

УДК 541(64+14):547.39

ОСОБЕННОСТИ ФОТОКОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА

© 2022 г. Н. А. Князева^а, И. Д. Гришин^{а,*}

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

*e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 21.09.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

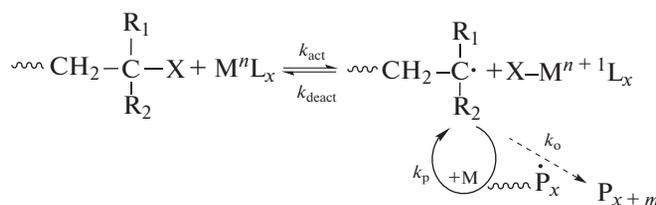
Исследована радикальная полимеризация с переносом атома метакриловых мономеров в присутствии различных галогенсодержащих инициаторов и систем на основе 10-фенилфенотиазина и 4-(10H-фенотиазин-10-ил)-N,N-дифениланилина под действием облучения с длиной волны 365 нм. Наиболее предпочтительным является использование бромсодержащих моно- и бифункциональных инициаторов. При этом наблюдается линейное увеличение молекулярной массы полимера с ростом конверсии. Реализация механизма переноса атома подтверждается анализом концевых групп полимеров, экспериментами по постполимеризации и блок-сополимеризации.

DOI: 10.31857/S230811392270019X

ВВЕДЕНИЕ

Открытие методологии радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи в конце XX века стало важным этапом в синтетической полимерной химии [1–4]. Возможность органичного совмещения достоинств “живой” анионной и радикальной полимеризации в одном процессе позволило существенно расширить спектр производимых полимерных материалов, открывая перспективы для макромолекулярного дизайна.

Особое место среди методов радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи занимает полимеризация с переносом атома, которая основана на использовании комплексов переходных металлов в качестве катализаторов [5–9]. При взаимодействии таких комплексов с алкилгалогенидами происходит перенос атома галогена на комплекс металла, сопровождающийся появлением в системе алкильных радикалов. Проведение этой реакции в среде мономера позволяет осуществить ступенчатый рост цепи деактивация–активация–рост цепи:



Данный процесс может быть реализован как в традиционном, термически-иницированном процессе, так и в условиях фотооблучения. Наиболее часто для этих целей используют комплексы меди [10–14], рутения [15–18] и железа [19–21], применение которых позволяет получить гомо- и сополимеры с узким ММР [22, 23].

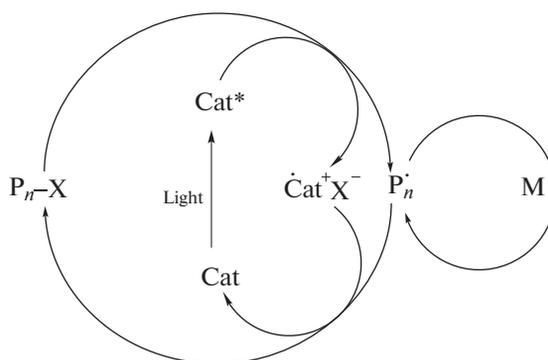
Несмотря на отмеченные достоинства, у полимеризации с переносом атома есть ряд ограничений. Во-первых, комплексы переходных металлов имеют высокую стоимость. Кроме того, загрязнение полимеров остатками металлсодержащего катализатора ограничивает их применение в биомедицине и микроэлектронике. Несмотря на успешную разработку способов удале-

ния примесей металлов из полимеров, их реализация в промышленных масштабах оказывается трудоемкой и затратной [24].

В настоящее время одним из приоритетных направлений современной химии полимеров является разработка технологий, позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду [25]. В этом плане особый интерес представляет радикальная фотополимеризация с переносом атома без использования металлов. В основе метода лежат два столпа “зеленой” химии: отказ от использования тяжелых металлов в поль-

зу органических катализаторов и фотохимическая активация, характеризующаяся высокой эффективностью.

В фотополимеризации с переносом атома без использования металлов применяют органические катализаторы (Cat), которые под действием УФ-излучения или излучения видимого диапазона переходят в возбужденное состояние (Cat*) и реагируют с алкилгалогенидом (инициатором) или со “спящим” полимером P_n-X (макроинициатором):



В результате реакции образуется активный радикал, способный присоединять звенья мономера. Обрыв цепи происходит путем реакции макрорадикала с ионной парой – галогеном и катион-радикалом катализатора. Прекращение облучения останавливает полимеризацию, что позволяет управлять ее протеканием [26, 27]. Впервые радикальная фотополимеризация с переносом атома была описана на примере металлокомплексного катализатора на основе иридия [28].

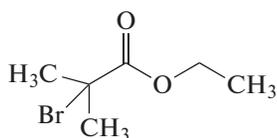
Органический катализатор является центральной частью каталитического цикла в полимеризации с переносом атома. На выбор катализатора накладывается ряд требований. В первую очередь он должен иметь способность поглощать электромагнитное излучение и переходить в возбужденное состояние. Во-вторых, возбужденное состояние молекулы должно быть достаточно долгоживущим, чтобы фотокатализатор успел вступить в окислительно-восстановительную реакцию до возвращения в основное состояние [26]. Кроме того, окисление/восстановление катализатора должны быть полностью обратимы; в противном случае каталитический цикл окажется незамкнутым. Перечисленным требованиям отвечают ароматические полициклические соединения, обладающие развитой сопряженной системой π -связей.

