

УДК 541(64+515):542.952

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА И ИХ РЕАЛИЗАЦИЯ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ГИБРИДНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

© 2022 г. И. Д. Гришин\*

Национальный 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 24.03.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принята к публикации 19.05.2022 г.

Представлен обзор последних достижений в области контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. Рассмотрены способы проведения полимеризации в присутствии малого количества катализатора, а также следов кислорода воздуха. Особое внимание уделено процессам, протекающим под действием света и излучения ближнего УФ-диапазона. Проанализированы последние достижения метода полимеризации с переносом атома для модификации твердых поверхностей неорганических субстратов и органических полимеров путем прививки полимерных цепей. Наряду с этим продемонстрированы возможности метода для получения конъюгатов с белками и нуклеиновыми кислотами, представляющих интерес в качестве биосенсоров и агентов целевой доставки лекарственных препаратов.

DOI: 10.31857/S2308114722700030

### ВВЕДЕНИЕ

Появление концепции контролируемой радикальной полимеризации в конце XX века вернуло интерес исследователей, казалось бы, к хорошо изученной области радикальной полимеризации. Несмотря на то что разработанные подходы к проведению контролируемого синтеза полимеров не смогли заменить методы классической радикальной полимеризации для производства крупнотоннажных продуктов, их появление способствовало зарождению новой области, связанной с получением полимеров с заданными свойствами и характеристиками. Полученные таким образом материалы нашли свое применение в высокотехнологичных отраслях промышленности и уже успешно производятся крупными химическими концернами [1–3].

Основной идеей, лежащей в основе концепции контролируемой радикальной полимеризации, является замена необратимого квадратичного обрыва растущих полимерных цепей обратимым взаимодействием со специально вводимыми агентами. Обратимый характер данного взаимодействия подразумевает возможность реинициации полимеризации, что приводит к пофрагментарному росту цепей:

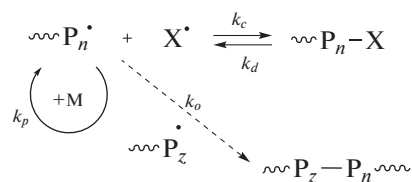


Схема 1.

На практике это дает два ценных преимущества методов контролируемой радикальной полимеризации перед классической радикальной полимеризацией. Во-первых, за счет того, что все цепи одновременно растут на протяжении всего процесса, образуются полимеры с узким ММР. Во-вторых, пожалуй, более важным достоинством метода представляется возможность получения различных макромолекулярных объектов сложной архитектуры, простейшим примером которых являются блок-сополимеры. В настоящее время известно три основных подхода к проведению контролируемой радикальной полимеризации: обратимое ингибирование, обратимая передача цепи и полимеризация с переносом атома. Каждый из перечисленных методов имеет свои сильные и слабые стороны, в конечном итоге определяющие области его возможного применения и спектр получаемых продуктов.

Концепция обратимого ингибирования стабильными радикалами (англ. Stable Free Radical Polymerization – SFRP) является исторически первым предложенным методом контролируемой радикальной полимеризации и, прежде всего, ассоциируется с использованием для управления процессом полимеризации стабильных нитроксильных радикалов [4–6]. Метод обратимой передачи цепи (ОПЦ; англ. Reversible Addition-Fragmentation – RAFT) основан на обмене между активными и “спящими” цепями посредством реакции вырожденной передачи цепи. Наиболее широко применяемыми ОПЦ-агентами считаются дитиокарбаматы и родственные им серосодержащие соединения [7–9]. Неоспоримыми достоинствами предложенного подхода являются высокая скорость процесса и узкие ММР продуктов.

Вместе с тем, отсутствие универсальных регуляторов для полимеризации широкого круга мономеров и наличие в конечном продукте атомов серы существенно ограничивают области его применения [10].

В основе третьего подхода лежит каталитический процесс переноса атома галогена между растущей полимерной цепью и комплексом переходного металла. В англоязычной литературе он известен как Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) [10–13] по аналогии с соответствующей реакцией радикального присоединения алкилгалогенидов к алкенам, развитием которой он является. Классический механизм процесса ATRP, приведенный на схеме 2, появился благодаря независимым исследованиям К. Matyjaszewski, М. Sawamoto и V. Percec в середине 90-х годов XX века [14–16]:

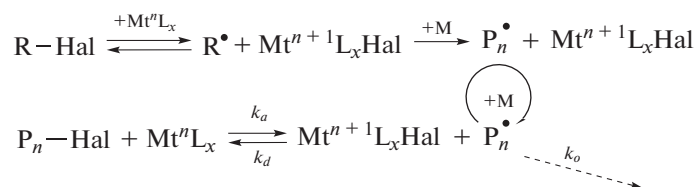


Схема 2.

Он подразумевал использование двухкомпонентной системы, состоящей из алкилгалогенида R–Hal и комплекса переходного металла  $M^{n+}L_x$ , который в ряде случаев получается *in situ* при взаимодействии соли металла с соответствующим хелатирующим агентом. Взаимодействие комплекса металла в низшей степени окисления с алкилгалогенидом приводит к генерации активных радикалов  $R^\bullet$ , инициирующих процесс полимеризации. Обратная реакция растущих радикалов  $\sim P_n^\bullet$  с комплексом металла в высшей степени окисления  $M^{n+1}L_xHal$  способствует переводу цепи в спящее состояние. Побочная реакция квадратичного обрыва, в той или иной мере характерная для всех процессов контролируемой радикальной полимеризации, приводит к постепенному накоплению в системе комплекса металла в высшей степени окисления. При этом возрастает скорость обратимого обрыва, а скорость реиницирования уменьшается, что в конечном итоге ведет к затуханию процесса даже при наличии в системе непрореагировавшего мономера и “спящих” цепей. Последующие исследования в области ATRP показали, что введение в систему восстанавливающих агентов, переводящих катализатор в низшую степень окисления, позволяет эффективно решить данную проблему: увеличить скорость процесса и снизить концентрацию используемого металлокомплексного катализатора до сотых долей процента, а также уменьшить чувствительность системы к кислороду воздуха [17].

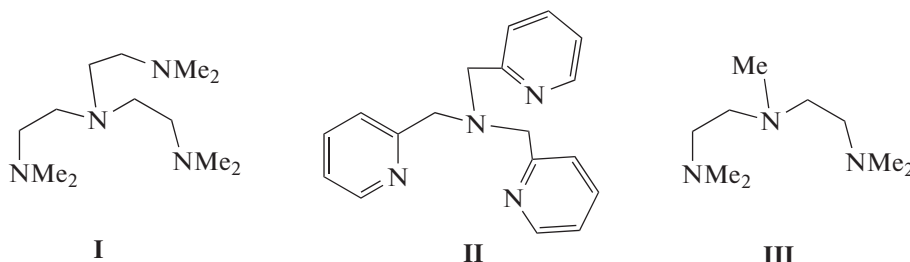
Новой вехой в развитии методологии контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома явилась разработка подходов, основанных на использовании фотохимической активации процесса полимеризации. Примечательно, что данный подход позволяет заменить традиционно используемые в ATRP металлокомплексы на органические фотокатализаторы. Указанное направление (известное в литературе под названием Metal-Free ATRP) активно развивается в последние годы [18]. Отказ от комплексов переходных металлов снижает затраты на очистку полимеров, а также открывает для них новые области применения, в том числе чувствительные к присутствию следового количества металлов, среди которых микроэлектроника и биомедицина [1].

Разработанные эффективные методики проведения полимеризации по механизму ATRP в последние годы активно используются в качестве синтетических инструментов для решения прикладных задач, например для модификации поверхностей различной природы, получения гибридных материалов на основе природных и синтетических полимеров, создания дисперсантов и агентов для доставки лекарственных препаратов, различных мембран [19] и т.д. В представленном обзоре обобщены последние достижения в области повышения эффективности методов ATRP, а также примеры их успешного применения для получения инновационных материалов с заданными характеристиками.

