Member of the RAS N. P. Tarasova^a, E. G. Krivoborodov^{a, #}, and Y. O. Mezhuev^{a, b}

^a*Dmitry Mendeleev University of Chemical Technologies, 125047 Moscow, Russian Federation*

^b*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds of Russian Academy of Sciences,
119334 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: vv1992@yandex.ru*

The analysis of the literature data on the set of reactions for the production of macromolecules with a high content of phosphorus and sulfur is carried out, and the main approaches allowing to involve these elements in the composition of polymers and polymer materials, considering the fundamental principles of green chemistry, are considered. The methods leading to the formation of functional polymers under mild conditions with minimal energy consumption from external sources necessary for the synthesis, which can become new growth points of green industrial technologies, are considered. Particular attention is paid to the issues of synthesis of polyphosphazenes and polyphosphoesters for biomedical purposes, as well as the inverse vulcanization reaction with the formation of polymers that are used in sorption wastewater treatment, the creation of current sources and IR optics.

Keywords: polymerization of phosphorus, polyphosphoesters, synthesis of thiokols, ionic liquids, phosphorus-containing polymers, sulfur-containing polymers, inverse vulcanization, polyphosphazenes, biomedical polymers, sulfur cathode