Один из первых органических катализаторов, который дал возможность обеспечить такую же высокую каталитическую активность в процессах с переносом атома, как и упомянутый выше комплекс иридия, – 10-фенилфенотиазин (ФФТ). Так, полимеризация ММА в присутствии 0.1 мол. % ФФТ и бромсодержащего инициатора позволила получить ПММА с контролируемой ММ и узким ММР [27]. ФФТ оказался толерантным к азотсодержащим функциональным группам мономеров, что позволило провести контролируемую полимеризацию с переносом атома 2-(диметиламино)этилметакрилата [27]. Наряду с этим ФФТ был успешно применен в полимеризации акрилонитрила [29].

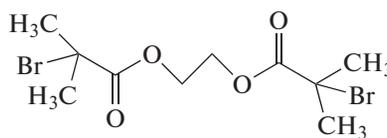
Несмотря на то, что впоследствии список возможных катализаторов данного процесса был существенно расширен [30–34], ФФТ и другие арильные производные фенотиазина остаются одними из наиболее эффективных органических катализаторов в полимеризации с переносом атома. Большинство опубликованных к настоящему времени работ в этой области посвящены исследованию полимеризации ММА, тогда как возможность полимеризации других мономеров практически не исследована. Такой подход наиболее интересен для получения функциональных мономеров, полимеры на основе которых наиболее востребованы в высокотехнологичных отраслях промышленности.

В настоящей работе исследована возможность полимеризации этилметакрилата, *трет*-бутилметакрилата (ТБМА) и глицидилметакрилата в присутствии моно- и бифункционального ини-

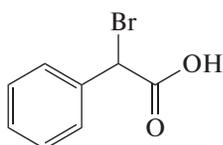
циаторов этил-2-бromoизобутирата (ЭБИБ) 2-бромфенилуксусной кислоты (БФУ), диэтил-2-бromo-2-метилмалоната (ДБММ), этилен-бис-(2-бromoизобутирата) (ББИБ):



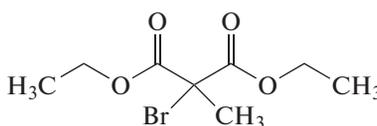
ЭБИБ



ББИБ



БФУ



ДБММ

Использование последнего представляет интерес в плане дальнейшего получения триблок-сополимеров. В качестве фотокатализаторов были использованы ФФТ и 4-(10*H*-фенотиазин-10-ил)-*N,N*-дифениланилин (ФДФА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые растворители были осушены над соответствующими агентами и перегнаны в атмосфере аргона. Их физико-химические характеристики соответствовали литературным данным. ДМФА сушили над твердым гидроксидом калия и перегоняли при пониженном давлении. ММА предварительно отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, затем дистиллированной водой. Далее последовательно сушили над прокаленным хлористым кальцием и гидридом кальция, после чего перегоняли при пониженном давлении. Этилметакрилат, ТБМА и глицидилметакрилат сушили над гидридом кальция и перегоняли при пониженном давлении. Инициаторы — ЭБИБ, БФУ, ДБММ производства “Sigma” перегоняли при пониженном давлении.

Образцы готовили по следующей методике: в колбу помещали расчетное количество мономера, инициатора, органического катализатора, ДМФА и приготовленную смесь разливали в стеклянные ампулы. Далее смесь освобождали от кислорода, трижды дегазируя замороженную ампулу в жидком азоте до остаточного давления ниже 1.3 Па, и запаивали. Подготовленные таким образом ампулы помещали на заданное время в темную непрозрачную коробку, внутренние стенки которой обклеены фольгой, под светодиодный

источник УФ-излучения с $\lambda_{max} \sim 365$ нм. Интенсивность излучения в точке нахождения образца составляла 2.4 мВт/см².

По окончании полимеризации содержимое ампулы растворяли в хлористом метиле и высаживали в избыток петролейного эфира, после чего переосаждали, полимер фильтровали и сушили в вакууме до постоянной массы.

Анализ полимеров методом времяпролетной МАЛДИ МС проводили в линейном режиме на приборе “Bruker Microflex LT”, снабженном азотным лазером (длина волны 337.1 нм). В качестве матрицы использовали *транс*-2-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил, ионизирующего агента — трифторацетат натрия. Растворы наносили на подложку из нержавеющей стали. Калибровку спектрометра осуществляли по сигналам (ПММА + Na)⁺ узкодисперсных стандартов ПММА (“Waters”, $M_n = 2.58 \times 10^3$ и 8.2×10^3). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения “Bruker FlexControl” и “FlexAnalysis”.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии в растворе ТГФ по стандартам ПММА на приборе фирмы “Knauer” с каскадом из двух колонок (“Phenomenex”, Phenogel с размером пор 10^3 и 10^5 Å) с использованием в качестве детекторов дифференциального рефрактометра RI Детектор К-2301 и УФ-детектора UV Детектор К-2501. Хроматографические данные обрабатывали с помощью программы ChromGate.