### НОВЫЕ ПОДХОДЫ К УВЕЛИЧЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ATRP

Одним из факторов, который нужно учитывать при проведении процессов контролируемой радикальной полимеризации, является их чувствительность к кислороду воздуха, характерная для радикальных процессов. Если в классической радикальной полимеризации кислород, прежде всего, служит ингибитором, взаимодействующим с растущими радикалами, то в случае процессов ATRP он также выступает как окислитель по от-

ношению к комплексу металла в низшей степени окисления. С учетом того, что концентрация катализатора превышает концентрацию активных радикалов, вклад второй реакции оказывается более значимым. В последнее время было предложено несколько подходов, позволяющих не только избавиться от необходимости дегазации композиции перед проведением полимеризации, но и осуществлять процессы контролируемой радикальной полимеризации на воздухе [20]:



С учетом того, что основным негативным фактором воздействия кислорода воздуха считается окисление активной формы катализатора, то, возможно, использование избытка комплекса металла (например, одновалентной меди) позволит осуществлять процесс даже в присутствии кислорода. Показано, что в присутствии большого количества комплекса  $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{TREN}$  ( $\text{Me}_6\text{TREN}$  – *трис*-(2-диметиламиноэтил)амин, **I**) возможно осуществление полимеризации *N*-изопропилакриламида, а также получение блок-сополимеров на его основе [21]. Предполагается, что связывание кислорода обеспечивается за счет его реакции с комплексом  $\text{Cu(I)}$ , а также при взаимодействии с наночастицами нольвалентной меди, образующимися при диспропорционировании комплекса  $\text{Cu(I)}$ . Нужно отметить, что использование высоких значений концентрации медного катализатора является негативным фак-

тором, затрудняющим практическое применение предложенного подхода.

Введение в систему дополнительных восстанавливающих агентов, переводящих комплекс меди из окисленного состояния в восстановленное (англ. Activators Regenerated by Electron Transfer – ARGET ATRP) [17], позволяет проводить процесс полимеризации в присутствии чрезвычайно низких (на уровне 10–100 ppm) значений концентрации катализатора, а также снизить чувствительность процесса к кислороду воздуха. Полимеризация в присутствии 2-этилгексаноата олова как восстанавливающего агента дает возможность отказаться от предварительного дегазирования системы. Протекание полимеризации характеризуется небольшим индукционным периодом, во время которого комплекс  $\text{Cu(I)}$ , поглощая кислород, окисляется до  $\text{Cu(II)}$ , который, в свою очередь восстанавливается соединением  $\text{Sn(II)}$  [17]:

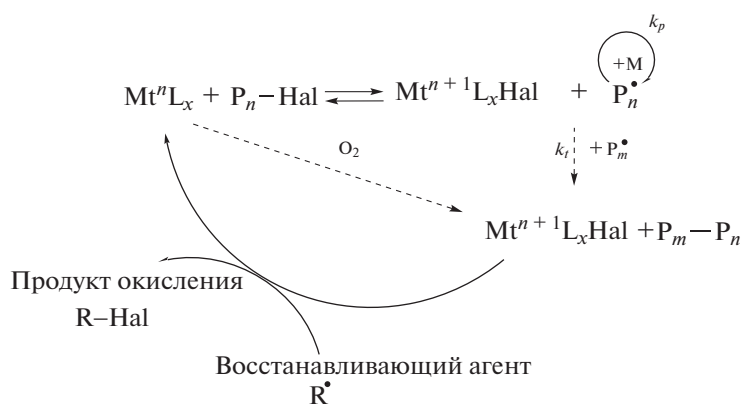


Схема 3.

Альтернативой введению органических восстановителей служит применение нольвалентных металлов. Наиболее известным из указанных подходов является метод SARA ATRP, основанный на использовании нольвалентной меди в качестве восстанавливающего агента [22]. Поглощение кислорода сопровождается окислением комплекса меди (I) до соответствующего соединения Cu(II), а металлическая медь осуществляет регенерацию катализатора до исходного комплекса Cu(I) [23, 24]. Недавно было показано, что в качестве агента, восстанавливающего катализатор, могут быть использованы и другие соединения, например индий-галлиевый сплав [25]. Так, при открытии реакционного сосуда на воздухе полимеризация останавливается, свидетельствуя о том, что скорость регенерации катализатора ниже, чем скорость диффузии кислорода.

Существенного прогресса в области полимеризации по механизму ATRP на воздухе удалось добиться при проведении процесса в присутствии ферментов [26]. Использование глюкооксидазы в сочетании с глюкозой и пируватом натрия позволило осуществить контролируемый синтез полимеров на основе олигоэтиленгликольметакрилата (ОЭГМА). Полученные образцы характеризовались узким ММР ( $\bar{D} = 1.1-1.2$ ) и значениями среднечисловых молекулярных масс, хорошо совпадающих с теоретически рассчитанными. Согласно предложенному механизму “дышащей ATRP” (схема 4), кислород восстанавливается глюкозой до пероксида водорода, который разлагается пируват-анионом с образованием  $\text{CO}_2$ . Указанная система оказалась эффективной и при получении биоконъюгатов на основе белков и ДНК путем прививки к ним цепей ОЭГМА в условиях фотоиницирования [27]:

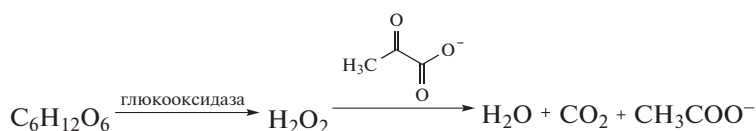


Схема 4.

Пероксид водорода, образующийся при ферментативном окислении глюкозы в рассматриваемом процессе, может быть использован для генерации радикалов по аналогии с процессами ICAR ATRP. Введение в систему еще одного фермента – пероксидазы хрена в сочетании с ацетил-ацетоном – позволяет генерировать углеродцентрированные радикалы, восстанавливающие Cu(II) до Cu(I) [28]. При этом кислород становится агентом, необходимым для успешного протекания процесса до глубоких конверсий.

Использование ферментов для полимеризации по механизму ATRP в присутствии кислорода воздуха является оригинальным решением, однако практическое применение предложенных систем лимитировано стоимостью чистых ферментов, растворимостью мономеров в воде, а также сложностью отделения полученных полимеров от биоорганических катализаторов. Вместе с тем, возможность проведения данного процесса в микроколичествах, в том числе при синтезе биоконъюгатов с молекулами ДНК, делает его интересным для комбинаторной химии и разработки биосенсоров [29]. Ограничения метода для получения гидрофобных полимеров могут быть устранены при проведении процесса в эмульсии и микроэмульсии. В частности, при использовании системы Cu/tris-[(2-пиридил)метил]амин (ТПМА, II) в сочетании с додецилсульфатом натрия в качестве

эмульгатора позволяет получать полимеры на основе бутилакрилата с высокими скоростью и выходом [30].

В более поздних работах показано, что альтернативой дорогостоящим и неудобным в плане практического применения ферментам является проведение процесса под действием ультрафиолетового излучения. Использование пирувата натрия в сочетании с облучением позволяет эффективно осуществлять полимеризацию по механизму ATRP на воздухе в отсутствие ферментов. Предложенная в работе схема процессов подразумевает поглощение кислорода за счет каскада реакций с участием комплекса меди (I) и пируват-аниона. При этом накапливающийся в системе комплекс меди (II) также восстанавливается пируват-анионом [31]. Данный метод позволяет проводить процесс полимеризации в открытом сосуде при контакте с атмосферой:

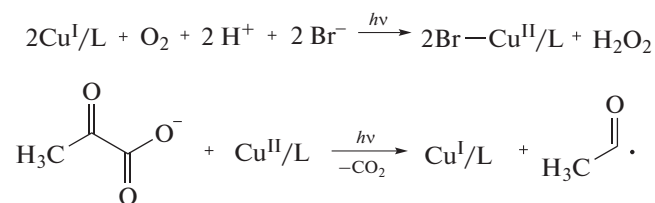


Схема 5.