Синтез ФФТ и ФДФА осуществлялся по известным методикам [27, 34]. В ампулу помещали 500 мг (2.5 ммоль) фенотиазина, 140 мг (0.15 ммоль)

Таблица 1. Результаты экспериментов по полимеризации ММА в присутствии ФФТ

Инициатор	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{теор}^* \times 10^{-3}$	\bar{D}
ЭБИБ	77	8.1	7.7	1.80
ББИБ	78	8.1	7.8	1.55
БФУ	69	9.5	6.9	1.48
ДБММ	89	11.5	8.9	2.31
CCl_4	50	8.3	5.0	2.40

*Рассчитывали по формуле $M_{n, теор} = M_{инициатор} + [\text{мономер}]/[\text{инициатор}] \times \text{конверсия} \times M_{мономер}$

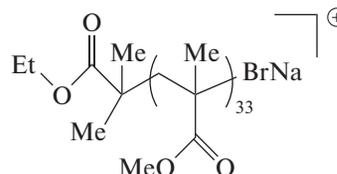
ля) *трис*-(дипенилиденацетон)дипалладий (0), 300 мг (0.5 ммоль) (\pm)-2,2'-*бис*-(дифенилфосфино)-1,1'-бинафталин, 490 мг (4.4 ммоль) *трет*-бутоксид калия, 2 мл толуола и 0.3 мл (3 ммоль) фенилиодида (для синтеза ФФТ), либо 1 г (3 ммоль) 4-бром-N,N-дифениланилина (для синтеза ФДФА). Ампулу трижды дегазировали и запаивали, после чего смесь нагревали при 130°C в течение 30 ч. Затем ампулу охлаждали, вскрывали и содержимое растворяли в 30 мл хлористого метилена. Смесь помещали в делительную воронку и экстрагировали трижды с водой и один раз с концентрированным раствором хлорида натрия. Органический слой сушили над безводным сульфатом натрия и разделяли на хроматографической колонке, элюентом служила смесь гексан : хлористый метилен = 4 : 1, адсорбентом – силикагель марки "ACROS" 0.035 – 0.070 мм. После этого продукт перекристаллизовывали из гексана и получали белые кристаллы, чистоту которых подтверждали методом ВЭЖХ (колонка Kromasil 60 – 5CN 250*4.6 мм, элюент CH_2Cl_2 : *n*-гексан = 1 : 6, скорость потока 0.7 мл/мин). Выход арильных производных фенотиазина составлял 55–70%. Бифункциональный инициатор этилен-*бис*-(2-бромизообутират) (ББИБ) получали по известной методике [35].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки эффективности инициирования полимеризацию ММА проводили с использованием различных бром- и хлорсодержащих инициаторов при мольном отношении реагентов $[MMA] : [инициатор] : [ФФТ] = 100 : 1 : 0.1$ в среде ДМФА в течение 9 ч при объемном отношении растворителя к мономеру 1 : 1 (табл. 1).

Особенностью полимеров, получаемых полимеризацией с переносом атома, является наличие концевых атомов галогена, обуславливающего реиницирование полимеризации. Для определения концевых групп синтезированных полимеров был проведен их анализ методом МАЛДИ

МС. Зарегистрированный масс-спектр ПММА, полученного с использованием ЭБИБ в качестве инициатора, содержит серию сигналов, отстоящих друг от друга на 100 Да, что соответствует молекулярной массе звена метилметакрилата (рис. 1). Абсолютные значения m/z сигналов в спектре совпадают с теоретически рассчитанными для макрокатионов ПММА с концевыми группами от исходного инициатора. Например, сигнал с $m/z = 3519.6$ соответствует иону с $m/z_{теор} = 3518$:



Аналогичные результаты получены для ПММА, синтезированного с применением других инициаторов, что позволяет говорить о протекании процесса в соответствии с предложенным механизмом.

При использовании в качестве инициатора четыреххлористого углерода полимеризация ММА протекала в неконтролируемом режиме, о чем свидетельствует отличие значений молекулярных масс полученных образцов от теоретически рассчитанных. Этот факт также подтверждается высокими коэффициентами полидисперсности, увеличивающимися с ростом степени превращения ММА. Вероятно, большее значение энергии связи C–Cl по сравнению с C–Br обуславливает низкую эффективность инициирования, что и приводит к потере контроля над процессом. Следовательно, бромсодержащие инициаторы предпочтительнее для полимеризации с переносом атома с использованием ФФТ.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что использование ББИБ, бифункционального инициатора, позволяет достичь высокой конверсии мономера и добиться хорошего контроля молекулярно-массовых характеристик ПММА.

В большинстве работ в исследуемой области описан синтез полимеров с относительно невысокими (порядка 10^4) значениями молекулярной массы. С целью повышения ММ был использован бифункциональный инициатор. Его выбор связан с сохранением способности цепей к реиницированию даже в случае потери одного из реакционных центров в результате необратимого обрыва, что важно при проведении процесса до высоких конверсий.

При мольном отношении мономер : инициатор = 400 : 1 наблюдается линейная зависимость логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени (рис. 2а), что свидетельствует о постоянстве числа активных центров на протяжении всего процесса. Средне-

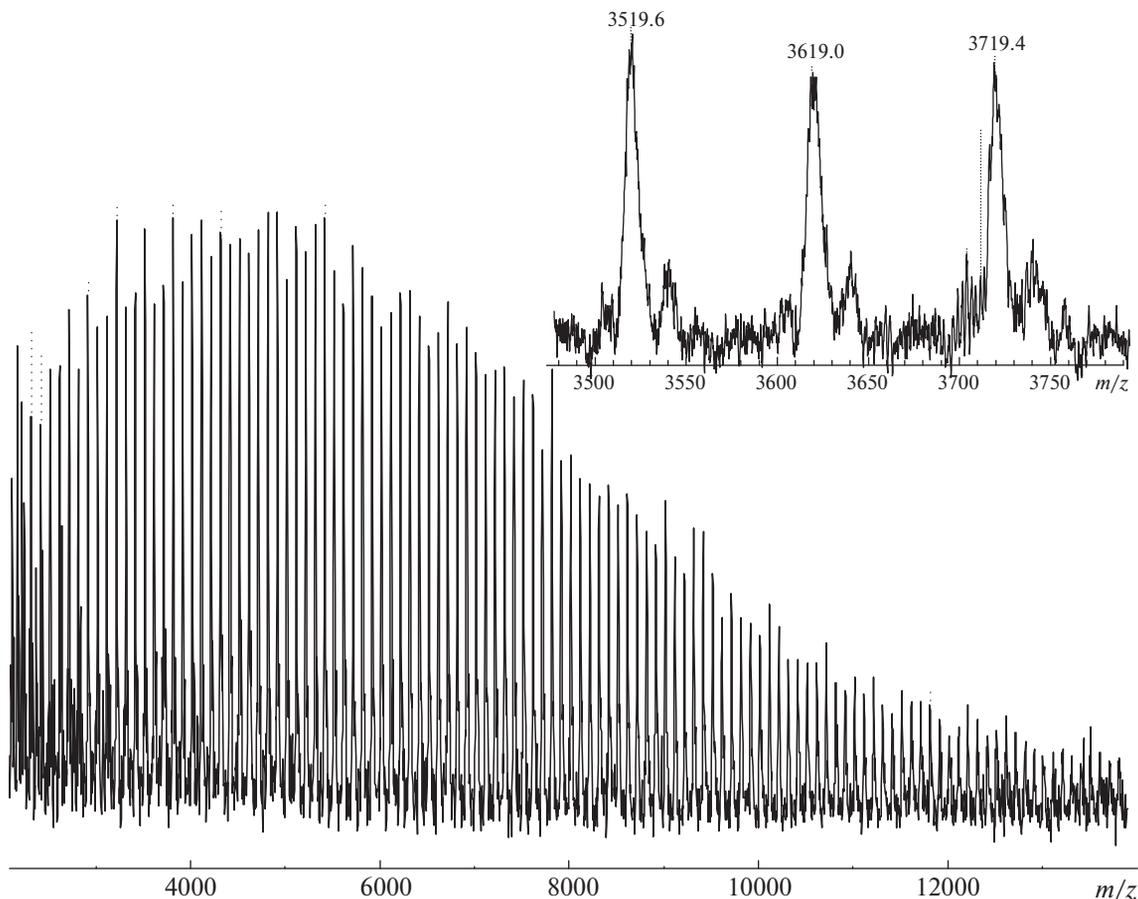


Рис. 1. МАЛДИ масс-спектр ПММА, синтезированный в присутствии ФФТ как фотокатализатора. [ММА] : [ЭБИБ] : [ФФТ] = 100 : 1 : 0.1, $\lambda = 365$ нм.

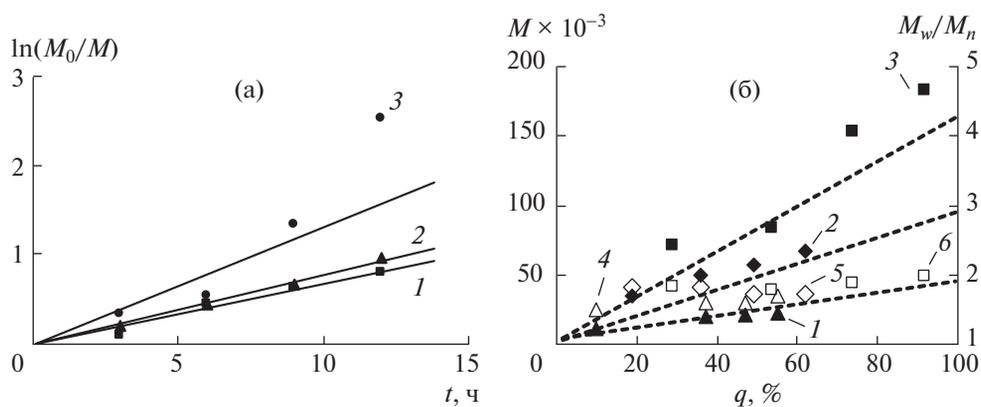


Рис. 2. Кинетические зависимости (а) и зависимости M_n (1–3) и дисперсности (4–6) от конверсии (б) при полимеризации ММА в присутствии ФФТ и БИБИ, $\lambda = 365$ нм. [ММА] : [БИБИ] : [ФФТ] = 400 : 1 : 0.4 (1, 4), 800 : 1 : 0.8 (2, 5) и 1600 : 1 : 1.6 (3, 6).