Следует отметить, что описанная выше система, включающая пируват натрия, не является первой, основанной на использовании излучения для активации полимеризации в условиях ATRP. Ранее было показано, что процесс контролируемой радикальной полимеризации MMA может быть успешно осуществлен под действием излучения с длиной волны 350 нм в присутствии комплексов бромида меди с пентаметилдиэтилентриамином (ПМДЭТА, III) или ТПМА [32]. При этом восстановление катализатора осуществляется за счет присутствующего в избытке азотного лиганда, что позволяет проводить процесс даже при низких значениях концентрации металла. Похожие результаты были получены и при полимеризации бутилакрилата [33] или ОЭГМА [34] под действием комплекса меди (II) с ТПМА.

Дальнейшие исследования продемонстрировали, что для осуществления процессов контролируемой радикальной полимеризации в условиях фотооблучения вместо комплексов переходных металлов можно использовать органические соединения. Данное направление получило название “Metal-Free ATRP” [35]. Современное состояние исследований в указанной области подробно описано в обзорах [18, 36, 37]. В настоящее время существуют два подхода к реализации процесса, базирующиеся на использовании различных по своей природе фотокатализаторов, способных участвовать в окислительном или восстановительном циклах гашения:

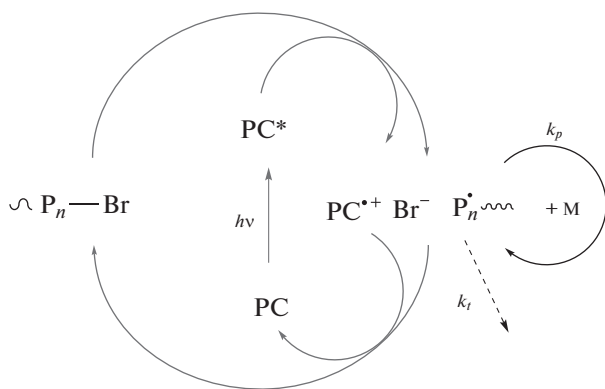
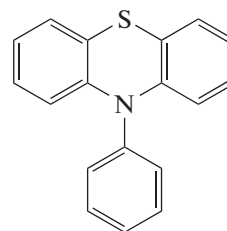


Схема 6.

В первом случае (Схема 6) переход фотокатализатора в возбужденное состояние приводит к его непосредственной реакции со “спящей” цепью или инициатором, способствуя образованию активных радикалов.

Катализаторами процессов данного типа выступают полициклические соединения, имеющие развитую систему сопряжения, способные эффективно поглощать излучение света видимого или ближнего УФ-диапазона. Необходимо, что-

бы время жизни возбужденного состояния было достаточно большим для того, чтобы реакция со “спящей” цепью произошла раньше, чем молекула вернется в основное состояние за счет люминесценции или внутренней конверсии. Одним из условий реализации данного принципа является пространственное разделение высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО, НСМО). При этом возбужденная форма катализатора должна обладать достаточно высокой восстановительной способностью, чтобы активировать “спящую” цепь:



IV

Один из первых катализаторов рассматриваемых процессов – 10-фенилфенотиазин (IV), способный катализировать процессы, протекающие под действием излучения ближнего УФ-диапазона [35]. В последующем спектральный диапазон используемого излучения, а также перечень катализаторов были существенно расширены, в том числе на производные феноксазина и феназина [38–43].

Второй механизм реализации процессов Metal-Free ATRP включает в себя восстановительный тип гашения (схема 7). Он основан на применении традиционных для процессов радикальной полимеризации фотоинициаторов типа бензофенона в сочетании с третичным амином, выполняющим роль восстановителя. После перехода фотокатализатора в возбужденное состояние происходит окисление амина до катион-радикала с образованием анион-радикала катализатора. Последний, в свою очередь, восстанавливает алкилгалогенид или “спящую” полимерную цепь, иницируя или реиницируя процесс полимеризации, а возникающий при этом галогенид-анион образует ионную пару с катион-радикалом амина. Взаимодействие ионной пары с радикалом приводит к обратимому обрыву цепи. Помимо бензофенона [44] в качестве катализаторов процессов этого типа были успешно применены производные тиоксантона и бензальдегида [44, 45], камфорхинон, флуоресцеин и красители на его основе (эозин Y, эритрозин) и ряд других [46–48].

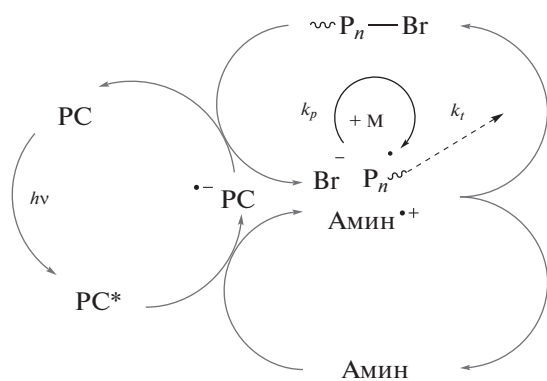


Схема 7.

Среди прочих способов, направленных на увеличение эффективности методов контролируемого синтеза полимеров в условия ATRP, следует отметить подходы, основанные на принципах тандемного катализа. В частности, использование ферроцена в качестве сокатализатора позволяет увеличить скорость полимеризации под действием рутениевых комплексов [49]. Аналогичные результаты были получены и в условиях катализа полимеризации соединениями железа [50]. Применение тандемного катализа позволило увеличить эффективность медьсодержащих катализаторов. Так, одновременное использование комплексов меди на основе ТПМА и Me<sub>6</sub>TREN успешно продемонстрировано в полимеризации акрилонитрила [51], а применение водо- и органо-растворимых комплексов позволило осуществить полимеризацию бутилакрилата в микроэмульсии [52]. Наряду с этим, известны подходы, основанные на одновременном применении двух инициаторов с различной активностью [53], позволяющие управлять скоростью процесса и шириной ММР.

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

Одними из наиболее важных и востребованных продуктов, получаемых методами контролируемой радикальной полимеризации, считаются полимеры с функциональными концевыми группами [54]. В зависимости от места расположения функциональной группы – в голове или на конце растущей полимерной цепи – различают α- и ω-функциональные полимеры. Вместе с ними известны и α,ω-функциональные полимеры, содержащие такие группы с обоих концов макромолекулы. Существуют два основных подхода к получению макромолекул с концевыми группами.

Первый заключается в использовании соответствующего инициатора, содержащего требуемую функциональную группу. Таким образом получают α-функционализированные макромолекулы. Достоинством данного метода является присутствие требуемой функциональной группы в структуре всех макромолекул, находящихся в образце. Для успешного проведения процесса данная функциональная группа должна быть устойчива в ходе полимеризации. Вторым подходом к синтезу функциональных полимеров основан на пост-модификации активных концевых групп (атомов галогена) полимеров, полученных в ходе процесса. Данный подход позволяет вводить в состав полимеров более чувствительные к участию в побочных процессах функциональные группы. Недостатком данного подхода может быть меньшая степень функционализации, обусловленная как наличием в образце “мертвых цепей”, не содержащих концевых атомов галогена и не способных к участию в данной реакции, так и неполным протеканием полимераналогичного превращения. Комбинация указанных подходов позволяет получать макромолекулы, содержащие различные функциональные группы в голове и на хвосте цепи.