численная молекулярная масса ПММА линейно повышается с ростом степени превращения ММА (рис. 2б). В то же время дисперсность ПММА относительно высокая и слабо изменяется с

увеличением конверсии, что, вероятно связано с протеканием побочных процессов.

При уменьшении количества инициатора относительно мономера до 1 : 1600 величина M_n на

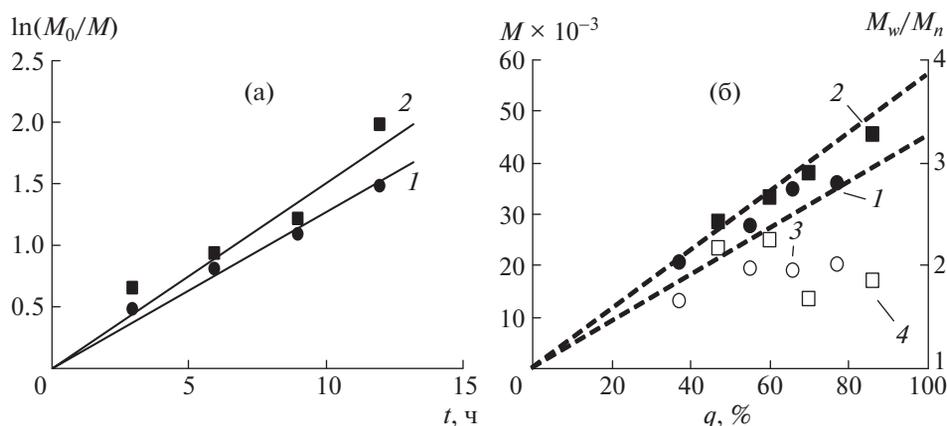


Рис. 3. Кинетические зависимости (а) и зависимости M_n (1, 2) и дисперсности (3, 4) от конверсии (б) при полимеризации этилметакрилата (1, 3) и ТБМА (2, 4) в присутствии ФФТ и ББИБ, $\lambda = 365$ нм, [мономер] : [ББИБ] : [ФФТ] = 400 : 1 : 0.4.

предельных конверсиях достигает 2×10^5 . Таким образом, использование ББИБ обеспечивает высокую эффективность инициирования и позволяет осуществлять синтез полимеров с ММ, изменяющимися в широком диапазоне.

Возможность получения полимеров с заданными значениями молекулярной массы особенно важна для синтеза функциональных полимеров на основе этилметакрилата, ТБМА и глицидилметакрилата, сополимеры которых применяются для создания фоторезистивных композиций в микроэлектронике.

Полимеризация этилметакрилата и ТБМА в присутствии ББИБ характеризуется постоянством числа активных центров, на что указывает линейный характер полулогарифмических кинетических зависимостей (рис. 3а). При этом скорость полимеризации ТБМА несколько выше скорости процесса с участием этилметакрилата. Молекулярная масса полученных образцов в обоих случаях линейно возрастает с увеличением конверсии и хорошо коррелируют с теоретически рассчитанными значениями (рис. 3б). Вместе с тем дисперсность получаемых полимеров достаточно высокая, что не позволяет говорить о хорошей степени контроля над процессом.

Таблица 2. Результаты экспериментов по полимеризации ГМА в присутствии ФФТ ([глицидилметакрилат] : [ББИБ] : [ФФТ] = 100 : 1 : 0.1, $\lambda = 365$ нм)

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{теор} \times 10^{-3}$	\bar{D}
3	58	37.5	32.9	2.1
6	78	47.2	44.3	2.3
9	86	47.0	48.8	2.3
12	99	48.3	56.2	2.5

Полимеризация глицидилметакрилата с использованием ФФТ и ББИБ при отношении [глицидилметакрилат] : [ББИБ] : [ФФТ] = 400 : 1 : 0.4 протекает с более высокой скоростью, чем в случае ММА, этилметакрилата и ТБМА, однако характеризуется более низкой степенью контроля. Это выражается в отсутствии линейной зависимости между M_n и степенью превращения мономера, а также высокими значениями дисперсности, указывающими на протекание побочных процессов (табл. 2).

Вместе с тем эксперименты по проведению постполимеризации и блок-сополимеризации подтверждают наличие в полимере “живых” цепей. Если макромолекулы содержат на конце цепи атом(-ы) галогена, то их можно использовать в качестве макроинициаторов. В результате постполимеризации ММА в течение 10 ч величина M_n полимера выросла с 4.7×10^3 до 21.3×10^3 . Постполимер характеризуется унимодальной кривой ММР, которая смещена в высокомолекулярную область относительно кривой макроинициатора (рис. 4, кривые 1 и 2).

Использование в качестве второго мономера глицидилметакрилата привело к образованию блок-сополимера с молекулярной массой 13.2×10^3 (рис. 4, кривая 3). Следует отметить уширение ММР постполимера и блок-сополимера по сравнению с ММР исходного макроинициатора.

Полимеризация ММА в присутствии ФДФА в качестве органического фотокатализатора ранее была успешно проведена в контролируемом режиме с использованием фенил-2-бromo-2-метилпропионата, выполняющего роль инициатора процесса [34], при этом эффективность других инициаторов в системах на основе ФДФА описана не была. В настоящей работе в качестве инициаторов взяли ЭБИБ, ДБММ и БФУ и провели полимеризацию в условиях, аналогичных описан-

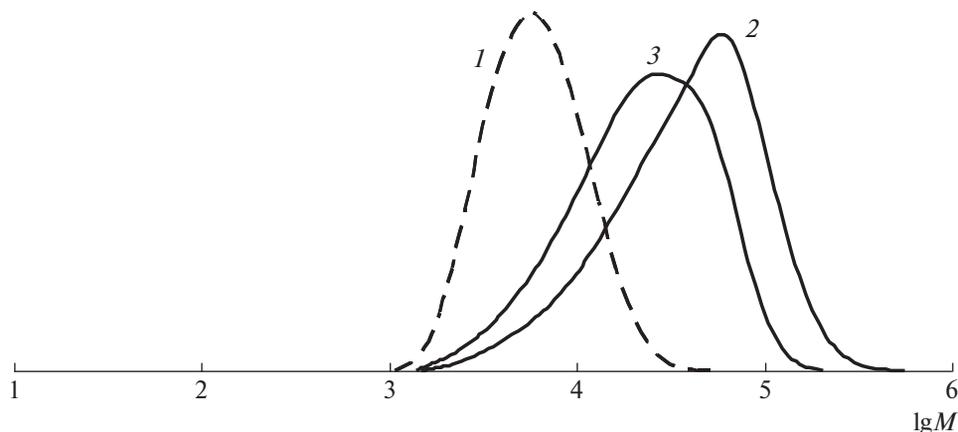


Рис. 4. Кривые ММР макроинициатора (1), постполимера (2); ПММА–блок–ПГМА (3), полученных в присутствии ФДТ и ББИБ. $M_n \times 10^{-3} = 4.7$ (1), 21.3 (2) и 13.2 (3); $\mathcal{D} = 1.43$ (1), 2.4 (2) и 2.2 (3).

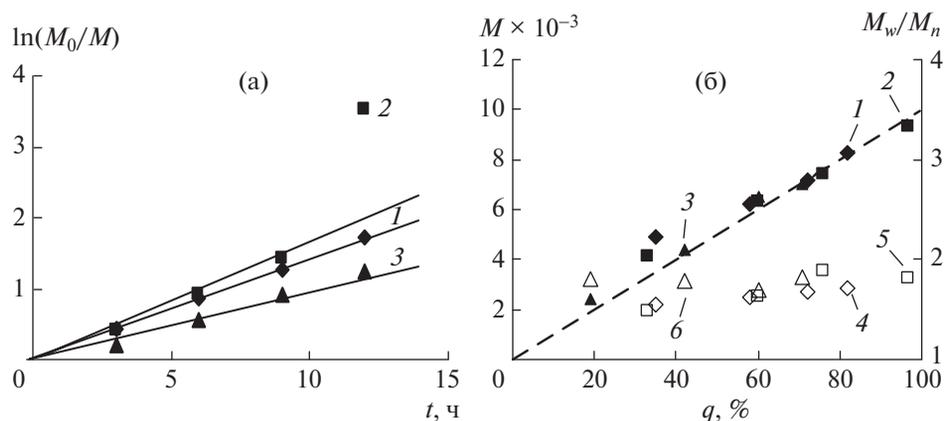


Рис. 5. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярной массы (1–3) и дисперсности (4–6) от конверсии (б) при полимеризации ММА в присутствии ФДФА и бромсодержащих инициаторов ЭБИБ (1, 4), ДМББ (2, 5) и БФУ (3, 6), $\lambda = 365$ нм, $[MMA] : [инициатор] : [ФДФА] = 100 : 1 : 0.1$.

ным выше для ФДТ. В случае ЭБИБ и БФУ кинетические кривые спрямляются в координатах первого порядка, т.е. постоянство числа активных центров не зависит от природы фотокатализатора (рис. 5а, кривые 1 и 3). Хорошее соответствие экспериментальных значений M_n полимеров теоретически рассчитанным наблюдается для всех трех инициаторов, что свидетельствует о высокой эффективности инициирования (рис. 5б). Дисперсность ПММА (рис. 5б, кривые 4–6) низкая, что характерно для контролируемых процессов.

В случае ББИБ при соотношении компонентов $[MMA] : [ББИБ] : [ФДФА] = 100 : 1 : 0.1$ полимеризация также протекает в контролируемом режиме (рис. 6). Однако при попытке увеличить M_n получаемых образцов до $(3–4) \times 10^4$ образуется полимер с более низкими значениями ММ (табл. 3).