Концевые группы полимеров можно использовать для связывания цепей с наночастицами для стабилизации. Введение в структуру полимера N-гетероциклических карбеновых лигандов позволяет обеспечить их связывание с наночастицами золота [55]. Нужно отметить, что введение карбенового лиганда возможно реализовать как за счет замены концевого атома брома, так и при использовании соответствующего инициатора с функциональной группой. В последнем случае наблюдается более высокая степень функционализации.

Одним из наиболее удобных синтетических подходов к получению полимеров с функциональными концевыми группами является замена концевых атомов галогена на азидные фрагменты и последующее сочетание с алкинами (схема 8). С учетом того, что и полимеризация по механизму ATRP, и процессы клик-химии катализируются соединениями меди, то, скорее всего, данные превращения можно последовательно провести в одном сосуде, это и было реализовано в работе [56]. Данным методом был получен полистирол, содержащий карбоксильные группы на обоих концах цепи:

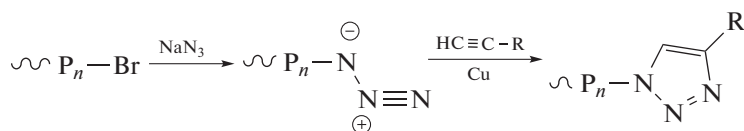


Схема 8.

Прививка к молекулам полистирола оксисилановых фрагментов позволила получить полимеры, способные выступать в качестве порообразующих агентов в структуре геля диоксида кремния [57]. Это привело к образованию гибридных органически-неорганических гелей, последующий пиролиз которых привел к пористым кремниевым структурам с размером пор 10–30 нм. Использование бифункционального инициатора с последующей заменой атомов брома на азидные фрагменты позволяет получать сложные макромолекулярные структуры циклического строения [58], а также сверхразветвленные полимеры, содержащие циклические фрагменты, характеризующиеся ориги-

нальной топологией и необычными реологическими свойствами.

Наряду с азид-ацетиленовым присоединением, в качестве варианта клик-химии для получения функциональных макромолекул, может быть рассмотрено и тиол-алкеновое взаимодействие [59, 60] (схема 9). С использованием 21-функционального инициатора на основе циклодекстрина и классической системы CuBr–ПМДЭТА был получен полибутилакрилат. Замена концевых атомов брома на тиольные фрагменты с последующим сочетанием с политиофеновыми фрагментами позволила синтезировать на его основе звездообразные полимеры, имеющие перспективное применение в электронике и оптике:

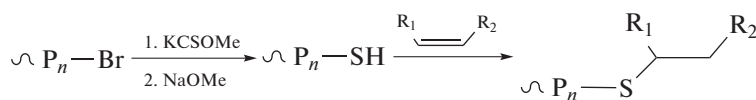


Схема 9.

С учетом того, что разные методы контролируемой радикальной полимеризации демонстрируют отличающуюся эффективность по отношению к различным мономерам, то в ряде случаев действенным оказывается переход от одной системы к другой (схема 10). В работе [61] полиметиметакрилат, полученный методом ATRP, превращен в соответствующий иницифер-

тер, к которому впоследствии был привит полистирол согласно механизму обратимого ингибирования. Известны примеры превращения полимеров с помощью метода ATRP в агенты ОПЦ, например, с целью последующего получения блок-сополимеров с винилацетатом [62]:

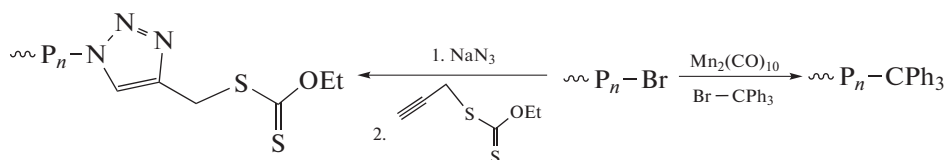


Схема 10.

Интересный подход к созданию триблок-сополимеров полистирола и полифеноксисилана, основанный на последовательной свободно-радикальной полимеризации и ATRP, был предложен в работе [63] (схема 11). Использование

азо-инициатора с атомами брома на концах цепи позволило получить бифункциональный макроинициатор для ATRP, способный к наращиванию полимерных цепей в обоих направлениях:

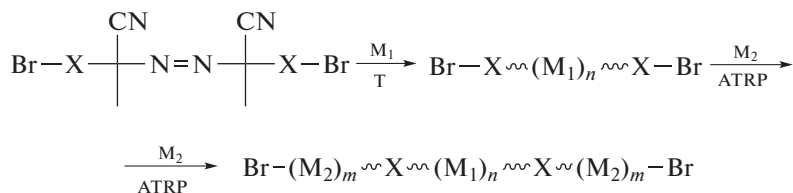


Схема 11.

### КОВАЛЕНТНО-СВЯЗАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Одним из важных практических применений процессов ATRP является модификация твердых поверхностей путем привития к ним полимерных щеток [64–66]. Указанный подход приводит к образованию на поверхности субстрата ковалентно-связанного модифицирующего полимерного покрытия, характеризующегося исключительной стойкостью по сравнению с покрытиями, наносимыми методами напыления или окрашивания и связанными с поверхностью за счет сил адгезионного взаимодействия. Для осуществления ковалентного связывания материала подложки с полимером может быть использован метод “прививки на...”, когда предварительно полученный методом ATRP полимер связывается с подложкой за счет реакционноспособной концевой группы в голове или на хвосте цепи. Альтернативным подходом является “прививка от...”. В данном случае

проводится модификация подложки путем прикрепления к ней галогенсодержащих групп, способных инициировать ATRP, и последующая полимеризация. Второе направление получило название поверхностно-иницированной ATRP. Достоинством данного направления является более высокая плотность образующихся на поверхности полимерных щеток [67].

Наиболее распространенным способом закрепления инициирующих фрагментов на поверхности стекла и материалов на основе диоксида кремния можно назвать гидролиз функциональных триалкоксисиланов или трихлорсиланов с последующей обработкой бромангидридом α-бромзамещенной кислоты (схема 12) [64]. Для модификации поверхностей металлов успешно применяются меркаптаны, образующие соответствующие сульфиды, а для создания активных центров на поверхности углеродных материалов в качестве якорных групп используются гидроксильные и аминоксильные группы:

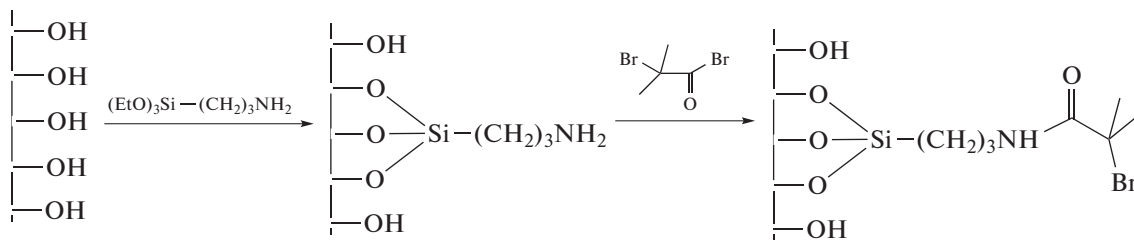


Схема 12.

Поверхностно-иницированная ATRP может быть успешно применена для получения полимерных оболочек наночастиц диоксида кремния в условияхARGET ATRP или фотокатализируемой ATRP [68, 69]. Показано, что плотность прививки и ширина ММР напрямую зависят от концентрации используемого медного катализатора, что позволяет управлять свойствами получаемых частиц. Модификацией наночастиц оксида кремния 4-винилпиридином были синтезированы самовосстанавливающиеся гидрогели с хорошими механическими характеристиками.