Полимер, синтезированный с участием ФДФА, был использован как макроинициатор постполи-

меризации ММА и блок-сополимеризации с глицидилметакрилатом (рис. 7). Кривые ММР постполимера и блок-сополимера сдвигаются в область высоких ММ по сравнению с исходным макроинициатором, что доказывает наличие в макроинициаторе цепей, содержащих концевые атомы брома. Однако часть макромолекул явля-

Таблица 3. Результаты экспериментов по полимеризации ММА в присутствии ФДФА ($[MMA] : [ББИБ] : [ФДФА] = 400 : 1 : 0.4$, $\lambda = 365$ нм)

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{теор} \times 10^{-3}$	\mathcal{D}
3	30	10.9	12.0	1.78
6	56	13.4	22.4	1.92
9	70	14.6	28.0	1.91
12	82	16.1	32.8	1.94

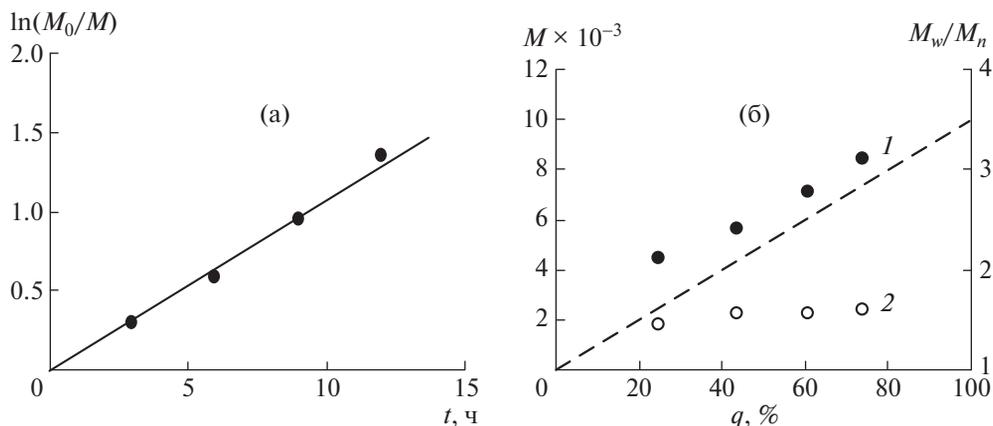


Рис. 6. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярной массы (1) и дисперсности (2) от конверсии (б) при полимеризации ММА в присутствии ФДФА и ББИБ, $\lambda = 365$ нм, [ММА] : [ББИБ] : [ФДФА] = 100 : 1 : 0.1.

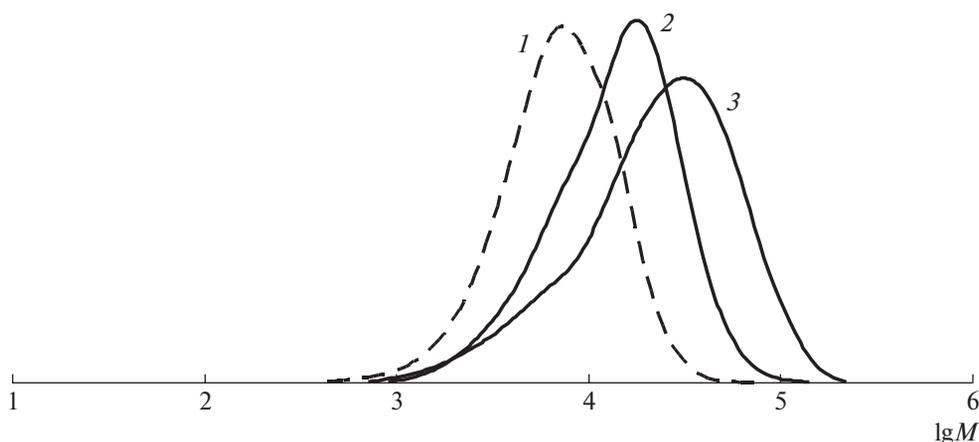


Рис. 7. Кривые ММР до и после проведения постполимеризации макроинициатора (1), постполимера (2) и блок-сополимера с глицидилметакрилатом (3). $M_n \times 10^{-3} = 5.6$ (1), 9.8 (2) и 12.5 (3); $D = 1.56$ (1), 1.72 (2) и 2.4 (3).

ются “мертвыми”, в результате ММР полимеров уширяется.

Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что ФФТ и ФДФА могут быть использованы в качестве органических катализаторов фотоконтролируемой полимеризации метакрилатов с переносом атома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что системы на основе ФФТ и ФДФА в сочетании с бромсодержащими инициаторами являются эффективным инструментом получения гомо- и сополимеров на основе различных мономеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками в условиях фотополимеризации с переносом атома. Использование бифункционального инициатора ББИБ позволяет добиться получения образцов с высокими значениями молекулярной массы, а

также открывает потенциальные возможности получения триблок-сополимеров и макромолекулярных объектов сложной архитектуры. Полученные результаты представляют интерес в плане синтеза полимеров, используемых в областях, чувствительных к следовым количествам металла.