Одной из важных задач, успешно решаемых методом поверхностно-иницированной ATRP,

является модификация свойств поверхности силикатного стекла с целью изменения его гидрофильных свойств и создания самоочищающихся поверхностей [67]. Прививка к поверхности щеток трифторэтилметакрилата и бутилакрилата позволяет управлять гидрофильно/гидрофобными свойствами стекол. Процесс был реализован с использованием системы на основе нольвалентной меди и Me<sub>6</sub>TREN в ДМСО. Показано, что метод “прививки от...” дает возможность получать более плотные пленки по сравнению с методом “прививка на...”. Использование нольвалентной меди в качестве активатора позволило провести прививку полярного 2-(метакрилокси)этилтри-



метиламмоний хлорида к модифицированной поверхности оксида кремния. Примечательно, что предложенная система может работать при нормальных условиях в контакте с воздухом [70].

Модификация поверхностей неорганических (стекло, кремний) или органических (поликарбонат, полиэтилентерефталат) материалов путем прививки к ним щеток на основе полимеров различной природы была успешно проведена и в присутствии системы  $\text{CuCl}_2$ –ПМДЭТА–аскорбиновая кислота [71]. Авторами было показано, что толщина покрытия и предельный угол смачивания поверхностей водой могут в значительной степени варьироваться в зависимости от природы прививаемого мономера. Предложенный метод позволяет осуществлять процесс даже на воздухе и в присутствии воды, что сулит хорошие перспективы его практического применения.

Проблема удаления следов кислорода, окисляющего активную форму катализатора ATRP, является особо актуальной в случае поверхностного инициирования при покрытии поверхностей большой площади. Указанную проблему удалось решить путем проведения полимеризации в тонком слое мономера ( $< 1$  мм), заключенного между модифицируемой поверхностью и металлической пластиной, выполняющей роль активатора [65, 72–74]. Находящийся в микрообъеме кислород восстанавливается за счет активатора аналогично выше рассмотренным процессам, а его дальнейшая диффузия из атмосферы, способная остановить процесс, в данном случае затруднена. Наиболее эффективным оказалось применение в качестве катализаторов комплексов меди с ТПМА. Указанным способом были получены щетки на основе стирола, (триметилсилокси)этилметакрилата, акриламида, *N*-изопропилакриламида, глицидилметакрилата, бутилакрилата и ряда других мономеров [72, 73]. Детальное исследование механизма указанного процесса выявило, что изменение расстояния между модифицируемой и активирующей пластинами, времени реакции, а также присутствие комплекса металла в высшей степени окисления оказывают влияние на степень контроля процесса, морфологию и свойства получаемой поверхности [75]. Изменение расстояния между подложкой и медной пластиной дает возможность градиентно изменять длину привитых цепей [76] и формировать на поверхности псевдотрехмерные структуры.

Установлено, что процесс поверхностно-иницированной ATRP гидрофобных мономеров может эффективно протекать и в водной фазе [74]. Концентрации растворенного в воде мономера оказываются достаточно для успешного роста полимерных щеток, причем именно благодаря малой концентрации мономера удается добиться высокой степени контроля над процессом и рав-

номерного роста привитых цепей. Контролируемый характер процесса подтверждается возможностью его многократного реинициирования. Использование систем на основе нольвалентной меди позволяет модифицировать поверхность диоксида кремния за счет прививки стирола, 4-винилпиридина, ММА, ТБМА, 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), 2-диметиламиноэтилметакрилата, *N*-изопропилакриламида, ОЭГМА и ряда других мономеров [77]. Характерно, что за счет последовательной прививки различных мономеров могут быть получены блок-сополимеры, придающие материалам требуемые поверхностные свойства.

Показано, что для удаления кислорода из полимеризационной системы можно использовать пластины из цинка или железа [78, 79]. Предполагается, что наночастицы металлов, выщелачивающиеся с поверхности, также могут выступать в качестве дополнительного активатора процесса полимеризации. Низкая токсичность соединений железа делает их привлекательными для использования в биомедицине, например, для модификации поверхностей живых тканей.

Альтернативой использованию нольвалентных металлов для активации и регенерации катализатора в поверхностно-иницированной ATRP является рассмотренное выше восстановление комплексов меди (II) за счет азотсодержащих лигандов под действием УФ-излучения. Восстановление комплекса меди (II) избытком лиганда (ТПМА или  $\text{Me}_6\text{TREN}$ ) обуславливает образование комплексов  $\text{Cu(I)}$ , способных как инициировать полимеризацию, так и удалять растворенный кислород, мешающий протеканию реакции. Достоинством предложенного подхода выступает присущая всем фотохимическим процессам возможность создания полимерных щеток на поверхности строго заданных областей образца.

В работе [80] описана успешная модификация поверхности оксида графена за счет прививки к ней полимерных щеток метакриловых мономеров. Полученные наночастицы образуют в суспензиях лиотропные жидкие кристаллы, способные найти практическое применение в высокотехнологичных отраслях промышленности.

Модификация поверхностей металлов методом поверхностно-иницированной ATRP является еще одной важной областью его применения. Представлена возможность образования устойчивых защитных покрытий на поверхности алюминия путем прививки цепей глицидилметакрилата [81].

Использование поверхностного инициирования в сочетании с методами электрохимической регенерации катализатора позволяет проводить модификацию поверхностей электродов путем прививки к ним тонких пленок [82]. В работе [83] проведена модификация поверхности электрода

из золота путем прививки звеньев акриламида методом поверхностно-иницированной ATRP с использованием системы  $\text{CuBr}_2/2,2'$ -бипиридил. Это дало возможность получить ион-селективный электрод для обнаружения ионов свинца. Перспективными направлениями применения методов поверхностно-иницированной ATRP являются создание мембран, а также широкого круга сенсоров для различных областей применения [84, 85].

### СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ

Важной с фундаментальной и прикладной точек зрения областью применения методов ATRP

считается получение гибридных макромолекулярных структур на основе биомолекул: белков, углеводов, ДНК и синтетических полимеров. Для их получения применяются те же методы “прививки от...” и “прививки на...”, рассмотренные выше [86].

Для создания активных галогенсодержащих иницирующих центров на поверхности белковых молекул чаще всего используют реакции свободных аминогрупп лизина [87–91] или SH-групп цистеина [92] с соответствующими реагентами (схема 13). Модифицированные таким образом белковые молекулы способны выступать в роли макроинициаторов процессов ATRP:

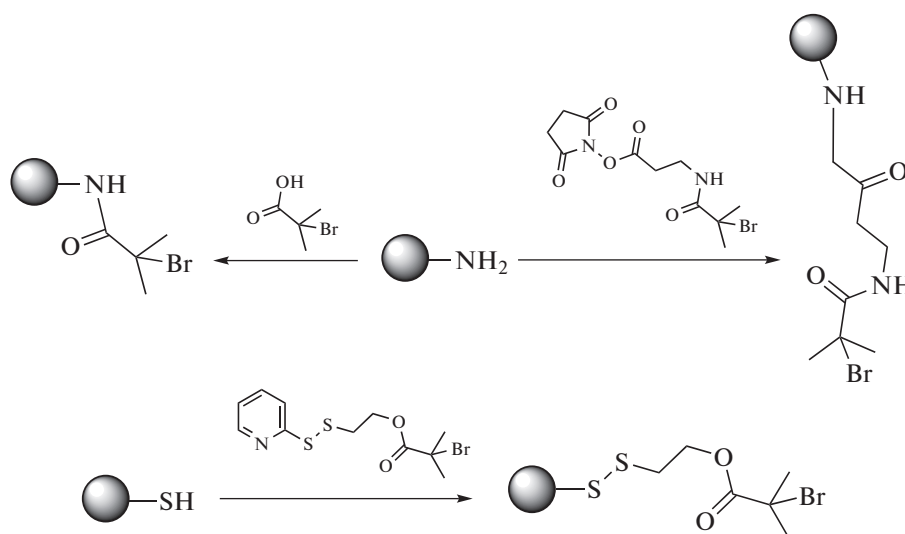


Схема 13.