Статья подготовлена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства “Приоритет 2030” Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matyjaszewski K., Gaynor S., Greszta D., Mardare D., Shigemoto T.* // *J. Phys. Org. Chem.* 1995. V. 8. № 4. P. 306.
2. *Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 12. P. 3661.
3. *Matyjaszewski K., Spanswick J.* // *Materials Today.* 2005. V. 8. № 3. P. 26.

4. Braunecker W.A., Matyjaszewski K. // *Progr. Polym. Sci.* 2007. V. 32. № 1. P. 93
5. Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 11. P. 4963.
6. Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 12. P. 3689.
7. Wang J.-S., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 20. P. 5614.
8. Matyjaszewski K. // *Macromolecules.* 2012. V. 45. P. 4015.
9. Wang J.-S., Matyjaszewski K. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 22. P. 7572.
10. Braid N., Buffagni M., Buzzoni V., Ghelfi F., Parenti F., Focarete M.L., Gualandi C., Bedogni E., Bonifaci L., Cavalca G., Ferrando A., Longo A., Morandini I., Pettenuzzo N. // *Macromol. Res.* 2021. V. 29. № 4. P. 280.
11. Borsari M., Braid N., Buffagni M., Ghelfi F., Parenti F., Porcelli N., Serafini G., Isse A.A., Bonifaci L., Cavalca G., Longo A., Morandini I., Pettenuzzo N. // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 157. P. 110675.
12. Dadashi-Silab S., Lorandi F., DiTucci M.J., Sun M., Szczepaniak G., Liu T., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 25. P. 9630.
13. Stakhi S.A., Grishin D.F., Grishin I.D. // *J. Polym. Res.* 2021. V. 28. P. 457.
14. Stakhi S.A., Grishin D.F., Grishin I.D. // *Polymer Science B.* 2020. V. 62. № 3. P. 169.
15. Zimina A.M., Anufriev S.A., Derendyaeva M.A., Knyazeva N.A., Somov N.V., Malysheva Yu.B., Sivaev I.B., Grishin I.D. // *Dokl. Chem.* 2021. V. 498. P. 97.
16. Grishin I.D., Knyazeva N.A., Penkal' A.M. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2020. V. 69. № 8. P. 1520.
17. Zimina A.M., Knyazeva N.A., Balagurova E.V., Dolgushin F.M., Somov N.V., Vorozhtsov D.L., Malysheva Yu.B., Grishin I.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 946–947. P. 121908.
18. Grishin I.D., Zimina A.M., Anufriev S.A., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Dolgushin F.M., Sivaev I.B. // *Catalysis.* 2021. V. 11. № 11. P. 1409.
19. Grishin D.F., Grishin I.D. // *Polymer Science Series C.* 2015. V. 57. № 1. V. 32.
20. Rolland M., Truong N.P., Whitfield R., Anastasaki A. // *ACS Macro Lett.* 2020. V. 9. P. 459.
21. Chen Z.-H., Ma Y., Wang X.-Y., Sun X.-L., Li J.-F., Zhu B.-H., Tang Y. // *ACS Catalysis.* 2020. V. 10. P. 14127.
22. Yamago S., Nakamura Y. // *Polymer.* 2013. V. 54. № 3. P. 981.
23. Krys P., Matyjaszewski K. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 89. P. 482.
24. Pintauer T., Gaynor S. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 4. P. 1476.
25. Zaremski M.Yu., Melik-Nubarov N.S. // *Polymer Science C.* 2021. V. 63. № 2. P. 126.
26. Fors B., Trotta J. // *Synlett.* 2016. V. 27. № 05. P. 702.
27. Treat N.J., Sprafke H., Kramer J.W., Clark P. G., Barton B.E., Read de Alaniz J., Fors B.P., Hawker C.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 45. P. 16096.
28. Fors B.P., Hawker C.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 124. № 35. P. 8980.
29. Pan X., Lamson M., Yan J., Matyjaszewski K. // *ACS Macro Lett.* 2015. V. 4. № 2. P. 192.
30. Zaborniak I., Chmielarz P., Wolski K. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 140. P. 110055.
31. Pearson R.M., Lim C.-H., McCarthy B.G., Musgrave C.B., Miyake G.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 35. P. 11399.
32. Lim C.-H., Ryan M.D., McCarthy B.G., Theriot J.C., Sartor S.M., Damrauer N.H., Musgrave C.B., Miyake G.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 139. № 1. P. 348.
33. Corbin D.A., Puffer K.O., Chism K.A., Cole J.P., Theriot J.C., McCarthy B.G., Buss B.L., Lim C.-H., Lincoln S.R., Newell B.S., Miyake G.M. // *Macromolecules.* 2021. V. 54. № 10. P. 4507.
34. Tran H.M., Phan L.N.T., Le T.V., Truong T.T., Nguyen T.H., Truong K.T., Nguyen L.T., Phong M.T., Nguyen H.T. // *Polymer Korea.* 2019. V. 43. № 4. P. 496.
35. Zhang C., Ling J., Wang Q. // *Macromolecules.* 2011. V. 44. № 22. P. 8739.