Прививка цепей синтетических полимеров к ферментам позволяет увеличить их стабильность, а также каталитическую активность. Полученный методом AGET ATRP биоконъюгат инсулина с метакриловым мономером, содержащим остаток трегалозы, характеризуется более высокой термической и биохимической стабильностью по сравнению с инсулином, а также превосходит его по биологической активности [91]. Модификация интерферона звеньями ПЭГМА в присутствии системы на основе хлоридов меди позволила получить препарат, обладающий противоопухолевой активностью [93]. Примечательно, что синтезированный препарат является более эффективным по сравнению с конъюгатами, получаемыми модификацией интерферона за счет прививки макромолекул ПЭГ. Полученные методом ICAR ATRP конъюгаты на основе липазы и замещенного акриламида характеризуются более

высокой активностью по сравнению с немодифицированным ферментом [87].

Гибридные макромолекулы, построенные на основе белковых молекул и синтетических полимеров, выступают перспективными агентами целевой доставки лекарственных препаратов. Подобные мицеллярные образования, представляющие интерес для биомедицинских применений, были получены путем прививки ГЭМА к альбумину методом AGET ATRP [92] или в ходе модификации амелогенина за счет прививки *N*-изопропилакриламида [89] под действием  $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ .

Биоконъюгаты, полученные на основе белка гидрофобина и акрилата ПЭГ методом ATRP в присутствии  $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{TREN}$  были успешно использованы для создания самоочищающихся покрытий на гидрофильной поверхности диоксида кремния [94].

Еще одной областью потенциального применения биоконъюгатов является гомогенный катализ. Сополимеры на основе сывороточного альбумина с *N*-винилимидазолом и ПЭГ, полученные методом ICAR ATRP, были использованы для создания палладиевых катализаторов реакции сочетания [90]. Получение аддуктов на основе альбумина и метакрилата ПЭГ было успешно проведено в условиях облучения светом с длиной волны 450 нм в присутствии глюкооксидазы и пирувата натрия в водной среде [26, 27]. Примечательно, что при этом сохраняется вторичная структура фермента, что свидетельствует о высокой степени толерантности предложенных систем по отношению к биомолекулам. Модификация глюкооксидазы ферроценил-содержащими мономерами на основе замещенного акриламида позволило получить электроактивные полимеры, представляющие интерес для создания фермен-

тативных биотопливных элементов, необходимых для работы биоэлектронных устройств [95].

Широкий спектр новых материалов с ценными свойствами получен путем модификации различных полисахаридов: хитозана, арагозы, крахмала, гликогена и других — за счет прививки к ним цепей синтетических полимеров [96]. Благодаря наличию множества гидроксильных групп полисахариды могут взаимодействовать с галогенангидридами  $\alpha$ -галогензамещенных карбоновых кислот, давая соответствующие эфиры, выступающие в качестве реакционных центров (схема 14). Интерес к подобным конъюгатам, с одной стороны, обусловлен их биосовместимостью, а с другой — возможностью получения биоразлагаемых полимеров на основе возобновляемых источников [97]:

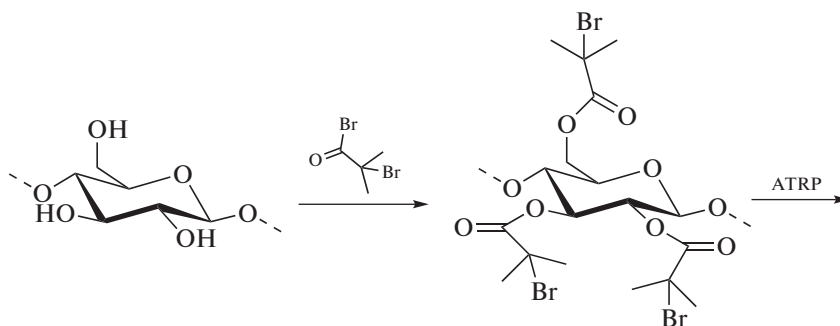


Схема 14.

Модификация целлюлозы и материалов на ее основе является одной из наиболее исследованных областей в данном направлении. Амфифильные макромолекулы, полученные путем прививки звеньев различных мономеров, представляют интерес для биомедицинских применений [98]. Прививка фторсодержащих гидрофобных мономеров к поверхности материалов на основе целлюлозы увеличивает их водоотталкивающие свойства [99].

Важным классом конъюгатов с полисахаридами выступают производные хитозана [96, 100]. Благодаря наличию в структурном звене данного биополимера двух реакционных центров: амино- и гидроксигруппы, возможно образование различных типов сополимеров. Методами радикальной полимеризации с переносом атома получены конъюгаты хитозана с ПЭГМА, *N*-изопропилакриламидом, метакриловой кислотой и другими мономерами [101–103]. Так, модификация хитозана звеньями синтетических полимеров позволяет увеличить его растворимость, а также со-

здать на его основе агенты для доставки лекарственных препаратов [100].

Известны успешные примеры применения метода ATRP для получения конъюгатов на основе молекул ДНК и синтетических полимеров. Они могут быть представлены с использованием классических методов ATRP, а также в условиях фотокатализа или электрохимической активации процесса [104–106]. В качестве еще одного примера применения методов ATRP в биомедицинских целях следует указать на использование полимерных векторов для доставки молекул ДНК и РНК в клетки [107]. С учетом токсичности комплексов металлов, используемых в классической ATRP, наибольший интерес в данной области вызывают методы органической ATRP.

Применение методов ATRP для получения различных сенсоров на биомолекулы: белки, нуклеиновые кислоты, антигены — детально рассмотрено в обзорах [108–110]. Необходимо отметить, что сенсоры, полученные методами контролируемой радикальной полимеризации, характеризуются низкой стоимостью, высокой эффективностью

и сравнительной простотой в использовании. В этом плане следует отметить оригинальную работу [111], посвященную разработке электрохимических сенсоров на гемоглобин, имеющую высокие перспективы практического применения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о том, что методы контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома являются эффективными инструментами, активно применяемыми для получения новых материалов с заданными свойствами и характеристиками, в том числе гибридных структур на основе модифицированных синтетическими полимерами неорганических материалов или природных макромолекул. Примечательно, что некоторые решения, описанные в более ранних статьях, к настоящему времени уже реализованы в промышленных процессах производства адгезивов, дисперсантов, лакокрасочных материалов, защитных покрытий и других материалов, подробно рассмотренных в недавно вышедших обзорах [2, 3].

Анализ актуальной литературы по радикальной полимеризации с переносом атома позволяет выделить два основных направления развития данной области. Первое непосредственно связано с разработкой новых методов и подходов к реализации процесса полимеризации, в том числе основанных на введении катализаторов в малых концентрациях, его проведении под действием электромагнитного излучения, а также снижением чувствительности к кислороду воздуха. Данные исследования существенно повышают эффективность процесса и увеличивают перспективы его практического применения, однако реализуются на примере модельных мономеров, приводя к получению хорошо изученных полимеров, а зачастую требуют экзотических реагентов типа ферментов.

Вторая группа работ непосредственно связана с рутинным использованием ранее разработанных инструментов ATRP для создания новых макромолекулярных объектов с заданной структурой и свойствами. Большинство описанных в литературе подходов к получению инновационных продуктов и материалов, как правило, подразумевают использование классических систем для проведения ATRP, разработанных в начале 2000-х годов. Данные системы характеризуются простотой, доступностью и хорошей воспроизводимостью, хотя подразумевают использование высоких значений концентрации металлокомплексов, что осложняет их реальное промышленное применение.

Грамотное сочетание отмеченных подходов, заключающееся в применении современных ме-

тодов ATRP для функциональных материалов, представляется наиболее перспективным путем к широкому спектру функциональных полимерных материалов, способных найти реальное практическое применение.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код проекта 0729-2020-0039) в рамках базовой части государственного задания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matyjaszewski K.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 23. P. 1706441.
2. *Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C.G., Matyjaszewski K., Boyer C.* // Progr. Polym. Sci. 2020. V. 111. P. 101311.
3. *Grishin D.F., Grishin I.D.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 2. P. 231.
4. *Lamontagne H.R., Lessard B.H.* // ACS Appl. Polym. Mat. 2020. V. 2. № 12. P. 5327.
5. *Edeleva M.V., Marque S., Bagryanskaya E.G.* // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 4. P. 328.
6. *Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3661.
7. *Moad G.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2019. V. 57. № 3. P. 216.
8. *Tian X.Y., Ding J.J., Zhang B., Qiu F., Zhuang X.D., Chen Y.* // Polymers. 2018. V. 10. № 3. P. 318.
9. *Chernikova E.V., Sivtsov E.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 117.
10. *Truong N.P., Jones G.R., Bradford K.G.E., Konkolewicz D., Anastasaki A.* // Nat. Rev. Chem. 2021. V. 5. № 12. P. 859.
11. *Matyjaszewski K.* // Macromolecules. V. 45. № 10. P. 4015.
12. *Fung A.K.K., Coote M.L.* // Polym. Int. 2021. V. 70. № 7. P. 918.
13. *Dworakowska S., Lorandi F., Gorczynski A., Matyjaszewski K.* // Adv. Sci. 2022. <https://doi.org/10.1002/advs.202106076>
14. *Wang J.S., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 7901.
15. *Kato M., Kamigato M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1721.
16. *Percec V., Barboiu B.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 7970.
17. *Jakubowski W., Min K., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 1. P. 39.
18. *Soly S., Mistry B., Murthy C.N.* // Polym. Int. 2022. V. 71. № 2. P. 159.
19. *Ran J., Wu L., Zhang Z., Xu T.* // Progr. Polym. Sci. 2014. V. 39. P. 124.
20. *Szczepaniak G., Fu L., Jafari H., Kapil K., Matyjaszewski K.* // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. № 7. P. 1779.
21. *Liarou E., Han Y., Sanchez A.M., Walker M., Hadjleton D.M.* // Chem. Sci. 2020. V. 11. № 20. P. 5257.

22. Zhang Y., Wang Y., Peng C.H., Zhong M., Zhu W., Konkolewicz D., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 1. P. 78.
23. Matyjaszewski K., Coca S., Gaynor S.G., Wei M., Woodworth B.E. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5967.
24. Liarou E., Whitfield R., Anastasaki A., Engelis N.G., Jones G.R., Velonia K., Haddleton D.M. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018. V. 57. № 29. P. 8998.
25. Wei Q., Sun M., Lorandi F., Yin R., Yan J., Liu T., Kowalewski T., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 4. P. 1631.
26. Enciso A.E., Fu L., Russell A.J., Matyjaszewski K. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018. V. 57. № 4. P. 933.
27. Fu L., Wang Z., Lathwal S., Enciso A.E., Simakova A., Das S.R., Russell A.J., Matyjaszewski K. // *ACS Macro Lett.* 2018. V. 7. № 10. P. 1248.
28. Enciso A.E., Fu L., Lathwal S., Olszewski M., Wang Z., Das S.R., Russell A.J., Matyjaszewski K. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018. V. 57. № 49. P. 16157.
29. Sun Y., Lathwal S., Wang Y., Fu L., Olszewski M., Fantin M., Enciso A.E., Szczepaniak G., Das S., Matyjaszewski K. // *ACS Macro Lett.* 2019. V. 8. № 5. P. 603.
30. Wang Y., Fu L., Matyjaszewski K. // *ACS Macro Lett.* 2018. V. 7. № 11. P. 1317.
31. Szczepaniak G., Lagodzinska M., Dadashi-Silab S., Gorchynski A., Matyjaszewski K. // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. P. 8809.
32. Mosnáček J., Ilčíková M. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 15. P. 5859.
33. Martinez M.R., Sobieski J., Lorandi F., Fantin M., Dadashi-Silab S., Xie G., Olszewski M., Pan X., Ribell T.G., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2020. V. 53. № 1. P. 59.
34. Pan X., Malhotra N., Simakova A., Wang Z., Konkolewicz D., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 49. P. 15430.
35. Treat N.J., Sprafke H., Kramer J.W., Clark P.G., Barton B.E., de Alaniz J.R., Fors B.P., Hawker C.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 45. P. 16096.
36. Theriot J.C., Lim C.-H., Yang H., Ryan M.D., Musgrave C.B., Miyake G.M. // *Science*. 2016. V. 352. P. 1082.
37. Goncalves S.D., Rodrigues P.R., Vieira R.P. // *Macromol. Rapid Commun.* 2021. V. 42. № 15. P. 2100221.
38. Zhang Y., Jiang D., Fang Z., Zhu N., Sun N., He W., Liu C., Zhao L., Guo K. // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. № 27. P. 9432.
39. Corbin D.A., Mc Carthy B.G., van de Lindt Z., Miyake G.M. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 10. P. 4726.
40. Corbin D.A., Puffer K.O., Chism K.A., Cole J.P., Theriot J.C., Mc Carthy B.G., Buss B.L., Lim C.-H., Lincoln S.R., Newell B.S., Miyake G.M. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 10. P. 4507.
41. Su X., Jessop P.G., Cunningham M.F. // *Macromolecules*. 2019. V. 52. № 17. P. 6725.
42. Mc Carthy B.G., Pearson R.M., Lim C.-H., Sartor S.M., Damrauer N.H., Miyake G.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 15. P. 5088.
43. Li M., Wang S., Li F., Zhou L., Lei L. // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. № 12. P. 2222.
44. Allushi A., Kutahya C., Aydogan C., Kreutzer J., Yilmaz G., Yagci Y. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 12. P. 1972.
45. Ma W., Zhang X., Ma Y., Chen D., Wang L., Zhao C., Yang W. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 23. P. 3574.
46. Liu X.D., Zhang L.F., Cheng Z.P., Zhu X.L. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 3. P. 689.
47. Kutahya C., Aykac F.S., Yilmaz G., Yagci Y. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 39. P. 6094.
48. Jia T., Huang S., Bohra H., Wang M. // *Dyes Pigm.* 2019. V. 165. P. 223.
49. Fujimura K., Ouchi M., Sawamoto M. // *ACS Macro Lett.* 2012. V. 1. № 2. P. 321.
50. Fujimura K., Ouchi M., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 13. P. 4294.
51. Stakhi S.A., Grishin D.F., Grishin I.D. // *J. Polym. Res.* 2021. V. 28. № 12. P. 457.
52. Fantin M., Park S., Wang Y., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2016. V. 49. № 23. P. 8838.
53. Parkatzidis K., Rolland M., Truong N.P., Anastasaki A. // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. № 39. P. 5583.
54. Zhou D., Zhu L.-W., Wu B.-H., Xu Z.K., Wan L.-S. // *Polym. Chem.* 2022. V. 13. № 3. P. 300.
55. Thanneeru S., Ayers K.M., Anuganti M., Zhang L., Kumar C.V., Ung G., He J. // *J. Mater. Chem. C*. 2020. V. 8. № 7. P. 2280.
56. De R., Jung M., Lee H. // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. № 22. P. 5582.
57. Wang C., Li L., Zheng S. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 107. P. 105840.
58. Liu C., Fei Y.-Y., Zhang H.-L., Pan C.-Y., Hong C.-Y. // *Macromolecules*. 2019. V. 52. № 1. P. 176.
59. Wang X., Zhao C., Li Y., Lin Z., Xu H. // *Macromol. Rapid Commun.* 2020. V. 41. № 5. P. 1900540.
60. Harvison M.A., Roth P.J., Davis T.P., Lowe A.B. // *Aust. J. Chem.* 2011. V. 64. № 8. P. 992.
61. Aydogan C., Ciftci M., Yagci Y. // *Macromol. Rapid Commun.* 2019. V. 40. № 14. P. 1900109.
62. Altintas O., Speros J.C., Bates F.S., Hillmyer M.A. // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. № 31. P. 4243.
63. Ding A., Lu G., Guo H., Huang X. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2017. V. 55. № 8. P. 1366.
64. Zoppe J.O., Ataman N.C., Mocny P., Wang J., Moraes J., Klok H.-A. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 3. P. 1105.
65. Slusarczyk K., Flejszar M., Chmielarz P. // *Polymer*. 2021. V. 233. P. 124212.
66. Najafabadi Z.R., Omaña A.A., Rivard E., Soares J.B.P. // *Macromol. Chem. Phys.* 2021. V. 222. № 22. P. 2100189.
67. Enayati M., Abbaspourrad A. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 48. P. 7457.
68. Wang Z., Yan J., Liu T., Wei Q., Li S., Olszewski M., Wu J., Sobieski J., Fantin M., Bockstaller M.R., Matyjaszewski K. // *ACS Macro Lett.* 2019. V. 8. № 7. P. 859.
69. Ma A., Zhang J., Wang N., Bai L., Chen H., Wang W., Yang H., Yang L., Niu Y., Wei D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 51. P. 17417.
70. Uttley O.F., Brummitt L.A., Worrall S.D., Edmondson S. // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. № 23. P. 3831.

71. *Sato T., Dunderdale G.J., Hozumi A.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. V. 3. № 3. P. 1395.
72. *Yan W., Fantin M., Spencer N.D., Matyjaszewski K., Benetti E.M.* // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. № 7. P. 865.
73. *Zhang T., Benetti E.M., Jordan R.* // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. № 2. P. 145.
74. *Che Y., Zhang T., Du Y., Amin I., Marschelke C., Jordan R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 50. P. 16380.
75. *Fantin M., Ramakrishna S.N., Yan J., Yan W., Divandari M., Spencer N.D., Matyjaszewski K., Benetti E.M.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 17. P. 6825.
76. *Dehghani E.S., Du Y., Zhang T., Ramakrishna S.N., Spencer N.D., Jordan R., Benetti E.M.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 6. P. 2436.
77. *Zhang T., Du Y., Müller F., Amin I., Jordan R.* // Polym. Chem. 2015. V. 6. № 14. P. 2726.
78. *Albers R.F., Yan W., Romio M., Leite E.R., Spencer N.D., Matyjaszewski K., Benetti E.M.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. № 44. P. 7009.
79. *Layadi A., Kessel B., Yan W., Romio M., Spencer N.D., Zenobi-Wong M., Matyjaszewski K., Benetti E.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 6. P. 3158.
80. *Ohno K., Zhao C., Nishina Y.* // Langmuir. 2019. V. 35. № 33. P. 10900.
81. *Bryuzgin E.V., Klimov V.V., Zaytsev S.D., Nikolitchev D.E., Navrotskii A.V., Novakov I.A.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2014. V. 63. № 7. P. 1610.
82. *Hosseiny S.S., van Rijn P.* // Polymers. 2013. V. 5. № 4. P. 1229.
83. *Sun Y., Du H., Deng Y., Lan Y., Feng C.* // J. Solid State Electrochem. 2016. V. 20. № 1. P. 105.
84. *Ran J., Wu L., Zhang Z., Xu T.* // Progr. Polym. Sci. 2014. V. 39. № 1. P. 124.
85. *Sánchez-Alvarado A.B., Iturbe-Ek J., Mamidi N., Sustaita A.O.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. V. 3. № 11. P. 5339.
86. *Messina M.S., Messina K.M.M., Bhattacharya A., Montgomery H.R., Maynard H.D.* // Progr. Polym. Sci. 2020. V. 100. P. 101186.
87. *Kovaliov M., Cheng C., Cheng B., Averick S.* // Polym. Chem. 2018. V. 9. № 37. P. 4651.
88. *Carmali S., Murata H., Amemiya E., Matyjaszewski K., Russell A.J.* // ACS Biomater. Sci. Eng. 2017. V. 3. № 9. P. 2086.
89. *Jiang L., Bonde J.S., Ye L.* // Macromol. Chem. Phys. 2018. V. 219. № 7. P. 1700597.
90. *Cohen-Karni D., Kovaliov M., Ramelot T., Konkolewicz D., Graner S., Averick S.* // Polym. Chem. 2017. V. 8. № 27. P. 3992.
91. *Mansfield K.M., Maynard H.D.* // ACS Macro Lett. 2018. V. 7. № 3. P. 324.
92. *Wang J.T., Hong Y., Ji X., Zhang M., Liu L., Zhao H.* // J. Mater. Chem. B. 2016. V. 4. № 25. P. 4430.
93. *Hu J., Wang G., Zhao W., Liu X., Zhang L., Gao W.* // Biomaterials. 2016. V. 96. P. 84.
94. *Liu Y., Nevanen T.K., Paananen A., Kempe K., Wilson P., Johansson L.S., Joensuu J.J., Linder M.B., Haddleton D.M., Milani R.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 11. № 13. P. 3599.
95. *Campbell A.S., Murata H., Carmali S., Matyjaszewski K., Islam M.F., Russell A.J.* // Biosens. Bioelectron. 2016. V. 86. P. 446.
96. *Seidi F., Salimi H., Shamsabadi A.A., Shabani M.* // Progr. Polym. Sci. 2018. V. 76. P. 1.
97. *Joubert F., Musa O.M., Hodgson D.R.W., Cameron N.R.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 20. P. 7217.
98. *Yang J., Li J.* // Carbohydr. Polym. 2018. V. 181. P. 264.
99. *Bryuzgin E.V., Klimov V.V., Bologova E.I., Navrotskii A.V., Novakov I.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017. V. 53. № 2. P. 248.
100. *Bhattacharjee M., Pramanik N.B., Singha N.K., Hanoi D.J.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. № 42. P. 6718.
101. *Tahlawy K.E., Hudson S.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 4. P. 901.
102. *Huang L., Yuan S., Lv L., Tan G., Liang B., Pehkonen S.O.* // J. Coll. Int. Sci. 2013. V. 405. P. 171.
103. *Dryabina S.S., Fotina K.M., Shulevich Y.V., Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Navrotskii A.V., Novakov I.A.* // Polym. Bull. 2020. V. 77. № 3. P. 1541.
104. *Tokura Y., Jiang Y., Welle A., Stenzel M.H., Krzemien K.M., Michaelis J., Berger R., Barner-Kowollik C., Wu Y., Weil T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 19. P. 5692.
105. *Pan X., Lathwal S., Mack S., Yan J., Das S.R., Matyjaszewski K.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2017. V. 56. № 10. P. 2740.
106. *Sun Y., Lathwal S., Wang Y., Fu L., Olszewski M., Fantin M., Enciso A.E., Szczepaniak G., Das S., Matyjaszewski K.* // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. № 5. P. 603.
107. *de Ávila Gonçalves S., Vieira R.P.* // React. Funct. Polym. 2020. V. 147. P. 104453.
108. *Hu Q., Gan S., Bao Y., Zhang Y., Hana D., Niu L.* // J. Mater. Chem. B. 2020. V. 8. № 16. P. 3327.
109. *Hu Q., Wang Q., Jiang C., Zhang J., Kong J., Zhang X.* // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 110. P. 52.
110. *Liu Q., Ma K., Wen D., Wang Q., Sun H., Liu Q., Kong J.* // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 823. P. 20.
111. *Sun Y., Du H., Lan Y., Wang W., Liang Y., Feng C., Yang M.* // Biosens. Bioelectron. 2016. V. 77. P. 894.